



Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Departamento de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

## Aplicação da teoria dos máximos na caracterização de nanopartículas por espalhamento de luz

Tony Márcio Pereira da Silva

Dissertação de Mestrado  
Recife-PE  
Dezembro de 2024

Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Departamento de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Tony Márcio Pereira da Silva

**Aplicação da teoria dos máximos na caracterização de  
nanopartículas por espalhamento de luz**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Ferraz de Moura Nunes Filho

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa

Dissertação de Mestrado

Recife-PE

Dezembro de 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Bibliotecário(a): Suely Manzi – CRB-4 809

S586a Silva, Tony Márcio Pereira da.  
Aplicação da teoria dos máximos na  
caracterização de nanopartículas por espalhamento  
de luz / Tony Márcio Pereira da Silva. - Recife,  
2024.  
103 f.; il.

Orientador(a): José Ferraz de Moura Nunes Filho.  
Co-orientador(a): Anderson Luiz da Rocha e  
Barbosa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal  
Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação  
em Física Aplicada, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências e apêndice(s).

1. Nanopartículas. 2. Luz - Espalhamento . 3.  
Partículas (Física, química, etc.) . 4. Espalhamento  
(Física) 5. Princípios de máximo (Matemática). I.  
Nunes Filho, José Ferraz de Moura, orient. II.  
Barbosa, Anderson Luiz da Rocha e, coorient. III.  
Título

CDD 621

Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Departamento de Física  
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Tony Márcio Pereira da Silva

## Aplicação da teoria dos máximos na caracterização de nanopartículas por espalhamento de luz

Dissertação de mestrado julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física Aplicada e aprovada por unanimidade em 20 de dezembro de 2024 pela comissão examinadora.

### Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. José Ferraz de Moura Nunes Filho  
Orientador - DF/UFRPE

---

Prof. Dr. Renato Barbosa da Silva  
Examinador Externo - Escola Politécnica de Pernambuco

---

Profa. Dra. Adriana Fontes  
Examinadora Externa - DBR/UFPE

*Aos meus pais, Antônio Misael e Maria Betânia.*

# Agradecimentos

A conclusão desta dissertação foi uma jornada repleta de desafios, aprendizados e, acima de tudo, marcada pelo apoio e incentivo de pessoas especiais, sem as quais este trabalho não seria possível.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me conceder saúde, força e perseverança para superar os obstáculos ao longo deste caminho.

Aos meus pais, Antônio Misael e Maria Betânia, minha eterna gratidão pela educação, amor incondicional e apoio constante. Vocês sempre foram, e continuarão sendo, o alicerce de todas as minhas conquistas.

Ao meu orientador, Professor José Ferraz, expressei meu mais sincero reconhecimento pela paciência, dedicação e pelas valiosas orientações ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sua expertise e apoio constante foram fundamentais não apenas para o progresso desta pesquisa, mas também para o meu crescimento acadêmico e pessoal. A sua postura exemplar como professor e pesquisador continuará sendo uma fonte constante de inspiração na minha busca pela excelência no campo acadêmico. Agradeço profundamente por cada conselho, por cada desafio proposto e por acreditar no meu potencial.

Ao professor Anderson Barbosa, registro minha gratidão pela orientação e comprometimento ao longo desta pesquisa. Suas contribuições em momentos cruciais foram indispensáveis para a construção deste trabalho e para superar as dificuldades que surgiram.

Aos colegas do laboratório, minha sincera gratidão pelas trocas de ideias, parcerias nos experimentos e por tornarem a rotina de pesquisa mais leve e estimulante.

Em especial, agradeço à colega de laboratório e pós-doutoranda Ammis Sanches, por toda a ajuda e dedicação em momentos decisivos deste trabalho. Sua determinação e comprometimento frente aos desafios, além de sua generosidade em compartilhar conhecimento, fizeram toda a diferença nesta jornada. Sua presença certamente tornou as longas horas de coleta de dados mais leves e produtivas, e sua parceria foi um exemplo que sempre levarei comigo.

Aos colegas que tive o privilégio de conhecer e trabalhar durante o projeto desenvolvido entre a universidade e o Tribunal de Contas de Pernambuco, meu sincero agradecimento. Foi nesse ambiente que dei meus primeiros passos na programação, uma habilidade que se tornou essencial ao longo de toda a pesquisa. Agradeço imensamente pela oportunidade de aprendizado e pelo esforço dedicado em me ajudar a aprimorar minha capacidade de escrever. Sou

profundamente grato por cada lição compartilhada, por cada colaboração enriquecedora e pelo apoio constante que recebi ao longo desse período.

À minha família, pelo amor incondicional, apoio constante e confiança inabalável. Mesmo à distância, vocês sempre acreditaram em meu potencial, especialmente nos momentos em que eu duvidava de mim mesmo. Sou eternamente grato por tudo o que fizeram e continuam a fazer por mim.

Aos amigos de infância, que, de forma suspeita, parecem conspirar para me fazer parecer mais inteligente do que realmente sou. Obrigado pelo carinho, pelas conversas que trouxeram leveza nos momentos difíceis e por serem uma fonte constante de motivação, direta ou indiretamente.

Em especial, gostaria de expressar meu mais profundo agradecimento ao meu amigo Eduardo Duarte, por sua presença constante em todos os momentos que precisei. Sua generosidade em sempre encontrar tempo, mesmo que breve, para me ouvir, sua alegria em compartilhar minhas conquistas e sua parceria de tantos anos são verdadeiros presentes. Obrigado por ser essa pessoa gentil, companheira e que tantas vezes coloca as necessidades dos outros à frente das suas. Sua amizade é um exemplo de bondade e altruísmo que guardo com muita admiração.

Por fim, deixo meu mais sincero obrigado a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada gesto, por menor que tenha sido, foi essencial para que este momento se tornasse possível.

O sucesso é ir de fracasso em  
fracasso sem perder o entusiasmo.

(WINSTON CHURCHILL)

# Resumo

A nanotecnologia, impulsionada por seu vasto potencial de aplicação, tem sido intensamente explorada nos últimos anos, promovendo o desenvolvimento de soluções inovadoras em diversas áreas do conhecimento. A manipulação de materiais em escala nanométrica permite a criação de materiais nanoestruturados, como as nanopartículas, que já estão integrados a uma ampla gama de produtos e processos industriais, contribuindo para avanços em dispositivos eletrônicos, aditivos alimentares, diagnóstico e tratamento de doenças.

Diante da ampla variedade de aplicações, a caracterização precisa de nanopartículas torna-se indispensável para avaliar parâmetros como tamanho, forma, carga superficial e composição química. No contexto acadêmico e industrial, técnicas baseadas no espalhamento de luz destacam-se por serem as mais convenientemente utilizadas. Entre elas, o Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) tem um papel de destaque por ser uma técnica não invasiva e altamente sensível, capaz de analisar partículas em suspensão de maneira rápida e precisa. Essa técnica mede as flutuações na intensidade da luz espalhada devido ao movimento browniano das partículas e, por meio de uma função de correlação, determina o coeficiente de difusão, que pode ser relacionado tanto com a taxa de decaimento quanto com o tempo de correlação do sistema. Com o auxílio da Equação de Stokes-Einstein, torna-se possível calcular o raio ou o diâmetro médio de nanopartículas em suspensão.

Em sistemas caóticos, como no caso de partículas sujeitas ao movimento browniano, o tempo de correlação possui um papel essencial, pois ele permite quantificar o grau de desordem desses sistemas. Para funções de autocorrelação normalizadas, esse tempo pode ser obtido medindo-se a largura da curva a meia altura. Contudo, estudos recentes propõem uma abordagem alternativa, baseada na densidade média de máximos presentes na série temporal, como método para estimar o tempo de correlação. Essa técnica já demonstrou sucesso em diferentes contextos, mas, até onde se sabe, ainda não foi aplicada em experimentos de DLS, para os quais há um interesse significativo em se medir com precisão o tempo de correlação.

Dessa forma, este trabalho busca explorar a aplicação da técnica de densidade de máximos em experimentos de DLS, com o objetivo de avaliar sua viabilidade como método para caracterização de nanopartículas por espalhamento de luz.

**Palavras-Chave:** Caracterização de nanopartículas, Espalhamento de luz dinâmico, DLS, Equação de Stokes-Einstein, Densidade de máximos, Teoria dos Máximos.

# Abstract

Nanotechnology, driven by its vast application potential, has been intensively explored in recent years, promoting the development of innovative solutions in several areas of knowledge. The manipulation of materials at the nanometric scale allows the creation of nanostructured materials, such as nanoparticles, which are already integrated into a wide range of products and industrial processes, contributing to advances in electronic devices, food additives, and disease diagnosis and treatment.

Given the wide variety of applications, the precise characterization of nanoparticles becomes essential to evaluate parameters such as size, shape, surface charge, and chemical composition. In the academic and industrial context, techniques based on light scattering stand out as the most conveniently used. Among them, Dynamic Light Scattering (DLS) plays a prominent role as a non-invasive and highly sensitive technique, capable of analyzing suspended particles quickly and accurately. This technique measures the fluctuations in the intensity of scattered light due to the Brownian motion of particles and, by means of a correlation function, determines the diffusion coefficient, which can be related to both the decay rate and the correlation time of the system. With the help of the Stokes-Einstein Equation, it becomes possible to calculate the average radius or diameter of nanoparticles in suspension.

In chaotic systems, such as particles subject to Brownian motion, the correlation time plays an essential role, as it allows the degree of disorder of these systems to be quantified. For normalized autocorrelation functions, this time can be obtained by measuring the width of the curve at half height. However, recent studies propose an alternative approach, based on the average density of maxima present in the time series, as a method for estimating the correlation time. This technique has already demonstrated success in different contexts, but, to the best of our knowledge, it has not yet been applied in DLS experiments, for which there is significant interest in accurately measuring the correlation time.

Thus, this work seeks to explore the application of the maximum density technique in DLS experiments, with the aim of evaluating its viability as a method for characterizing nanoparticles by light scattering.

**Keywords:** Nanoparticle characterization, Dynamic light scattering, DLS, Stokes-Einstein equation, Maximum density, Maximum Theory.

# Lista de Figuras

	Página
2.1 Esquema ilustrativo de uma flutuação de sinal, onde $n\Delta t = \tau$ , $T = N\Delta t$ e $I_n$ corresponde a intensidade média no instante $t + n\Delta t$ . . . . .	37
2.2 Esquema ilustrativo da geometria envolvida no fenômeno de espalhamento de luz.	39
2.3 Esquema ilustrativo de um arranjo experimental básico de um experimento de DLS. . . . .	40
2.4 Ilustração da camada hidrodinâmica composta de íons derivados do contato da partícula com o solvente. Aqui, foi considerado que a partícula possui carga negativa. . . . .	41
2.5 A curva à esquerda descreve a evolução de $x(t)$ ao longo do tempo, enquanto que a curva à direita exibe a função de correlação correspondente. . . . .	42
3.1 Detector de potência óptica PM100D da Thorlabs utilizado nas etapas iniciais desta pesquisa. Esse dispositivo é equipado com um sensor do tipo fotodiodo e conta com um software especializado para computadores, que permite tanto o controle do equipamento quanto o armazenamento dos dados medidos. . . . .	53
3.2 À esquerda, temos uma ilustração dos sensores do tipo fotodiodo utilizados nas etapas iniciais desta pesquisa. Em nosso caso, esses sensores faziam parte de uma montagem customizada que permite sua conexão em osciloscópios. À direita, está o osciloscópio Signumtechs SDS1102 com resolução de 100 MHz e capacidade de amostragem de 1 GSa/s. . . . .	54
3.3 Osciloscópio DSO3202A da Agilent Technologies, utilizado como alternativa ao modelo anterior da Signumtechs. Esse osciloscópio possuía uma capacidade de amostragem semelhante ao anterior (1 GSa/s), mas, com uma resolução maior de 200 MHz. . . . .	54
3.4 Equipamentos ópticos utilizados na composição final do nosso experimento de DLS. No canto superior esquerdo, está o fotodetector APD110A da Thorlabs. À direita do fotodetector, encontra-se o osciloscópio MSO2024B da Tektronix com resolução de 200 MHz e capacidade de amostragem de 1 GSa/s. No centro, logo abaixo desses itens, está o laser He-Ne da Melles Griot com comprimento de onda de 632 nm e potência de 1,6 mW. . . . .	55

3.5	Equipamentos e materiais utilizados durante a preparação e manuseio das amostras, com exceção apenas do transferidor que foi utilizado para medir o ângulo do sensor em relação ao feixe do laser. . . . .	56
3.6	Esquema ilustrativo das configurações experimentais testadas. Na primeira configuração (Figura a), foi utilizada uma lente convergente com distância focal de 5 cm, posicionando-se o fotodetector a um ângulo de 90° em relação ao feixe incidente. Na segunda configuração (Figura b), manteve-se o ângulo do sensor, porém adicionou-se uma segunda lente, idêntica à primeira, para focalizar a luz espalhada no fotodetector. Na terceira configuração (Figura c), utilizou-se apenas a primeira lente para focalizar o feixe na amostra, enquanto o fotodetector foi posicionado a 20° em relação ao feixe incidente, com o objetivo de melhorar a intensidade do sinal de espalhamento. Por fim, na quarta e última configuração (Figura d), a lente convergente foi removida, permitindo o aumento do diâmetro do laser e, conseqüentemente, a interação com um maior número de partículas por volume para aumentarmos as chances de mais luz espalhada chegar até o fotodetector. . . . .	57
3.7	Imagens reais da configuração final do experimento de DLS, composta por um laser He-Ne, um fotodetector APD conectado a um osciloscópio, e uma cubeta de vidro para conter as nanopartículas de sílica. . . . .	58
4.1	Gráfico de autocorrelação de um sinal de ruído. O rápido decaimento inicial da curva indica a ausência de correlação no sinal captado, um comportamento típico de um sinal de ruído. O eixo horizontal, denominado Lag, representa o deslocamento entre os pontos da série, enquanto o eixo vertical exibe a correlação entre esses pontos em diferentes momentos. . . . .	65
4.2	Gráfico de autocorrelação gerado a partir de um sinal de espalhamento de luz proveniente de uma amostra de sílica, onde o decaimento inicial abrupto da curva indica a forte presença de ruído nos dados. O sinal para gerar essa curva foi coletado com o fotodetector APD110A da Thorlabs. . . . .	66
4.3	Gráfico de autocorrelação gerado a partir de um sinal filtrado pelo osciloscópio Tektronix MSO2024B. Aqui, observa-se uma redução significativa no rápido decaimento inicial da curva, indicando que o filtro do osciloscópio foi capaz reduzir de forma eficaz a presença de ruído nos dados. . . . .	66
4.4	Recorte de um sinal de espalhamento coletado com o fotodetector APD110A da Thorlabs e previamente filtrado pelo osciloscópio Tektronix MSO2024B. Aqui, pode-se observar a ação do filtro passa-baixa no sinal captado, conforme ele suaviza as frequências mais altas ao longo do conjunto de dados. . . . .	67
4.5	Curvas de autocorrelação do sinal de espalhamento antes e após a aplicação do filtro passa-baixa. A curva em azul representa a autocorrelação dos dados originais, sem a filtragem, enquanto a curva em laranja corresponde aos dados após a aplicação do filtro. . . . .	67

4.6	Curvas de autocorrelação de uma amostra de sílica diluída em diferentes volumes de etanol. A curva vermelha corresponde a uma diluição de 1 mL de sílica em 60 mL de etanol, enquanto a curva preta representa uma diluição em 70 mL de etanol. Em destaque, o intervalo inicial das curvas mostra que a curva em vermelho, com menor volume de etanol, tem um decaimento abrupto menos prolongado, indicando uma redução de ruído. . . . .	68
4.7	Gráficos do sinal de espalhamento das três amostras de sílica. Nota-se que a intensidade do sinal aumenta com o tamanho das partículas, sendo maior na amostra 3, seguida pelas amostras 2 e 1. . . . .	69
4.8	Curvas de autocorrelação e correlação cruzada de uma das medidas de A1, M08. As curvas de autocorrelação, mostradas em azul e laranja, representam os dados antes e depois da filtragem, respectivamente. A curva verde tracejada indica a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados. Em destaque, temos o valor inicial da correlação cruzada, que corresponde a 0,956. Esse valor, indica o grau de semelhança entre os dois conjuntos de dados. . . . .	71
4.9	O gráfico (a) mostra a densidade de máximos em função do tempo para a medida M08 da amostra A1. Para essa mesma medida, o gráfico (b) exhibe os diâmetros $d_h$ ao longo do tempo, calculados a partir dos diferentes valores de $\langle\rho\rangle$ . Os valores médios destacados nas legendas foram calculados no intervalo entre 200 e 400 segundos, que corresponde ao período de menor variação. . . . .	72
4.10	Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A1, calculados a partir dos diversos valores de $\langle\rho\rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s). . . . .	73
4.11	Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A2, calculados a partir dos diversos valores de $\langle\rho\rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s). . . . .	75
4.12	Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A3, calculados a partir dos diversos valores de $\langle\rho\rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s). . . . .	75
4.13	Diâmetros estimados ao longo do tempo para diversas medidas e concentrações de cada amostra, utilizando diferentes relações para $\tau_c$ . As figuras à esquerda apresentam os resultados obtidos com a equação 2.77, enquanto as figuras à direita mostram os resultados estimados com a equação 2.79. Na legenda de cada gráfico, além das relações utilizadas para calcular o tempo de correlação, estão especificadas as concentrações empregadas e a amostra correspondente. . .	80
4.14	Sinal de espalhamento de uma amostra de sílica, capturado durante a ocorrência de oscilações na intensidade, provocadas por variações de potência do laser He-Ne.	83
4.15	Sinal de espalhamento de uma amostra de sílica, registrado durante a queda de intensidade, causada pela agitação excessiva das partículas logo após serem adicionadas à cubeta. . . . .	84

4.16 Curvas de autocorrelação calculadas a partir de um sinal com oscilações de intensidade. A curva azul representa a autocorrelação dos dados antes da aplicação do filtro passa-baixa, enquanto a curva laranja mostra a autocorrelação após a aplicação do filtro. O elevado valor de autocorrelação e o distanciamento entre as curvas são característicos de sinais que apresentam oscilações ou decaimento contínuo da intensidade. . . . . 84

# Lista de Tabelas

## Página

- 3.1 Diâmetros estimados através das técnicas de DLS e TEM. A segunda coluna mostra a quantidade de amônia utilizada na síntese de cada amostra. Nas colunas três e quatro, são apresentados os diâmetros estimados para cada amostra via DLS e TEM, respectivamente. Apenas a primeira amostra (A1) teve o diâmetro calculado por ambas as técnicas, enquanto o diâmetro da terceira amostra (A3) foi estimado com base apenas no volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  usado em sua síntese. A última coluna apresenta uma estimativa aproximada do número de partículas por volume em cada amostra. . . . . 52
- 3.2 Concentrações testadas para cada amostra, com destaque (\*) para aquelas que apresentaram os menores níveis de ruído nos dados. Na coluna de concentrações, os valores à esquerda correspondem ao volume de sílica, e os à direita indicam o volume de etanol utilizado na mistura (Sílica:Etanol). . . . . 59
- 4.1 Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A1, calculados a partir da densidade média de máximos. No início da tabela, estão indicadas a concentração utilizada e a frequência de corte aplicada no filtro passa-baixa. Em destaque ao final, temos o valor médio da correlação cruzada, juntamente com a média e o desvio padrão dos diâmetros. Por se tratar de um valor muito pequeno, variando apenas na terceira casa decimal, optamos por omitir o desvio padrão do valor médio da correlação cruzada. . . . . 71
- 4.2 Diâmetros e valores de correlação cruzada estimados para cada medida de A2, calculados a partir da densidade média de máximos. Por ser muito pequeno, o desvio padrão da correlação cruzada foi omitido. . . . . 74
- 4.3 Diâmetros e valores de correlação cruzada estimados para cada medida de A3, calculados a partir da densidade média de máximos. Por ser muito pequeno, o desvio padrão da correlação cruzada foi omitido. . . . . 74

4.4	Diâmetros estimados para diferentes concentrações de cada amostra. As frequências de corte aplicadas no filtro passa-baixa foram as mesmas previamente definidas para as concentrações que apresentaram os menores níveis de ruído. Conforme consta na primeira coluna de cada tabela, foram avaliadas três concentrações distintas para cada amostra, incluindo aquelas com os menores níveis de ruído. Ao final de cada tabela, são apresentados os valores médios dos diâmetros estimados para as respectivas concentrações. . . . .	77
4.5	Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A1, calculados a partir da densidade média de máximos. No início da tabela, estão indicadas a concentração utilizada (1:60 mL), a frequência de corte aplicada no filtro passa-baixa e as relações utilizadas para se obter o tempo de correlação, $\tau_c$ . Ao final, para cada equação, temos o valor médio da correlação cruzada, juntamente com a média e o desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal. . . . .	78
4.6	Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A2, calculados a partir da densidade média de máximos. A tabela apresenta a concentração utilizada (1:80 mL), a frequência de corte do filtro passa-baixa e as relações para o cálculo do tempo de correlação, $\tau_c$ . Ao final, são exibidos o valor médio da correlação cruzada e a média e desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal. . . . .	79
4.7	Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A3, calculados a partir da densidade média de máximos. A tabela apresenta a concentração utilizada (1:100 mL), a frequência de corte do filtro passa-baixa e as relações para o cálculo do tempo de correlação, $\tau_c$ . Ao final, são exibidos o valor médio da correlação cruzada e a média e desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal. . . . .	79
4.8	Diâmetros estimados para diferentes concentrações de cada amostra utilizando relações distintas para $\tau_c$ . As tabelas à esquerda apresentam os resultados obtidos com a equação 2.77, enquanto as tabelas à direita mostram os resultados estimados com a equação 2.79. As frequências de corte aplicadas no filtro passa-baixa foram as mesmas previamente definidas para as concentrações de menor ruído. . . . .	81

5.1 Comparação entre as técnicas convencionais e o método proposto neste trabalho. A tabela apresenta os valores médios estimados pelas diferentes técnicas de caracterização, juntamente com os resultados obtidos a partir das distintas relações utilizadas para determinar o tempo de correlação,  $\tau_c$ . Aqui, para as estimativas utilizando a densidade média de máximos foram consideradas as concentrações de menor ruído: 1:60 mL para a amostra A1, 1:80 mL para A2 e 1:100 mL para a amostra A3. . . . . 88

5.2 Diâmetros estimados com diferentes concentrações da mesma amostra. Os valores obtidos com as diferentes relações para  $\tau_c$ , correspondem a uma média calculada a partir dos diâmetros estimados entre as diferentes concentrações. . . 88

# Lista de Abreviaturas

<b>CETENE</b>	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
<b>DLS</b>	Espalhamento de Luz Dinâmico ( <i>Dynamic Light Scattering</i> )
<b>He-Ne</b>	Hélio-Neônio
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de Amônio
<b>PCS</b>	Espectroscopia de Correlação de Fótons ( <i>Photon Correlation Spectroscopy</i> )
<b>SLS</b>	Espalhamento de Luz Estático ( <i>Static Light Scattering</i> )
<b>TEM</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato

# Sumário

	Página
<b>1 Introdução</b>	<b>19</b>
<b>2 Fundamentação</b>	<b>22</b>
2.1 Introdução . . . . .	22
2.2 Movimento Browniano e a Equação de Stokes-Einstein . . . . .	22
2.2.1 Equação de Difusão: O Tratamento de Einstein . . . . .	23
2.2.2 Forças Flutuantes: O Tratamento de Langevin . . . . .	30
2.3 Espalhamento de Luz e a Caracterização de Nanopartículas . . . . .	33
2.3.1 Tipos de Espalhamento . . . . .	34
2.3.2 Técnica de DLS: Princípios Básicos . . . . .	35
2.3.3 Arranjo Experimental de um DLS . . . . .	39
2.3.4 Aplicações Práticas e Limitações da Técnica . . . . .	40
2.4 Teoria dos Máximos . . . . .	41
2.4.1 Princípios Básicos . . . . .	41
2.4.2 Variações da Técnica . . . . .	43
2.5 Aplicação da Teoria dos Máximos em um Experimento de DLS . . . . .	46
2.5.1 Obtendo uma Nova Relação para $\tau_c$ em Função de $\langle \rho \rangle$ . . . . .	46
2.5.2 DLS e a Densidade de Máximos . . . . .	48
<b>3 Metodologia</b>	<b>50</b>
3.1 Introdução . . . . .	50
3.2 Processo de Sintetização e Caracterização Prévia das Amostras . . . . .	50
3.2.1 Síntese das Amostras de Sílica . . . . .	51
3.2.2 Caracterização Prévia das Amostras . . . . .	51
3.3 Equipamentos e Materiais Utilizados . . . . .	53
3.4 Arranjos Experimentais . . . . .	56
3.5 Procedimentos Experimentais . . . . .	58
3.5.1 Preparação das Amostras e Estabilização do Laser . . . . .	58
3.5.2 Coleta de Dados . . . . .	60
3.6 Tratamento e Análise dos Dados . . . . .	61
<b>4 Resultados</b>	<b>64</b>
4.1 Introdução . . . . .	64

4.2	Tratamento de Ruído . . . . .	64
4.3	Resultados Obtidos Utilizando a Equação 2.90 . . . . .	69
4.3.1	Calibração do Filtro passa-baixa Utilizando a Amostra A1 . . . . .	70
4.3.2	Estimativa do Diâmetro Médio das Amostras A2 e A3 . . . . .	73
4.3.3	Utilizando o Mesmo Filtro em Diferentes Concentrações . . . . .	76
4.4	Resultados Obtidos Utilizando as Equações 2.77 e 2.79 . . . . .	77
4.5	Considerações Finais . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>86</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>90</b>
	<b>Apêndice A <i>Script</i> I – Filtragem dos Dados</b>	<b>95</b>
	<b>Apêndice B <i>Script</i> II – Autocorrelação e Correlação Cruzada</b>	<b>98</b>
	<b>Apêndice C <i>Script</i> III – Densidade de Máximos e Diâmetro das Amostras</b>	<b>100</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A nanotecnologia é um campo da ciência que vem sendo explorado intensivamente nas últimas décadas, ganhando grande receptividade em diversos segmentos industriais e científicos devido ao seu vasto potencial de aplicação [1]. A possibilidade de manipular materiais em escala nanométrica tem impulsionado inovações em áreas como saúde, ciências naturais e engenharia. Em particular, as nanopartículas têm atraído grande interesse por suas aplicações promissoras na medicina, eletrônica, indústria farmacêutica e, notadamente, na fotônica [2]. Já integradas a uma ampla variedade de produtos e processos industriais, as nanopartículas contribuem para avanços em dispositivos eletrônicos, aditivos alimentares, produtos antibacterianos e engenharia de tecidos, destacando-se como soluções versáteis e inovadoras.

Na fabricação de embalagens, as nanopartículas ajudam a prolongar a vida útil dos produtos, enquanto em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, elas são utilizadas para melhorar a textura, a durabilidade e as propriedades antimicrobianas desses materiais [3,4]. Na medicina, as nanopartículas têm se mostrado promissoras no diagnóstico e tratamento de doenças, sendo aplicadas em exames de imagem, como ressonância magnética e tomografia, e em estratégias de liberação controlada de fármacos, permitindo aumentar a eficácia e reduzir os efeitos colaterais dos tratamentos [5,6]. Na fotônica, nanopartículas metálicas, como as de ouro e prata, são comumente utilizadas para aprimorar técnicas de sensoriamento óptico, enquanto na geração fotovoltaica, nanopartículas como pontos quânticos podem ser integradas em células solares para aumentar sua eficiência em relação a materiais convencionais [7–9].

Diante de tantas aplicações, a caracterização precisa de nanopartículas se torna essencial, e, para isso, diferentes técnicas são empregadas para avaliar parâmetros como tamanho, forma, carga superficial e composição química. A escolha da técnica adequada depende das propriedades específicas da nanopartícula em estudo, das informações desejadas e das limitações de cada método. Tanto no âmbito acadêmico quanto industrial, técnicas que envolvem o espalhamento de luz se destacam por serem as mais convenientemente utilizadas para a caracterização precisa de materiais em escala nanométrica. Entre as técnicas mais empregadas, estão o Espalhamento de Luz Estático (*Static Light Scattering*, SLS) e o Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering*, DLS) [10], ambas com propósitos e abordagens distintas. A técnica SLS mede a intensidade da luz espalhada em diferentes ângulos em relação à luz inci-

dente, permitindo obter informações sobre o peso molecular das partículas e seu raio de giração. Por outro lado, a abordagem DLS, que é o foco deste trabalho, analisa a variação temporal da intensidade da luz espalhada causada pelo movimento browniano das partículas, medindo a intensidade em um ângulo fixo. A análise da dependência temporal das flutuações de intensidade, por meio de uma função de correlação, fornece o coeficiente de difusão das partículas em suspensão. Com isso, o raio ou diâmetro médio dessas partículas pode ser calculado através da Equação de Stokes-Einstein, que possui um papel central na caracterização de nanopartículas via DLS.

O coeficiente de difusão mede a velocidade com que partículas suspensas se movem em um fluido e pode ser relacionado à taxa de decaimento ou ao tempo de correlação das flutuações de intensidade da luz espalhada [11, 12]. Em sistemas caóticos, como no caso de partículas em suspensão, o tempo de correlação torna-se um parâmetro essencial, pois permite quantificar o grau de desordem do sistema [13]. Quando o movimento das partículas em um sistema é imprevisível, o tempo de correlação tende a ser mais curto, indicando uma rápida perda de correlação temporal. Em contrapartida, em sistemas onde as partículas se movem de forma mais ordenada e previsível, o tempo de correlação é maior, refletindo uma correlação mais duradoura ao longo do tempo.

Para o caso de partículas sujeitas ao movimento browniano, o tempo de correlação também varia de acordo com o diâmetro médio das partículas: partículas maiores tendem a apresentar tempos de correlação mais longos, enquanto partículas menores exibem tempos de correlação mais curtos [10, 12]. Isso se deve à velocidade de deslocamento das partículas no fluido, onde partículas menores costumam se mover mais rapidamente e apresentar um comportamento mais desordenado se comparadas a partículas maiores, pois são mais afetadas pelos impactos das moléculas do fluido. Além disso, fatores como o grau de viscosidade e a temperatura do fluido também podem afetar a velocidade de deslocamento das partículas [14].

Quando a função de correlação é normalizada, isto é, com valor inicial igual a um, o tempo de correlação pode ser obtido medindo-se a largura da curva de autocorrelação a meia altura. Entretanto, em um estudo que analisa sistemas caóticos no contexto da biodiversidade, abordando a evolução temporal caótica de espécies ao longo de gerações [15], os autores propõem uma técnica que relaciona a densidade média de máximos com o tempo de correlação. Essa abordagem, foi inicialmente desenvolvida para a análise estatística de reações nucleares [16] e, posteriormente, expandida para o estudo de flutuações de condutância [17, 18]. Nesses estudos, os autores demonstram que, a partir da função de correlação característica do sistema, é possível definir relações específicas para o tempo de correlação em função apenas da densidade média de máximos presente na série temporal caótica. Essa adaptabilidade confere à técnica uma flexibilidade que a torna aplicável a uma variedade de fenômenos caóticos em sistemas dinâmicos. No entanto, até onde sabemos, essa técnica ainda não foi testada em experimentos de DLS, para os quais há um interesse significativo em se medir com precisão o tempo de correlação ou a taxa de decaimento do sistema. Diante disso, este trabalho se propõe

a aplicar a técnica de densidade de máximos no contexto de experimentos de DLS, oferecendo assim, uma nova abordagem para a caracterização de nanopartículas por espalhamento de luz.

Para a realização deste trabalho, um experimento de DLS foi construído do zero utilizando equipamentos disponíveis no próprio laboratório de óptica da universidade. Como centro espalhador, foram utilizadas três amostras de nanopartículas de sílica com tamanhos distintos. Considerando que estamos propondo uma nova abordagem para a caracterização de nanopartículas, e visando a comparação de resultados, optamos por realizar a caracterização prévia dessas amostras utilizando técnicas já estabelecidas no mercado, como o DLS convencional e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), que, assim como o DLS, também é capaz de fornecer ótimas estimativas para o diâmetro médio de nanopartículas [19]. Vale ressaltar que apenas as duas primeiras amostras foram submetidas ao processo de caracterização prévia. A terceira amostra, embora não tenha sido caracterizada previamente, pôde ter suas dimensões estimadas com base apenas no volume de certos componentes utilizados em sua síntese.

No próximo capítulo, apresentamos a fundamentação teórica do trabalho, abordando inicialmente temas como o movimento browniano e a Equação de Stokes-Einstein, para a qual oferecemos uma dedução simplificada com base nos estudos de Einstein e Langevin. Em seguida, discutimos alguns tipos de espalhamento de luz e como esse fenômeno pode ser utilizado como ferramenta para a caracterização de nanopartículas, com ênfase na técnica de DLS, abordando seus princípios básicos, o arranjo experimental típico, além de suas principais aplicações e limitações. Posteriormente, introduzimos a técnica de densidade de máximos, destacando seus princípios fundamentais e algumas de suas variações desenvolvidas até o momento. Finalizamos o capítulo explorando a aplicação dessa teoria em experimentos de DLS, onde além de fornecer a dedução de uma nova relação para o tempo de correlação em função da densidade média de máximos, voltada especificamente para aplicações em DLS, também demonstramos brevemente como a densidade de máximos pode ser utilizada para se determinar o diâmetro médio de nanopartículas em suspensão.

No capítulo 3, que trata da metodologia, descrevemos inicialmente o processo de síntese e caracterização prévia das amostras. Em seguida, discutimos sobre os equipamentos e materiais utilizados, os arranjos experimentais testados e os procedimentos adotados, detalhando a preparação das amostras e o processo de coleta, tratamento e análise dos dados. No capítulo 4, são apresentados os resultados, onde primeiro, descrevemos em detalhes todo o processo de tratamento de ruído necessário para a obtenção de dados confiáveis. As estimativas do diâmetro médio das nanopartículas de sílica, foram organizadas em duas seções: a primeira apresenta os resultados obtidos com a relação desenvolvida neste trabalho, e a segunda, com base em algumas das relações disponíveis na literatura. Também incluímos uma seção de considerações finais, onde discutimos aspectos importantes observados ao longo da pesquisa, como fatores de risco à metodologia e possíveis medidas de precaução. Por fim, no capítulo 5, expomos nossas conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Fundamentação

### 2.1 Introdução

Este capítulo destina-se a apresentar sucintamente alguns dos principais conceitos e métodos utilizados na caracterização de nanopartículas por espalhamento de luz, com foco especial na técnica de DLS. Iniciaremos com uma discussão sobre o movimento browniano e a Equação de Stokes-Einstein, explorando tanto o tratamento de difusão proposto por Einstein quanto as forças flutuantes no contexto do tratamento de Langevin. Seguindo essa fundamentação teórica, abordaremos os princípios básicos da técnica de DLS, incluindo o arranjo experimental típico de um sistema de DLS e suas aplicações práticas, bem como as limitações inerentes à técnica. Em seguida, apresentaremos o método de análise da densidade de máximos, que nesta dissertação será referido como teoria dos máximos. Esse método fornecerá uma base teórica que será aplicada na última seção deste capítulo. Nessa seção, demonstraremos como a teoria dos máximos pode ser utilizada em um experimento de DLS. Ao fim deste capítulo, destacaremos como esses conceitos e técnicas se inter-relacionam, proporcionando assim uma nova abordagem para a caracterização de nanopartículas.

### 2.2 Movimento Browniano e a Equação de Stokes-Einstein

Inicialmente observado em 1828 pelo botânico inglês Robert Brown, o movimento irregular de pequenas partículas imersas em uma solução passou a chamar a atenção de diversos estudiosos [20]. Nos anos que se seguiram, foram realizadas inúmeras tentativas de desvendar a natureza de tal movimento, o qual posteriormente passaria a ser chamado de movimento browniano. Experimentos conduzidos em laboratórios mostraram que o movimento das partículas ficava cada vez mais intenso à medida que a viscosidade do meio diminuía, ou quando se reduzia o tamanho das partículas em suspensão, e também quando se elevava a temperatura da solução na qual as partículas estavam imersas [14]. Além disso, observou-se que o movimento das partículas nunca cessava. Foram levantadas várias hipóteses sobre as causas de tal comportamento. No entanto, foi somente a partir de 1860 que os pesquisadores começaram a considerar as colisões entre as moléculas do fluido como causa do movimento browniano [14].

Ainda assim, esse fenômeno permaneceu um mistério até 1905, quando Albert Einstein apresentou uma explicação detalhada acerca do movimento browniano em seu artigo publicado nesse mesmo ano [21]. A explicação do movimento browniano de Einstein é considerada como uma das maiores contribuições no campo da física. Após a publicação do seu trabalho, houveram importantes contribuições como a apresentada por Paul Langevin, onde ele abordava o movimento browniano considerando a existência de forças flutuantes atuantes no movimento errático das partículas em suspensão [22]. Diante desse contexto, as seções a seguir serão dedicadas a apresentar em detalhes, tanto a abordagem adotada por Einstein, quanto a apresentada por Langevin para o movimento browniano. As duas abordagens serão utilizadas para a concepção da Equação de Stokes-Einstein, útil no processo de caracterização de nanopartículas.

### 2.2.1 Equação de Difusão: O Tratamento de Einstein

A abordagem apresentada por Einstein para estudar o movimento irregular de partículas em suspensão, parte do princípio de que cada partícula realiza um movimento completamente independente das outras partículas. Essa hipótese será verdadeira apenas quando os intervalos de tempos considerados não são demasiadamente pequenos. Iremos considerar um intervalo de tempo  $\tau$ , que é pequeno se comparado ao tempo de observação, porém, suficientemente longo para que os movimentos realizados por diferentes partículas nesse intervalo de tempo possam ser considerados eventos independentes.

Supondo que existam  $N$  partículas suspensas em um líquido, no intervalo  $\tau$  as coordenadas  $x$  das partículas variam de  $x$  à  $x + \mu$ , onde  $\mu$  pode assumir diferentes valores, sejam eles positivos ou negativos. Seguindo essa ideia, uma determinada lei de distribuição de probabilidade deve ser satisfeita pela variável  $\mu$ , na qual, a fração de partículas que sofre um deslocamento entre  $x$  e  $x + \mu$  no intervalo de tempo  $\tau$ , pode ser expresso por uma equação com a seguinte forma [21]

$$\frac{dN}{N} = \phi(\mu)d\mu, \quad (2.1)$$

onde a distribuição  $\phi(\mu)$  satisfaz a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\mu)d\mu = 1, \quad (2.2)$$

com  $\phi(\mu)$  sendo uma função par ( $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$ ) e diferente de zero apenas para valores pequenos de  $\mu$ . Considerando que  $n(x, t)$  é o número de partículas por unidade de comprimento, podemos calcular a distribuição de partículas entre o intervalo de tempo  $t$  e  $t + \tau$ . Pela definição da função  $\phi(\mu)$ , o número de partículas no instante  $t + \tau$  que se encontram entre  $x$  e  $x + \mu$ , será dado por

$$n(x, t + \tau)dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} n(x + \mu, t)\phi(\mu)d\mu. \quad (2.3)$$

Assumindo que  $\tau$  é muito pequeno, podemos fazer uma expansão de  $n(x, t + \tau)$  até segunda ordem

$$n(x, t + \tau) \approx n(x, t) + \tau \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial t^2} + \dots \quad (2.4)$$

e como  $\mu$  também é pequeno, podemos aplicar o mesmo raciocínio para  $n(x + \mu, t)$

$$n(x + \mu, t) \approx n(x, t) + \mu \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu^2}{2!} \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (2.5)$$

Substituindo essas expressões na equação 2.3 obtemos

$$n + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = n \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\mu)d\mu + \frac{\partial n}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\phi(\mu)d\mu + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu)d\mu. \quad (2.6)$$

O segundo termo do lado direito dessa expressão é zero, uma vez que  $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$ . Além disso, considerando a equação 2.2 teremos

$$\begin{aligned} n + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} &= n \cdot 1 + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu)d\mu \\ \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu)d\mu \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu)d\mu \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} &= D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde  $D$  foi definido como sendo

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu)d\mu. \quad (2.8)$$

A quantidade  $n(x, t)$  é a concentração de partículas por unidade de comprimento em torno de  $x$  num instante arbitrário. O parâmetro  $D$  representa o coeficiente de difusão das partículas

suspensas no líquido. No limite em que

$$\frac{\partial n}{\partial t} \gg \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2}, \quad (2.9)$$

a equação 2.7 se torna

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (2.10)$$

sendo essa a forma padrão da equação de difusão que Einstein baseou a sua explicação do movimento browniano.

Agora, vamos obter a solução da equação 2.10 para quando o processo difusivo satisfaz a seguinte condição inicial

$$n(x, t = 0) = N\delta(x), \quad (2.11)$$

com  $N$  sendo o número total de partículas e  $\delta$  a função delta de Dirac. Essa condição implica que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t = 0) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} N\delta(x) dx = N. \quad (2.12)$$

A solução da equação 2.10 pode ser obtida pela técnica das integrais de Fourier. Dessa forma, a concentração de partículas pode ser definida como

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(t) e^{ikx} dk, \quad (2.13)$$

onde os coeficientes da expansão  $n_k(t)$ , são determinados pela transformada inversa

$$n_k(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', t) e^{ikx'} dx'. \quad (2.14)$$

Logo, a equação 2.10 irá assumir a seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(t) e^{ikx} dk \right) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(t) e^{ikx} dk \right)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n_k(t)}{\partial t} e^{ikx} dk = D \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(t) \frac{\partial^2 e^{ikx}}{\partial x^2} dk$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n_k(t)}{\partial t} e^{ikx} dk &= D \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(t) i^2 k^2 e^{ikx} dk \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial n_k(t)}{\partial t} + D n_k(t) k^2 \right) e^{ikx} dk &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Como a equação 2.15 é válida para todo instante, seu integrando deve ser identicamente nulo, ou seja

$$\frac{\partial n_k(t)}{\partial t} + D n_k(t) k^2 = 0, \quad (2.16)$$

cuja solução tem a forma

$$n_k(t) = n_{k0} e^{-Dk^2 t}. \quad (2.17)$$

Com essa solução, a equação 2.13 pode ser escrita como

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_{k0} e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk. \quad (2.18)$$

No entanto, considerando que  $t = 0$ , temos

$$n(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n_{k0} e^{ikx} dk \quad (2.19)$$

e a transformada inversa, equação 2.14, será:

$$n_{k0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) e^{-ikx'} dx'. \quad (2.20)$$

A partir da equação 2.18, podemos escrever

$$\begin{aligned} n(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) e^{-ikx'} dx' \right) e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk \\ n(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} e^{ik(x-x')} dk \\ n(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} \{ \cos[k(x-x')] + i \sin[k(x-x')] \} dk. \end{aligned} \quad (2.21)$$

O produto  $e^{-Dk^2t} \cdot i \sin[k(x - x')]$  resulta em uma função ímpar, e por definição

$$\int_{-a}^{+a} f(x)dx = 0, \quad (2.22)$$

onde  $f(x)$  é uma função ímpar. Logo, a equação 2.21 se reduz para

$$n(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0)dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2t} \cos[k(x - x')]dk. \quad (2.23)$$

A integral da direita pode ser facilmente resolvida considerando as seguintes substituições:  $k = y$ ,  $\mu = x - x'$  e  $\alpha = Dt$ , tomando a seguinte forma

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2t} \cos[k(x - x')]dk = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y)dy. \quad (2.24)$$

Aplicando a técnica de integração de Feynman [23]

$$I = f(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y)dy$$

$$\frac{d}{d\mu} f(\mu) = \frac{d}{d\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y)dy$$

$$f'(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{d\mu} (e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y)dy)$$

$$f'(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} -ye^{-\alpha y^2} \sin(\mu y)dy. \quad (2.25)$$

Integrando essa expressão por partes iremos obter

$$f'(\mu) = \frac{-\mu}{2\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y)dy$$

$$f'(\mu) = \frac{-\mu}{2\alpha} f(\mu)$$

$$\frac{d}{d\mu} f(\mu) = \frac{-\mu}{2\alpha} f(\mu)$$

$$\int \frac{df}{f} = \int \frac{-\mu}{2\alpha} d\mu$$

$$\ln f = \frac{-\mu^2}{4\alpha} + C_1$$

$$f = e^{\frac{-\mu^2}{4\alpha} + C_1} = e^{\frac{-\mu^2}{4\alpha}} \cdot e^{C_1} = C_2 e^{\frac{-\mu^2}{4\alpha}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y) dy = C_2 e^{\frac{-\mu^2}{4\alpha}}. \quad (2.26)$$

Se considerarmos que  $\mu = 0$ , a expressão acima se torna apenas

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy = C_2, \quad (2.27)$$

sendo a integral do lado esquerdo uma integral gaussiana com valor  $\sqrt{\pi/\alpha}$ . Logo, a constante  $C_2$  terá valor

$$C_2 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (2.28)$$

Dessa forma, a integral da equação 2.24 terá o seguinte resultado

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} \cos(\mu y) dy = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{-\mu^2}{4\alpha}}, \quad (2.29)$$

onde  $\mu = x - x'$  e  $\alpha = Dt$ . Substituindo esse resultado na equação 2.23, obtemos

$$\begin{aligned} n(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{\frac{-(x-x')^2}{4Dt}} dx' \\ n(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x', 0) e^{\frac{-(x-x')^2}{4Dt}} dx'. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Observando que a equação 2.11 impõe uma condição em que as partículas estão inicialmente na origem, isto é,  $n(x', 0) = N\delta(x')$ , a concentração de partículas pode ser escrita como

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} N\delta(x') e^{\frac{-(x-x')^2}{4Dt}} dx'$$

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} N e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.31)$$

Tendo calculado a função  $n(x, t)$ , podemos determinar a distribuição de probabilidade de que uma partícula da amostra ocupe a posição entre  $x$  e  $x + \mu$ , considerando que em  $t = 0$  ela iniciou o seu movimento da posição  $x_0$  com velocidade  $v_0$ . A distribuição de probabilidade pode ser obtida dividindo-se a concentração pelo número total de partículas

$$P(x, t) = \frac{n(x, t)}{N} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.32)$$

Comparando essa equação com a distribuição de probabilidade gaussiana

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.33)$$

vemos que para a nossa equação,  $\langle x \rangle = 0$  e  $\sigma^2 = Dt$ . Isso implica que na teoria do movimento browniano, as grandezas fisicamente relevantes estão diretamente relacionadas com os primeiros e os segundos momentos da distribuição, que é uma propriedade geral da função gaussiana [24]. Tais momentos podem ser calculados a partir da relação

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (2.34)$$

Utilizando a equação 2.32 em conjunto com a equação 2.34, podemos calcular o primeiro momento  $\langle x \rangle$ , que representa o deslocamento médio,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 0. \quad (2.35)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, o segundo momento da distribuição é o deslocamento quadrático médio

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx, \quad (2.36)$$

e para resolver essa integral, iremos utilizar  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \alpha^{-\left(\frac{n+1}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$ , para  $n$  par. Assim

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left( \frac{1}{4Dt} \right)^{-\left(\frac{2+1}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{2+1}{2}\right)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(4Dt)\Gamma\left(\frac{3}{2}\right). \quad (2.37)$$

Essa função *gama* assume valor  $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ . Portanto, a equação acima resulta em

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (2.38)$$

Na teoria do movimento browniano, essa expressão é conhecida como a relação de Einstein. Nela, o deslocamento quadrático médio  $\langle x^2 \rangle$  das partículas em suspensão é relacionado ao coeficiente de difusão  $D$  e ao tempo de observação  $t$ . Além de proporcionar uma compreensão fundamental sobre como as partículas se movem em um fluido, essa relação é de crucial importância para a compreensão da dinâmica molecular e dos parâmetros experimentais observados.

### 2.2.2 Forças Flutuantes: O Tratamento de Langevin

Alguns anos após a publicação do trabalho de Einstein sobre o movimento browniano, diversos físicos, incluindo o francês Paul Langevin, iniciaram uma série de estudos com o objetivo de generalizar os resultados obtidos por Einstein. O tratamento apresentado por Paul Langevin para o movimento browniano foi uma peça fundamental nesse desenvolvimento. Em 1908, Langevin propôs uma abordagem estocástica mais refinada, introduzindo a então conhecida Equação de Langevin [25]. Essa equação diferencial estocástica descreve o movimento de partículas em um fluido, incorporando um termo de força estocástica devido interação da partícula com as moléculas do fluido, cuja ausência, resultaria no repouso das partículas devido a presença da força de atrito viscoso [26]. Essa contribuição enriqueceu a compreensão do movimento browniano, fornecendo uma visão mais abrangente sobre a dinâmica das partículas em escalas curtas de tempo, onde os efeitos estocásticos de caráter aleatório desempenham um papel crucial.

De acordo com Langevin, o movimento browniano de uma partícula de massa  $m$  e raio  $r$  na ausência de um campo de força conservativo, pode ser expresso da seguinte forma [14, 27]

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F'(t). \quad (2.39)$$

O termo  $\alpha$  diz respeito a lei de Stokes para o atrito viscoso, cuja dedução provém da mecânica dos fluidos [28] e nos fornece a seguinte relação:

$$\alpha = 6\pi\eta r, \quad (2.40)$$

onde  $\eta$  representa o coeficiente de viscosidade do fluido. O termo de força  $F'(t)$  presente na Equação de Langevin, provém da interação da partícula com as moléculas do fluido. Essa

força varia rapidamente em comparação com os tempos de observação. Em outras palavras,  $F'(t)$  corresponde a uma força flutuante, cuja presença é uma característica básica de equações diferenciais estocásticas [14]. Por fim, temos a velocidade  $v$  da partícula no fluido.

Partindo da equação 2.39, realizaremos algumas operações algébricas para derivar uma expressão para o deslocamento quadrático médio  $\langle x^2 \rangle$  da partícula em um intervalo de tempo  $t$ . Primeiro, considere que os seguintes termos da equação 2.39 podem ser escritos como  $v = \dot{x}$  e  $dv/dt = d\dot{x}/dt$ . Multiplicando ambos os lados dessa equação por  $x$  e aplicando as mudanças sugeridas, iremos obter

$$mx \frac{d\dot{x}}{dt} = -\alpha x \dot{x} + xF'(t). \quad (2.41)$$

Note que a derivada do lado esquerdo dessa equação, pode ser substituída por

$$x \frac{d\dot{x}}{dt} = \frac{d(x\dot{x})}{dt} - \dot{x}^2. \quad (2.42)$$

Logo, a equação 2.41 assume a forma

$$m \left[ \frac{d(x\dot{x})}{dt} - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x \dot{x} + xF'(t). \quad (2.43)$$

Pegando a média de ambos os lados dessa expressão, temos que o termo  $\langle xF'(t) \rangle = \langle x \rangle \langle F'(t) \rangle = 0$ , como adotado por Langevin ao considerar que as flutuações de  $F'(t)$  ocorrem em todas as direções possíveis [25]. Além disso, considerando que o teorema de equipartição garante que a energia cinética de uma partícula em movimento corresponde a  $\frac{1}{2}k_B T$  para cada grau de liberdade, onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema, temos que [29]

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad \Rightarrow \quad m \langle \dot{x}^2 \rangle = k_B T. \quad (2.44)$$

Logo, a equação 2.43 se torna

$$\begin{aligned} m \frac{d\langle x\dot{x} \rangle}{dt} - m \langle \dot{x}^2 \rangle &= -\alpha \langle x\dot{x} \rangle \\ m \frac{d\langle x\dot{x} \rangle}{dt} - k_B T &= -\alpha \langle x\dot{x} \rangle \\ \frac{d\langle x\dot{x} \rangle}{dt} + \frac{\alpha}{m} \langle x\dot{x} \rangle &= \frac{k_B T}{m}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Essa equação possui a seguinte forma geral

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x), \quad (2.46)$$

cuja solução é dada por

$$y = \frac{1}{I(x)} \int I(x)Q(x)dx; \quad I(x) = e^{\int P(x)dx}, \quad (2.47)$$

onde  $y = \langle x\dot{x} \rangle$ ,  $x = t$ ,  $P = \alpha/m$ ,  $Q = k_B T/m$ . Portanto, para determinar o valor de  $y$ , primeiro devemos determinar  $I(t)$ . Assim,

$$I(t) = e^{\int \frac{\alpha}{m} dt} = e^{\frac{\alpha}{m}t}. \quad (2.48)$$

Substituindo esse valor em  $y$  e resolvendo a integral, obtemos

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{e^{\frac{\alpha}{m}t}} \int e^{\frac{\alpha}{m}t} \frac{k_B T}{m} dt \\ y &= \frac{1}{e^{\frac{\alpha}{m}t}} \left( \frac{k_B T}{\alpha} e^{\frac{\alpha}{m}t} + C \right) \\ y = \langle x\dot{x} \rangle &= \frac{k_B T}{\alpha} + C e^{-\frac{\alpha}{m}t}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Além disso, podemos realizar a seguinte substituição no resultado acima,  $\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt}$ . Logo, a equação 2.49 se torna

$$\frac{1}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{k_B T}{\alpha} + C e^{-\frac{\alpha}{m}t}. \quad (2.50)$$

Assumindo que cada partícula do sistema começa o seu deslocamento em  $t = 0$  na posição  $x = 0$ , a constante  $C$  assume valor  $0 = \frac{k_B T}{\alpha} + C$ . Portanto,

$$\frac{1}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{k_B T}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t}), \quad (2.51)$$

onde definimos  $\gamma = \alpha/m$ , representando assim, uma constante característica do sistema. Integrando essa expressão, obtemos o seguinte resultado

$$\langle x^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\alpha} \left[ t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right]. \quad (2.52)$$

Se considerarmos que  $t \gg \gamma^{-1}$ , a equação 2.52 se reduz para

$$\langle x^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\alpha} t. \quad (2.53)$$

Essa relação leva em consideração que as partículas no fluido possuem a mesma energia cinética média e que se comportam de forma semelhante a um gás de moléculas em uma mesma temperatura  $T$  [30]. Substituindo esse resultado na relação de Einstein,  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$  (equação 2.38), e recuperando o valor de  $\alpha = 6\pi\eta r$  da lei de Stokes, iremos obter:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2.54)$$

comumente conhecida como Equação de Stokes-Einstein. Essa equação relaciona o tamanho de partículas com sua difusão em um fluido e desempenha um papel crucial na caracterização dessas estruturas em escala nanométrica. Sua utilidade na caracterização de nanopartículas reside na capacidade de fornecer informações precisas sobre o tamanho efetivo das partículas em suspensão, uma vez que a difusão está intrinsecamente relacionada ao tamanho das partículas. Mais detalhes sobre a aplicação e a importância dessa equação serão apresentados e discutidos na próxima sessão, onde serão abordados aspectos como suas limitações, variações e aplicações práticas em diferentes contextos.

## 2.3 Espalhamento de Luz e a Caracterização de Nanopartículas

Desde os experimentos pioneiros conduzidos por John Tyndall sobre o espalhamento de luz em diferentes meios [31], complementados pelos trabalhos teóricos inicialmente realizados por John William Strutt, mais conhecido como Lord Rayleigh [32], uma série de fenômenos correlatos têm sido explorados e aplicados em diversos contextos, sejam eles de caráter comercial ou científico. Quando se trata da caracterização de nanopartículas, técnicas que envolvem o espalhamento de luz se destacam por serem as mais convenientemente utilizadas no âmbito acadêmico ou industrial. Conforme mencionado anteriormente, entre as mais utilizadas, destacam-se as técnicas de SLS e DLS [10]. Ambas as técnicas possuem propósitos e abordagens distintas. Na abordagem SLS, a intensidade da luz espalhada é medida em diferentes ângulos em relação à direção de propagação da luz incidente, permitindo obter informações sobre o peso molecular da partícula e seu raio de giração. Já na abordagem DLS, que é o foco deste trabalho, a variação temporal da intensidade da luz espalhada, devido ao movimento browniano das partículas, é medida com base em um ângulo fixo. A análise da dependência temporal

das flutuações de intensidade, fornece por meio de uma função de correlação, o coeficiente de difusão das partículas suspensas. Com isso, o raio, ou o diâmetro médio dessas partículas, pode ser calculado através da Equação de Stokes-Einstein. Mais detalhes a respeito dessa técnica e sua aplicação na caracterização de nanopartículas serão tratados nas seções subsequentes.

### 2.3.1 Tipos de Espalhamento

Quando uma partícula é exposta a uma fonte de luz, como um laser, ela pode interagir com o feixe luminoso de várias maneiras, incluindo absorção, reflexão, refração ou uma combinação desses três fenômenos simultaneamente [33]. Essas interações podem ocorrer em diferentes níveis de intensidade, dependendo das propriedades ópticas da partícula e das características do feixe incidente. Denomina-se espalhamento de luz o fenômeno no qual o feixe incidente desvia-se de sua trajetória original após interagir com partículas presentes em um meio, resultando em uma redistribuição da intensidade luminosa em diferentes direções. Três tipos principais de espalhamento são descritos frequentemente na literatura: o espalhamento Rayleigh, o espalhamento Mie e o espalhamento não-seletivo, cada qual possuindo propriedades e características específicas.

O espalhamento Rayleigh ocorre em partículas cujas dimensões, como o raio  $r$ , são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ( $r \ll \lambda$ ), sendo mais comumente observado em partículas com tamanhos próximos a um décimo desse comprimento [32, 34]. Nesse fenômeno, a intensidade do espalhamento varia inversamente com a quarta potência do comprimento de onda ( $\lambda^{-4}$ ) [35]. Essa característica permite explicar diversos efeitos ópticos, como a coloração azul do céu e o tom avermelhado do pôr do sol. Já o espalhamento Mie, ocorre quando o tamanho das partículas é comparável ao comprimento de onda da luz incidente [36, 37]. Nesse caso, a quantidade de luz espalhada é maior em relação ao espalhamento Rayleigh, e a dispersão abrange comprimentos de onda mais longos, sendo predominante em partículas maiores, como aquelas presentes em sistemas coloidais. De acordo com Skolnik [38], o regime de espalhamento pode ser melhor definido a partir da relação  $x = 2\pi r/\lambda$ , onde o termo adimensional  $x$  corresponde a circunferência da partícula em termos do comprimento de onda da luz incidente. Para  $x < 1$ , teremos um perfil de dispersão predominantemente dentro do regime de espalhamento Rayleigh, enquanto para o caso em que  $1 \leq x \leq 10$ , teremos um espalhamento do tipo Mie. Quando  $x > 10$ , o espalhamento segue as leis da óptica geométrica, com a maior contribuição vindo do reflexo na superfície da partícula [38]. Nesse regime, também chamado de espalhamento não-seletivo, o comportamento do espalhamento depende predominantemente do tamanho físico da partícula, tornando-se praticamente independente do comprimento de onda da luz incidente.

Diferentemente dos regimes de Rayleigh e Mie, o espalhamento não-seletivo se caracteriza pela dispersão uniforme de todos os comprimentos de onda do espectro visível, sem favorecer frequências específicas [39]. Esse fenômeno ocorre principalmente em partículas cujo diâmetro é pelo menos dez vezes maior que o comprimento de onda da luz incidente. A dispersão proporcional de todas as cores do espectro visível resulta em um espalhamento com tonalidade

branca, característica responsável pela aparência típica das nuvens [40]. Nesse contexto, as partículas de água, presentes em alta concentração nas nuvens, desempenham um papel crucial no espalhamento não-seletivo, já que possuem dimensões consideravelmente maiores que o comprimento de onda da luz incidente [39].

Além dos tipos de espalhamento Rayleigh, Mie e não-seletivo, existem outros que não dependem exclusivamente das dimensões das partículas espalhadoras, como é o caso do espalhamento Raman. Esse tipo de espalhamento ocorre quando a luz interage com os modos vibracionais das partículas, resultando em uma mudança na frequência da luz espalhada [41]. Também conhecido como espalhamento inelástico, esse tipo de dispersão pode gerar a emissão de um fóton com energia menor (desvio Stokes) ou maior (desvio anti-Stokes) em relação à luz incidente [42].

No presente estudo, tanto o espalhamento não-seletivo quanto o espalhamento Raman não foram considerados, pois as amostras de nanopartículas utilizadas possuem dimensões que se enquadram especificamente nos regimes de espalhamento Rayleigh e Mie. Dessa forma, os fenômenos ópticos analisados na etapa experimental, com o objetivo de determinar o diâmetro médio dessas partículas, estão diretamente vinculados às características ópticas específicas desses dois regimes de espalhamento.

### 2.3.2 Técnica de DLS: Princípios Básicos

Na técnica de DLS, a qual também é conhecida como Espectroscopia de Correlação de Fótons (*Photon Correlation Spectroscopy*, PCS), temos a presença de um fotodetector responsável por captar a luz que é espalhada em sua direção. Essa variação da intensidade luminosa é registrada em função do tempo em intervalos suficientemente curtos. A análise das flutuações do sinal de intensidade, nos permite auto correlacioná-lo no tempo. A partir da função de correlação temporal, torna-se possível calcular a taxa de decaimento  $\Gamma(s^{-1})$ , que por sua vez, pode ser relacionada com o coeficiente de difusão  $D$  das partículas e com o tempo de correlação  $\tau_c(s)$  [43]. Considerando que a intensidade da luz espalhada é uma função da variável estocástica  $r$ , que representa tanto a posição do centro espalhador no instante de tempo  $t$ , quanto no instante  $t + \tau$ , temos que a intensidade média pode ser tomada como uma média temporal, dada por

$$\langle I(t_0, T) \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} I(r, t) dt, \quad (2.55)$$

onde  $t_0$  denota o instante em que a medida é iniciada, enquanto  $T$  representa a duração total da observação e  $I$  é a intensidade da luz espalhada. A fim de garantir que a média  $\langle I(t_0, T) \rangle$  seja representativa, é crucial que o período de medição seja maior do que o período de flutuação, sendo que, para um experimento ideal, teríamos  $T \rightarrow \infty$  [11]. Nesse contexto, em um processo estacionário, onde a invariância por uma translação temporal é observada, a média se torna

independente do tempo inicial. Assim

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt, \quad (2.56)$$

com a função de correlação sendo dada por

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) J(t + \tau) dt, \quad (2.57)$$

onde  $J$  representa a intensidade da luz espalhada no instante  $t + \tau$ . Quando  $\tau$  é muito pequeno,  $I(t)$  e  $J(t + \tau)$  tendem a ser praticamente iguais, indicando uma forte correlação nas flutuações. Conforme  $\tau$  aumenta, essa correlação se perde, pois as flutuações tornam-se independentes ao longo do tempo [11].

Considerando que em sistemas ergódicos as médias temporais das propriedades físicas coincidem com as médias espaciais sobre todas as configurações possíveis, torna-se possível substituir a média temporal por uma média que abrange todas as configurações possíveis do sistema, isto é,

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) J(t + \tau) dt = \langle I(t) J(t + \tau) \rangle, \quad (2.58)$$

o que denota uma média no ensemble de configurações do sistema [10]. Além disso, considerando que o processo é invariante no tempo, a função  $g^{(2)}(\tau)$  independe de  $t$ . Portanto,

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(0) J(\tau) \rangle. \quad (2.59)$$

Em processos estocásticos, a correlação pode ser representada por uma matriz de correlação, onde os elementos da diagonal correspondem à autocorrelação e os elementos fora da diagonal representam as correlações cruzadas [43]. De maneira similar, se  $I(t)$  e  $J(t)$  representam a mesma função, podemos assumir que  $I(t) = J(t)$ , e nesse caso,  $g^{(2)}(\tau)$  é conhecida como função de autocorrelação. Vale ressaltar, que em sistemas diluídos admite-se que as correlações cruzadas são nulas. Logo, estaremos interessados apenas na função de autocorrelação.

A Figura 2.1 ilustra uma flutuação de sinal típica coletada por um fotodetector em experimentos de DLS. Essa flutuação é comumente registrada em intervalos discretos de tempo, com largura  $\Delta t$ . Isso nos permite escrever as equações 2.56 e 2.59 da seguinte forma,

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j^N I_j \quad (2.60)$$

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_j^N I_j I_{j+n}, \quad (2.61)$$

onde  $I_j$  e  $I_{j+n}$  representam as médias de intensidade nos instantes  $t_j$  e  $t_{j+n\Delta t}$ , respectivamente.

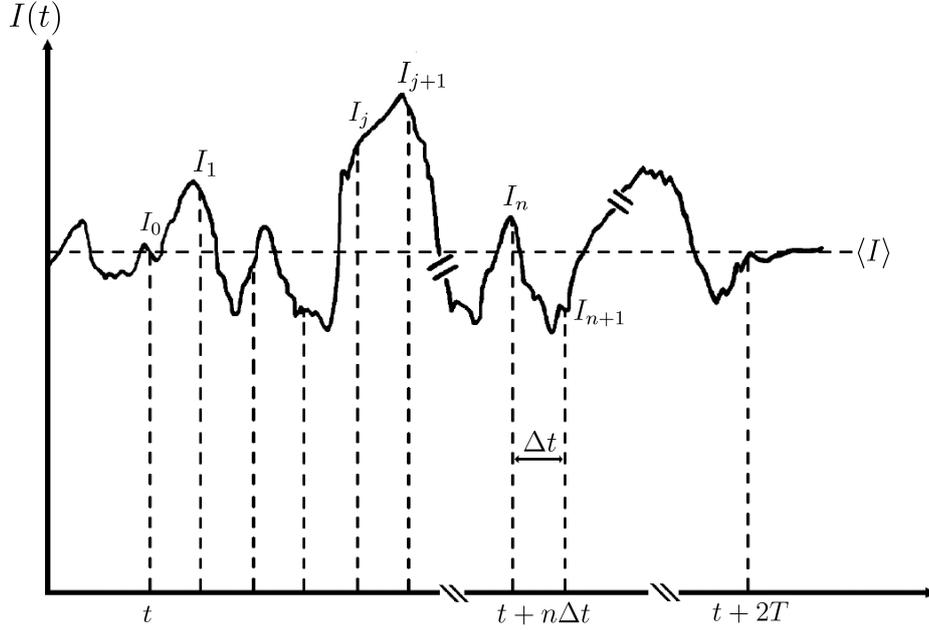


Figura 2.1: Esquema ilustrativo de uma flutuação de sinal, onde  $n\Delta t = \tau$ ,  $T = N\Delta t$  e  $I_n$  corresponde a intensidade média no instante  $t + n\Delta t$ .

Fonte: Adaptado de [44].

Considerando que o sinal coletado pelo fotodetector pode ser convertido em pulsos elétricos, a equação 2.61 pode ser relacionada a uma função de correlação de campo elétrico  $g^{(1)}(\tau)$  através da Relação de Siegert [45–47],

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2. \quad (2.62)$$

Em alguns casos, um fator  $\beta \leq 1$  é adicionado para levar em conta a redução do contraste à medida que se calcula a média do campo ou intensidade sobre *speckles* ou modos não correlacionados [48],

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2. \quad (2.63)$$

Experimentalmente,  $\beta = 1$  significa que o sistema está configurado de tal forma que todas as flutuações capturadas são coerentes, sem perda de contraste na função de correlação. Um laser com alta coerência temporal e espacial proporciona um alto contraste, o que nos permite assumir  $\beta = 1$ .

Quando o sistema é monodisperso, a função  $g^{(1)}(\tau)$  pode ser descrita por um decaimento exponencial simples, dado por

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau), \quad (2.64)$$

onde  $\tau$  representa o intervalo de tempo em que as correlações são estabelecidas, e o parâmetro  $\Gamma$  denota a taxa de decaimento previamente mencionada [49]. No entanto, em sistemas polidispersos, a função de autocorrelação reflete uma mistura de vários decaimentos, cada um correspondendo a diferentes tamanhos de partículas. Nesse contexto, surgem diferentes métodos que propõem ajustes na função de correlação  $g^{(1)}(\tau)$ , permitindo a separação dos distintos decaimentos. Um dos mais conhecidos é o método dos cumulantes, que sugere a seguinte expressão para a função de correlação de campo elétrico

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\langle\Gamma\rangle\tau) \left( 1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 + \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \dots \right), \quad (2.65)$$

onde  $\mu_n$  representa os momentos ou cumulantes da expansão, e  $\langle\Gamma\rangle$  é a taxa de decaimento média do sistema [49, 50]. Independentemente de qual seja o tipo de sistema, seja ele monodisperso ou polidisperso, a relação entre a taxa de decaimento e o coeficiente de difusão  $D$  se dá através da seguinte expressão

$$\Gamma = Dq^2 = \tau_c^{-1}, \quad (2.66)$$

onde  $q$  corresponde a magnitude do vetor de espalhamento [11]. Além disso, tendo em vista que o tempo de correlação  $\tau_c$  é inversamente proporcional a taxa de decaimento, o mesmo também está relacionado ao coeficiente de difusão como exposto na equação acima.

A Figura 2.2 Ilustra a geometria básica envolvida no fenômeno de espalhamento de luz e nos permite uma dedução imediata do vetor  $\mathbf{q}$ . Para isso, consideramos o ângulo de espalhamento  $\theta$  e os vetores relevantes envolvidos no processo de espalhamento: o vetor de onda do feixe incidente  $\mathbf{k}_i$  e o vetor de onda do feixe espalhado  $\mathbf{k}_f$ . Assim, podemos escrever

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad (2.67)$$

onde as magnitudes dos vetores  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$  são, respectivamente,  $2\pi n/\lambda_i$  e  $2\pi n/\lambda_f$  [11]. Aqui,  $\lambda_i$  representa o comprimento de onda da luz incidente, enquanto  $\lambda_f$  denota o comprimento de onda da luz espalhada, e  $n$  é o índice de refração do centro espalhador. Se considerarmos que no processo de espalhamento o comprimento de onda do feixe incidente varia muito pouco se

comparado ao comprimento de onda do feixe espalhado, podemos presumir que

$$|\mathbf{k}_i| \cong |\mathbf{k}_f|. \quad (2.68)$$

Desta forma, a magnitude do vetor  $\mathbf{q}$  pode ser calculada utilizando a lei dos cossenos,

$$q^2 = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_f = 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \theta = 4k_i^2 \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right). \quad (2.69)$$

Logo,

$$q = 2k_i \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right). \quad (2.70)$$

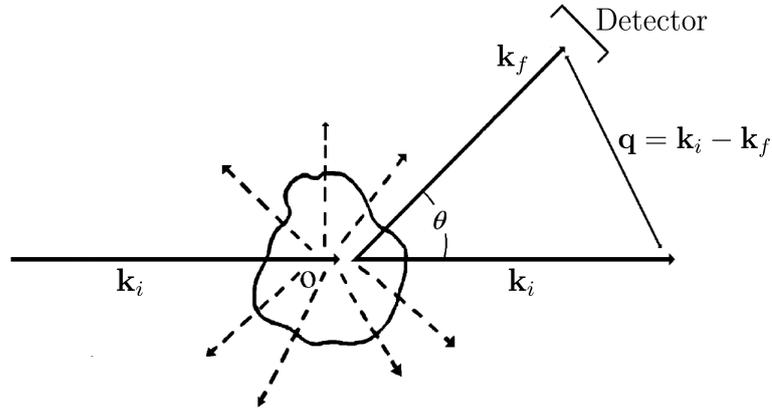


Figura 2.2: Esquema ilustrativo da geometria envolvida no fenômeno de espalhamento de luz.  
Fonte: Adaptado de [11].

Uma vez que tenhamos informações sobre a taxa de decaimento do sistema e a magnitude do vetor de espalhamento, podemos determinar o coeficiente de difusão usando a equação 2.66. A partir desses dados, é possível estimar o raio ou o diâmetro médio de partículas em suspensão, sob a suposição de que estas sejam esféricas, idênticas e não interagentes. Essa estimativa do diâmetro é alcançada por meio da aplicação da Equação de Stokes-Einstein (equação 2.54).

### 2.3.3 Arranjo Experimental de um DLS

Em geral, o arranjo experimental empregado na técnica de DLS é composto por um laser coerente e monocromático, cuja potência e comprimento de onda irão variar de acordo com as propriedades ópticas da amostra em análise. Para conter a amostra, utiliza-se uma cubeta transparente, comumente feita de quartzo ou vidro, e, em alguns casos, lentes convergentes também são empregadas para focalizar o feixe na amostra. Posicionado a um ângulo fixo em relação ao feixe incidente, temos a presença de um fotodetector para coletar toda a luz

que é espalhada em sua direção. A Figura 2.3 apresenta um esquema ilustrativo de um arranjo experimental contendo esses componentes. Para analisar e interpretar os dados coletados, se faz necessário o uso de um *software* especializado que seja capaz de fornecer informações precisas sobre as dimensões das partículas com base nesses dados. Embora existam equipamentos comerciais com *software* de análise embarcado, é possível desenvolver um *software* personalizado para essa finalidade, desde que sejam conhecidos os métodos de análise e de interpretação dos dados utilizados na técnica de DLS.

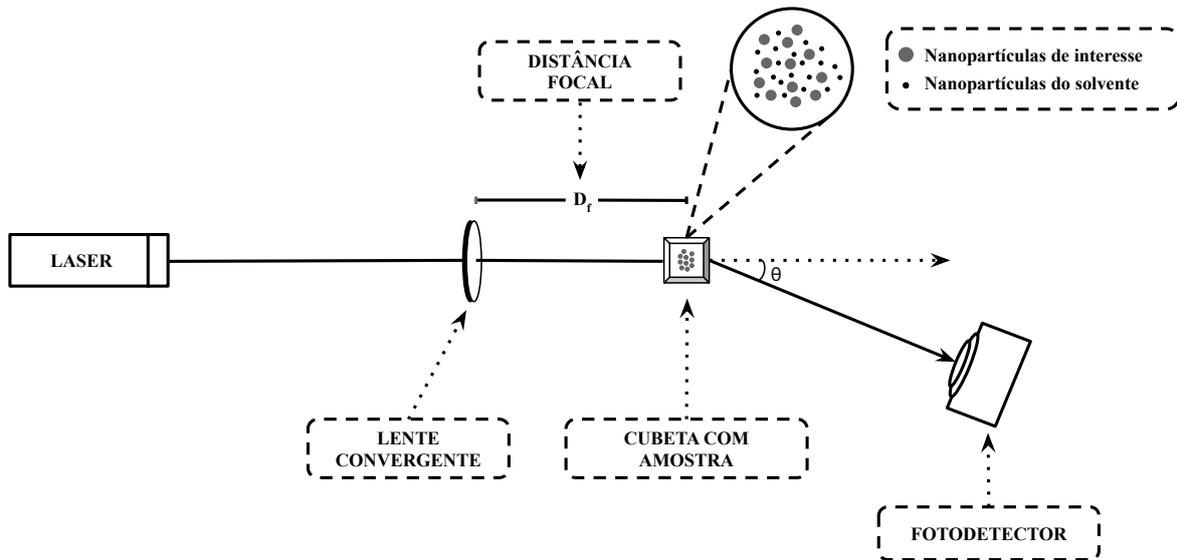


Figura 2.3: Esquema ilustrativo de um arranjo experimental básico de um experimento de DLS.

Este arranjo se trata de um modelo básico, detalhes específicos poderão variar a depender dos equipamentos utilizados ou dos métodos adotados.

### 2.3.4 Aplicações Práticas e Limitações da Técnica

Conforme mencionado anteriormente, a técnica de DLS desempenha um papel fundamental na caracterização de nanopartículas e possui uma vasta gama de aplicações práticas em diversas áreas, incluindo ciências dos materiais, biologia, medicina e indústria. Na ciência dos materiais, essa técnica é frequentemente empregada para caracterizar nanopartículas, polímeros e colóides, fornecendo informações precisas sobre seus tamanhos e distribuições de tamanho [51]. Em biologia e medicina, é essencial para estudar biomoléculas, como proteínas e ácidos nucleicos, além de ser aplicada em pesquisas de diagnóstico médico, como a análise de vesículas extracelulares e drogas em nanopartículas [52–54]. No entanto, é importante destacar que essa técnica apresenta algumas limitações. Por exemplo, é altamente sensível à presença de impurezas e agregados no sistema em estudo [55], e enfrenta dificuldades em fornecer resultados precisos em amostras altamente polidispersas [56]. Adicionalmente, embora a técnica de DLS seja amplamente utilizada, é essencial reconhecer que sua aplicação é predominantemente voltada para partículas com simetria esférica. Tal simetria, permite uma melhor aproximação do diâmetro hidrodinâmico ao diâmetro efetivo das partículas, levando em consideração a ca-

mada externa de íons que se forma quando a amostra entra em contato com o solvente, o qual é responsável por manter as partículas em suspensão e em movimento browniano [47, 57]. A Figura 2.4 ilustra a formação dessa camada adicional em torno da partícula e permite uma dedução de como o diâmetro hidrodinâmico é mensurado.

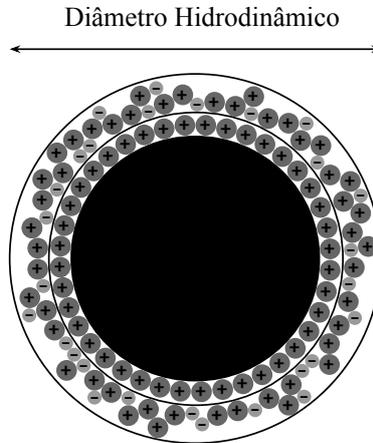


Figura 2.4: Ilustração da camada hidrodinâmica composta de íons derivados do contato da partícula com o solvente. Aqui, foi considerado que a partícula possui carga negativa.

Outro fator importante a se considerar ao utilizar a técnica de DLS, está relacionado ao grau de absorção de luz por parte da amostra em análise. Conhecer o espectro de absorção da amostra é fundamental para evitar um baixo índice de espalhamento e um possível aquecimento da amostra, o que pode ocasionar alterações na estrutura física das partículas, e consequentemente resultar em dados imprecisos durante a coleta. Portanto, embora a técnica de DLS seja uma ferramenta poderosa para a caracterização de sistemas coloidais, é essencial considerar o cenário de aplicação e suas limitações práticas.

## 2.4 Teoria dos Máximos

Nos estudos desenvolvido por Bazeia *et al.* e Medeiros *et al.* [13, 15], os autores apresentam uma técnica para determinar o tempo de correlação a partir da análise da densidade média de máximos em sistemas que apresentam um comportamento caótico. Essa abordagem foi originalmente desenvolvida para análise estatística de reações nucleares [16], e posteriormente ampliada por Ramos *et al.* [17] para analisar flutuações de condutância em pontos quânticos caóticos. Mais recentemente, foi aplicada com sucesso na análise de dados experimentais de flutuações universais de condutância em nanofios quase unidimensionais [18]. Nas subseções a seguir, iremos apresentar os princípios básicos e algumas variações da técnica que foram desenvolvidas de acordo com o contexto de aplicação.

### 2.4.1 Princípios Básicos

Para introduzirmos esse assunto, vamos utilizar o gráfico da Figura 2.5 como ponto de partida. Nesse gráfico, temos a representação da evolução temporal de uma variável  $x$  qualquer,

que está sujeita a um tempo de flutuação para produzir um máximo local no intervalo  $[t, t + \delta t]$  para um  $\delta t$  suficientemente pequeno, isto é,  $\delta t \rightarrow 0$ . Aproximando-se de um ponto de máximo pelo lado esquerdo, espera-se que a derivada de  $x$  seja positiva,  $x' > 0$ , e pelo lado direito negativa,  $x' < 0$ . Além disso, para que se tenha uma concavidade voltada para baixo, espera-se que a segunda derivada seja negativa,  $x'' < 0$ , o que nos leva a  $-x''(t)\delta t > x'(t) > 0$  [17].

Para calcular a densidade média de máximos  $\langle \rho \rangle$ , podemos utilizar a probabilidade conjunta  $P(x', x'')$ . Ao considerarmos que a probabilidade de encontrarmos um máximo no intervalo  $[t, t + \delta t]$  é proporcional à integral que abrange toda a região definida, teremos que

$$\langle \rho \rangle \equiv \frac{1}{\delta t} \int_{-\infty}^0 dx'' \int_0^{-x''\delta t} dx' P(x', x'') = - \int_{-\infty}^0 dx'' x'' P(0, x''). \quad (2.71)$$

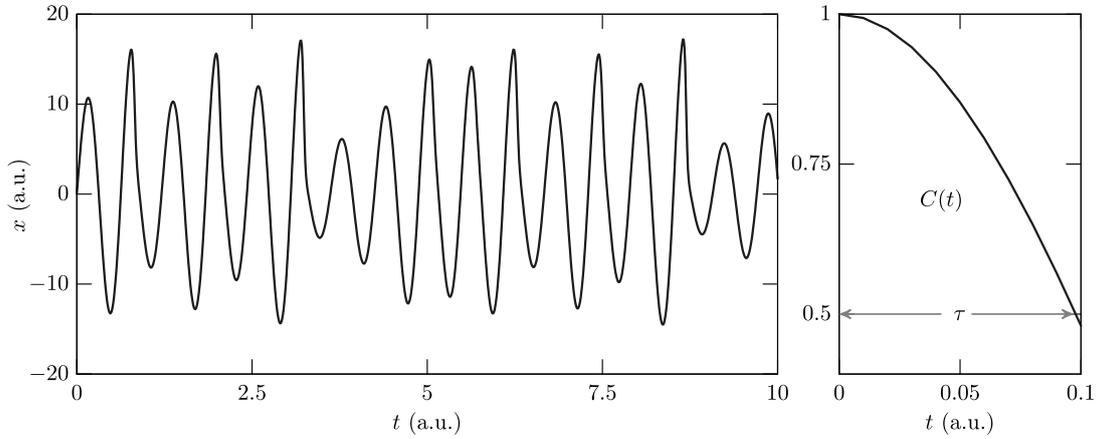


Figura 2.5: A curva à esquerda descreve a evolução de  $x(t)$  ao longo do tempo, enquanto que a curva à direita exibe a função de correlação correspondente.

Fonte: [15].

Considerando o fato de que as propriedades estatísticas do número médio de picos são invariantes no tempo, tanto  $x'$  quanto  $x''$  possuirão valores médios nulos [13]. Além disso, as propriedades de  $P(x', x'')$  podem ser obtidas a partir dos menores momentos de  $x'$  e  $x''$ , enquanto que as variâncias de  $P(x', x'')$  estão diretamente relacionadas à função de correlação [15]

$$C(\delta t) = \langle x(t + \delta t)x(t) \rangle. \quad (2.72)$$

Os momentos de  $x'$  e  $x''$ , podem ser obtidos a partir de suas derivadas, sendo elas

$$\langle x'^2 \rangle = - \left. \frac{d^2 C(\delta t)}{d(\delta t)^2} \right|_{\delta t=0} ; \quad \langle x''^2 \rangle = \left. \frac{d^4 C(\delta t)}{d(\delta t)^4} \right|_{\delta t=0}. \quad (2.73)$$

Para construir a distribuição de probabilidade conjunta para  $x(t)$  e suas derivadas, o princípio da entropia máxima pode ser aplicado. Após a realização dos cálculos algébricos necessários, à

integração em relação a  $x(t)$  resulta em  $P(x', x'')$ , que nos fornece

$$P(0, x'') = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\langle x'^2 \rangle \langle x''^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{x''^2}{\langle x''^2 \rangle}\right). \quad (2.74)$$

Ao substituir essa expressão na equação 2.71 e resolver a integral em termos de  $x''$ , iremos obter

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}}. \quad (2.75)$$

Esse é um resultado extremamente importante, pois é a partir dele que podemos determinar diferentes relações para se obter o tempo de correlação,  $\tau_c$ , em função da densidade média de máximos,  $\langle \rho \rangle$ . Essas relações irão surgir de acordo com o contexto de aplicação e sua função de correlação característica.

### 2.4.2 Variações da Técnica

No estudo apresentado em [17], os autores obtiveram duas relações distintas para  $\tau_c$ . Como mencionado anteriormente, o cenário de aplicação envolvia a análise de flutuações de condutância em pontos quânticos caóticos. As duas relações para  $\tau_c$  apresentadas pelos autores, foram derivadas a partir de duas funções de correlação distintas, cujas deduções se baseiam na teoria de matrizes aleatórias. A primeira função de correlação se trata de uma Lorentziana simples,  $C(\delta Z) = [(1 + \delta Z)/16][1 + (\delta Z/\tau_c)^2]^{-1}$ , enquanto que a segunda é uma Lorentziana quadrada,  $C(\delta Z) = [(1 + \delta Z)/16][1 + (\delta Z/\tau_c)^2]^{-2}$ . A variável  $Z$  representa um parâmetro externo qualquer associado às flutuações do sistema, podendo ser a energia do elétron, um campo magnético externo, ou o intervalo de tempo em que as flutuações ocorrem. Em [18], por exemplo, os autores utilizaram ambas as funções de correlação em duas ocasiões distintas, mas ainda envolvendo a análise de flutuações de condutância. A Lorentziana simples foi utilizada em um contexto em que a direção do campo magnético era paralela ao fio ( $B_{\parallel}$ ), enquanto que a Lorentziana quadrada foi aplicada no caso em que o campo magnético era perpendicular ao fio ( $B_{\perp}$ ).

Para deduzirmos a primeira relação para  $\tau_c$ , primeiro devemos conhecer os valores de  $\langle x'^2 \rangle$  e  $\langle x''^2 \rangle$ . Assim, ao substituirmos a primeira função de correlação (Lorentziana simples) nas equações 2.73, iremos obter

$$\langle x'^2 \rangle = -\left. \frac{d^2 C(\delta Z)}{d(\delta Z)^2} \right|_{\delta Z=0} = \frac{1}{8\tau_c^2} \quad ; \quad \langle x''^2 \rangle = \left. \frac{d^4 C(\delta Z)}{d(\delta Z)^4} \right|_{\delta Z=0} = \frac{3}{2\tau_c^4}. \quad (2.76)$$

Substituindo esses resultados na equação 2.75 e isolando  $\tau_c$ , teremos

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}} = \frac{\sqrt{3}}{\pi \tau_c} \quad \Rightarrow \quad \tau_c = \frac{\sqrt{3}}{\pi \langle \rho \rangle}. \quad (2.77)$$

Repetindo o mesmo processo para a função de correlação Lorentziana quadrada, iremos obter um resultado semelhante,

$$\langle x'^2 \rangle = -\left. \frac{d^2 C(\delta Z)}{d(\delta Z)^2} \right|_{\delta Z=0} = \frac{1}{4\tau_c^2} \quad ; \quad \langle x''^2 \rangle = \left. \frac{d^4 C(\delta Z)}{d(\delta Z)^4} \right|_{\delta Z=0} = \frac{9}{2\tau_c^4}, \quad (2.78)$$

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}} = \frac{3}{\pi \sqrt{2}\tau_c} \quad \Rightarrow \quad \tau_c = \frac{3}{\pi \sqrt{2} \langle \rho \rangle}. \quad (2.79)$$

Comparando ambas as relações, observamos que os tempos de correlação resultantes são próximos, porém a segunda relação resulta em um tempo de correlação ligeiramente maior, conforme descrito em [18].

No estudo conduzido em [15], os autores realizaram um procedimento semelhante, porém adaptado ao seu contexto de aplicação. Nesse caso, o cenário era um ambiente simulado, onde três espécies interagiam sob um conjunto de regras que interferiam aleatoriamente na reprodução e predação dessas espécies ao longo de gerações. Como parte dos resultados, foi apresentada uma nova relação para se obter o tempo de correlação a partir da densidade média de máximos. Semelhante às flutuações de condutância, a série temporal desse sistema exibe um comportamento caótico e, como esperado, possui uma função de correlação característica com comportamento oscilatório. De acordo com os autores, esse comportamento é esperado e permite aproximar a função de correlação a uma função periódica, ou seja, escrever a função de correlação como uma função cosseno [58]. Assim, a função de correlação pode ser expressa na forma

$$C(\delta t) = A \cos(\omega \delta t), \quad (2.80)$$

onde  $A$  se trata de uma constante qualquer relacionada a amplitude de oscilação e  $\omega$  é a frequência angular. Utilizando as relações para  $\langle x'^2 \rangle$  e  $\langle x''^2 \rangle$ , iremos obter

$$\langle x'^2 \rangle = -\left. \frac{d^2 C(\delta t)}{d(\delta t)^2} \right|_{\delta t=0} = A\omega^2 \quad ; \quad \langle x''^2 \rangle = \left. \frac{d^4 C(\delta t)}{d(\delta t)^4} \right|_{\delta t=0} = A\omega^4, \quad (2.81)$$

o que resulta em

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}} = \frac{\omega}{2\pi}. \quad (2.82)$$

Considerando que o tempo de correlação  $\tau_c$  é definido como sendo o valor da função de correlação  $C(\delta t)$  a meia altura (ver Figura 2.5), os autores observam que  $C(\delta t)$  atingirá seu valor médio quando  $\omega\tau_c = \pi/3$  [15]. Isso é válido sob a suposição de que a função  $C(\delta t)$  é normalizada, ou seja, seu valor inicial é igual a um, e que ela decai segundo um padrão cossenoidal. Portanto, ao substituirmos  $\omega = \pi/(3\tau_c)$  na equação 2.82 e isolarmos o tempo de correlação, iremos obter uma nova relação para  $\tau_c$  que também irá depender apenas da densidade média de máximos presente na série temporal,

$$\tau_c = \frac{1}{6\langle\rho\rangle}. \quad (2.83)$$

Essa mesma relação foi aplicada com sucesso na detecção de falhas em motores [13]. No estudo em questão, é apresentada uma abordagem desenvolvida para quantificar o comportamento caótico utilizando  $\tau_c$  como uma medida quantitativa para identificar a presença de caos em sistemas periódicos. Em geral, esses sistemas apresentam um comportamento ordenado e repetitivo. No entanto, em condições caóticas, pequenas mudanças no sistema podem levar a comportamentos drasticamente diferentes. O caos, por sua vez, é caracterizado pela sua sensibilidade extrema às condições iniciais e pela presença de dinâmicas complexas e aparentemente aleatórias, mesmo que o sistema subjacente seja determinístico. Em sistemas caóticos, o tempo de correlação  $\tau_c$  tende a ser menor, indicando que o sistema "esquece" rapidamente seu estado anterior devido à dinâmica caótica. Um valor de  $\tau_c$  pequeno sugere que a correlação entre os valores do sinal decai rapidamente, refletindo a natureza imprevisível e complexa do sistema. Por outro lado, em sistemas menos caóticos ou ordenados,  $\tau_c$  é maior, indicando uma correlação mais prolongada e um comportamento mais previsível.

Para demonstrar o potencial da técnica, os pesquisadores conduziram um experimento onde um pequeno motor de corrente contínua foi testado em diferentes velocidades, com uma hélice regular e uma desbalanceada. Para diferenciar entre as condições de funcionamento do motor, os pesquisadores realizaram uma análise estatística dos resultados obtidos pela densidade de máximos, calculando a média, variância e desvio padrão dos coeficientes de densidade. As taxas de precisão variaram dependendo da velocidade do motor, com maiores precisões observadas em velocidades mais baixas, sendo possível identificar o sistema desbalanceado em 99,79% dos casos.

Os resultados apresentados em [13, 15, 17, 18] sugerem que a aplicação dessa técnica pode ser estendida para uma ampla gama de estudos, tornando-se uma ferramenta adaptável e poderosa para inferir o tempo de correlação em sistemas complexos. Além disso, conforme destacado em [13], o cálculo da densidade média de máximos em uma série temporal possui um custo computacional baixo, o que torna a aplicação da técnica ainda mais atrativa.

## 2.5 Aplicação da Teoria dos Máximos em um Experimento de DLS

Na seção anterior, vimos como o tempo de correlação pode ser aferido a partir de uma medida simples da densidade média de máximos de uma série temporal caótica. Conforme descrito, essa técnica encontra aplicações em diversas áreas do conhecimento, incluindo a física, através da análise de flutuações de condutância, e a biodiversidade, ao estudar o comportamento evolutivo de espécies ao longo de gerações. No entanto, até onde sabemos, essa técnica ainda não foi testada em experimentos de DLS, para os quais há um interesse significativo em medir o tempo de correlação com precisão.

Conforme apresentado na Subseção 2.3.2, a partir do tempo de correlação é possível extrair a taxa de decaimento da função de correlação, que está relacionada à Equação de Stokes-Einstein por meio do coeficiente de difusão  $D$  (ver equação 2.66). Dessa forma, podemos utilizar a teoria dos máximos para obter o tempo de correlação e, conseqüentemente, determinar o diâmetro médio de partículas sujeitas ao movimento browniano.

Com essa finalidade, buscamos determinar uma nova relação para o tempo de correlação em função da densidade média de máximos, porém, sem descartar a possibilidade de aplicação das demais relações apresentadas anteriormente. A seguir, discutiremos o processo e as motivações que nos conduziram a tal propósito. Além disso, também abordaremos como a densidade de máximos pode ser aplicada em um experimento de DLS.

### 2.5.1 Obtendo uma Nova Relação para $\tau_c$ em Função de $\langle \rho \rangle$

Na Subseção 2.3.2, apresentamos uma equação que nos permite relacionar a função de autocorrelação do sinal de luz espalhada, função  $g^{(2)}$ , com a função de correlação do campo elétrico, função  $g^{(1)}$ ,

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2. \quad (2.84)$$

No entanto, ao utilizarmos o valor de  $g^{(1)}$  dado pela equação 2.64, encontramos a presença de um fator imaginário  $i = \sqrt{-1}$  na expressão final da densidade média de máximos obtida a partir do processo descrito na seção anterior,

$$\langle x'^2 \rangle = -\frac{d^2 g^{(2)}(\tau)}{d(\tau)^2} \Big|_{\tau=0} = -4\Gamma^2 \quad ; \quad \langle x''^2 \rangle = \frac{d^4 C(\tau)}{d(\tau)^4} \Big|_{\tau=0} = 16\Gamma^4; \quad (2.85)$$

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}} = \frac{i\Gamma}{\pi} \quad \Rightarrow \quad \Gamma^{-1} = \tau_c = \frac{i}{\pi \langle \rho \rangle}. \quad (2.86)$$

Aqui, consideramos o fato de que o tempo de correlação  $\tau_c$  é inversamente proporcional à taxa de decaimento  $\Gamma$ .

A presença do fator imaginário torna inviável o uso da função  $g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau)$  para se obter uma relação real de  $\tau_c$  em função da densidade média de máximos  $\langle\rho\rangle$ . Em vista dessa limitação, realizamos uma busca na literatura por métodos alternativos que pudessem fornecer uma função  $g^{(1)}(\tau)$  adequada, preferencialmente derivada de configurações experimentais semelhantes às observadas em fenômenos de espalhamento dinâmico de luz.

Nessa busca, encontramos um estudo teórico-experimental sobre a formação de *speckles* dinâmicos [59], que apresenta um conjunto de equações para descrever o comportamento estatístico desse fenômeno. Esse estudo, deduz uma função  $g^{(1)}(\tau)$  que depende exclusivamente de parâmetros espaciais e temporais,

$$|g^{(1)}(\tau)|^2 = B \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_c^2}\right), \quad (2.87)$$

onde  $B = \exp(-l^2/l_0^2)$ , e os termos  $l$  e  $l_0$  correspondem ao intervalo espacial de detecção e ao tamanho médio dos *speckles* projetados no plano de observação, respectivamente. Em nosso caso de aplicação, esses termos serão interpretados como constantes, já que os valores de  $\langle x'^2 \rangle$  e  $\langle x''^2 \rangle$  serão obtidos a partir das derivadas temporais de  $g^{(2)}(\tau)$ . Portanto, ao substituirmos a equação 2.87 na equação 2.84, iremos obter

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + B \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_c^2}\right), \quad (2.88)$$

e conseqüentemente

$$\langle x'^2 \rangle = -\frac{d^2 g^{(2)}(\tau)}{d(\tau)^2} \Big|_{\tau=0} = \frac{2B}{\tau_c^2} \quad ; \quad \langle x''^2 \rangle = \frac{d^4 C(\tau)}{d(\tau)^4} \Big|_{\tau=0} = \frac{12B}{\tau_c^4}; \quad (2.89)$$

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\langle x''^2 \rangle}{\langle x'^2 \rangle}} = \frac{\sqrt{6}}{2\pi\tau_c} \quad \Rightarrow \quad \tau_c = \frac{\sqrt{6}}{2\pi\langle \rho \rangle}. \quad (2.90)$$

A aplicação dessa função  $g^{(1)}(\tau)$ , deduzida a partir da formação de *speckles* dinâmicos, pode ser justificada em experimentos de DLS ao se levar em conta a natureza semelhante dos fenômenos de espalhamento de luz presente em ambos os casos. Conforme discutido na Seção 2.3, no DLS, um feixe de luz é espalhado por partículas em suspensão, criando um padrão de interferência que resulta em flutuações temporais na intensidade do sinal detectado. Essas flutuações são análogas às variações observadas na formação de *speckles* dinâmicos, onde a luz é espalhada por uma superfície irregular ou por partículas em movimento [60, 61].

Essa relação para  $\tau_c$  em função de  $\langle \rho \rangle$ , assim como as apresentadas na Subseção 2.4.2, foram derivadas a partir de contextos específicos de aplicação, oferecendo formas alternativas para estimar o tempo de correlação de funções de correlação específicas. Enquanto as relações apresentadas pelas equações 2.77 e 2.79 prometem uma estimativa de  $\tau_c$  para uma função de correlação com uma forma Lorentziana, a equação 2.83 oferece uma estimativa de  $\tau_c$  para uma função de correlação com comportamento oscilatório e decaimento cossenoidal. Embora tenhamos deduzido uma nova relação para o caso do DLS, testes foram realizados especificamente com as relações descritas pelas equações 2.77 e 2.79, pois, a curva de correlação obtida experimentalmente neste trabalho, assemelha-se à forma Lorentziana, sugerindo uma possível aplicação em experimentos de DLS.

## 2.5.2 DLS e a Densidade de Máximos

Conforme discutido no início desta seção, ao conhecermos o tempo de correlação  $\tau_c$ , podemos determinar o diâmetro médio das partículas em suspensão através da Equação de Stokes-Einstein (ver equação 2.54). Primeiramente, reescrevemos a equação em função do diâmetro hidrodinâmico  $d_h$ ,

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}. \quad (2.91)$$

Considerando que o coeficiente de difusão  $D$  está relacionado à taxa de decaimento  $\Gamma$  da função de correlação pela equação  $D = \Gamma/q^2$ , onde  $q$  é o vetor de espalhamento dado por  $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ , podemos reescrever a Equação de Stokes-Einstein da seguinte forma

$$d_h = \frac{k_B T q^2}{3\pi\eta \Gamma}, \quad (2.92)$$

e como  $\Gamma^{-1} = \tau_c$ , a expressão final se torna

$$d_h = \frac{k_B T q^2}{3\pi\eta} \tau_c, \quad (2.93)$$

onde o diâmetro hidrodinâmico  $d_h$  agora passa a estar diretamente relacionado ao tempo de correlação  $\tau_c$  da função de correlação.

Essa derivação ilustra como a teoria dos máximos pode ser aplicada no contexto de um experimento de DLS para se obter informações detalhadas sobre as dimensões de partículas sujeitas ao movimento browniano. Utilizando a densidade média de máximos, é possível calcular  $\tau_c$  e, conseqüentemente, determinar o diâmetro hidrodinâmico  $d_h$  das partículas em suspensão. Essa abordagem, fornece uma rota simples e quantitativa para obtermos o tempo de correlação associado a uma dada evolução temporal caótica, permitindo a determinação desse comprimento a partir de uma única medida experimental da densidade média de máximos.

Essa abordagem não apenas simplifica o processo experimental, mas também pode ampliar a capacidade de análise de sistemas complexos, tornando-se uma ferramenta poderosa para a investigação científica em diversas áreas. A aplicação da teoria dos máximos em DLS pode representar um avanço significativo na caracterização de partículas em suspensão, oferecendo um método eficiente e robusto para a análise de fenômenos caóticos em sistemas dinâmicos.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Introdução

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada da metodologia desenvolvida nesta pesquisa, abrangendo aspectos cruciais do processo experimental e da análise de dados para a obtenção do diâmetro médio das nanopartículas de sílica. Iniciamos com a apresentação dos métodos utilizados para a síntese das amostras e sua caracterização prévia, detalhando os procedimentos de produção e as técnicas de análise empregadas para assegurar a confiabilidade dos resultados finais. Em seguida, discutiremos os testes conduzidos com diferentes equipamentos para a captura e registro dos dados, explicando as motivações que nos levaram à escolha dos equipamentos mais adequados para este trabalho. Além disso, descrevemos as configurações utilizadas durante as etapas iniciais da pesquisa, proporcionando uma visão clara das montagens experimentais e da lógica por trás de cada arranjo. Posteriormente, abordaremos a coleta sistemática dos dados, detalhando as práticas laboratoriais e os cuidados tomados para garantir a precisão e a confiabilidade dos dados obtidos. Finalmente, apresentamos as técnicas empregadas para processar e interpretar os dados coletados.

### 3.2 Processo de Sintetização e Caracterização Prévia das Amostras

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas três amostras de nanopartículas de sílica com tamanhos distintos. Exceto pelas duas primeiras amostras, apenas as dimensões da terceira amostra eram desconhecidas. No entanto, com base nas informações sobre o volume de certos componentes específicos utilizados em sua síntese, as dimensões da terceira amostra puderam ser estimadas. Nas subseções a seguir, serão apresentados os detalhes do processo de síntese das amostras, conforme descritos em [62], e os procedimentos realizados previamente para se determinar o tamanho das duas primeiras amostras.

### 3.2.1 Síntese das Amostras de Sílica

A síntese das amostras de sílica se deu inicialmente com a preparação de uma mistura de 4,00 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) com 50 mL de etanol anidro em um frasco de vidro de 60,00 mL. Após a mistura, 4,00 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram adicionados ao frasco para elaboração da primeira amostra. O volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado ao meio reacional é crucial para o controle do tamanho das nanopartículas de sílica, influenciando diretamente no tamanho final das partículas. Tendo isso em vista, quantidades específicas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram utilizadas para a síntese das três amostras: 4,00 mL para a primeira amostra, 4,75 mL para a segunda e 5,75 mL para a terceira amostra.

Para evitar que o  $\text{NH}_4\text{OH}$  evapore, é extremamente importante garantir que o frasco esteja bem fechado. Uma vez que se tenha todos os reagentes misturados, o recipiente é levado a um banho de ultrassom de tal maneira que o nível da água do banho de ultrassom coincida com o nível dos reagentes dentro do frasco. De acordo com [62], é recomendado que o frasco contendo os reagentes permaneça no mesmo ponto durante esse processo para garantir uma distribuição mais uniforme das ondas ultrassônicas ao redor do frasco. Conforme descrito em [62], o ponto ideal é a região central do aparelho, onde o frasco deverá permanecer por duas horas.

Decorridas as duas horas no banho de ultrassom, o colóide de sílica deve ser transferido para uma placa de Petri, onde permanecerá em repouso durante quatro horas para permitir a evaporação dos resquícios de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em seguida, para obter o pó de nanopartículas de sílica, o colóide deve ser levado a um forno para secagem. Inicialmente, a temperatura do forno é elevada até 70 °C, para evaporar todo o etanol presente. Após isso, a temperatura do forno é aumentada para 110 °C, a fim de remover o excesso de água e, assim, obter o pó de nanopartículas de sílica. Em seguida, as partículas são transferidas para um béquer de 150,00 mL e suspensas em 100,00 mL de tolueno. Essa suspensão é submetida a um banho de ultrassom por uma hora e, depois, a agitação magnética por quatro horas. Dessa forma, será possível suspender as partículas em uma concentração conhecida, permitindo determinar o número de partículas por mL. Esse processo será detalhado na subseção a seguir.

### 3.2.2 Caracterização Prévia das Amostras

Considerando que estamos investigando uma nova forma de caracterizar nanopartículas, realizar a caracterização prévia das amostras utilizando técnicas já estabelecidas na literatura é essencial para efeitos de comparação. Optamos, portanto, por duas técnicas amplamente utilizadas: a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e a técnica convencional de DLS, cuja abordagem é descrita na Subseção 2.3.2. Dessa forma, além da TEM, também será possível compararmos a abordagem apresentada nesta dissertação com a abordagem comumente utilizada por equipamentos de DLS disponíveis no mercado.

A TEM foi realizada utilizando um microscópio eletrônico FEI Tecnai20 de 200 kV do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). A análise via DLS foi realizada com um NPA 152-32A Zetatrac (Microtrac), também pertencente ao CETENE. Para a TEM,

foi retirado um volume de 100  $\mu\text{L}$  da primeira amostra de sílica e diluído em 8 mL de etanol. Em seguida, a amostra foi submetida a um banho de ultrassom por pelo menos cinco minutos para evitar a possível presença de aglomerados durante o processo de análise. Após o banho de ultrassom, a amostra foi gotejada em uma tela do tipo *holey carbon* apropriada para TEM, sendo necessário esperar pelo menos uma hora para que a tela estivesse seca e pronta para análise. O tempo de espera pode variar dependendo do tipo de material em que as amostras são diluídas. Para garantir uma estimativa representativa, foram avaliadas cerca de mil partículas da amostra.

Considerando que as amostras possuíam diferentes tamanhos e concentrações de partículas por volume, foi necessário realizar diferentes diluições para a análise via DLS. Em se tratando de DLS, testar diferentes diluições durante o processo de análise é extremamente comum e recomendável para obter resultados confiáveis. Para a análise da primeira e da segunda amostra, foram retirados volumes de 200  $\mu\text{L}$  e 100  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Ambas as amostras foram inicialmente diluídas em 2 mL de etanol e, gradualmente, medições foram realizadas com diluições um pouco maiores até que se obtivesse o mesmo diâmetro médio correspondente a cada amostra, independentemente da diluição utilizada.

A Tabela 3.1 mostra a concentração e o diâmetro médio de cada amostra, assim como a quantidade de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizada no processo de sintetização. No entanto, vale ressaltar que o diâmetro médio da terceira amostra (A3) foi estimado levando-se em conta apenas a quantidade de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizada em sua síntese. Essa estimativa foi possível com base nos resultados apresentados em [62], onde é possível observar a influência do volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tamanho das partículas de sílica durante o processo de síntese.

Amostra	$\text{NH}_4\text{OH}$ (mL)	Diâmetro DLS (nm)	Diâmetro TEM (nm)	Concentração (part./mL)
A1	4,00	$146 \pm 28$	$120 \pm 21$	$6,80 \times 10^{12}$
A2	4,75	$226 \pm 50$	-	$1,20 \times 10^{12}$
A3	5,75	$\approx 300$	-	-

Tabela 3.1: Diâmetros estimados através das técnicas de DLS e TEM. A segunda coluna mostra a quantidade de amônia utilizada na síntese de cada amostra. Nas colunas três e quatro, são apresentados os diâmetros estimados para cada amostra via DLS e TEM, respectivamente. Apenas a primeira amostra (A1) teve o diâmetro calculado por ambas as técnicas, enquanto o diâmetro da terceira amostra (A3) foi estimado com base apenas no volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  usado em sua síntese. A última coluna apresenta uma estimativa aproximada do número de partículas por volume em cada amostra.

Uma vez que se conheça o diâmetro médio das partículas, torna-se possível determinar a concentração de partículas por volume (part./mL). Como exemplo, podemos retirar um volume de 10 mL da amostra de sílica diluída em etanol e submetemos a mesma ao processo de secagem em forno. Após isso, assim que a amostra atingir a temperatura ambiente, podemos leva-la para pesagem em uma balança onde iremos obter uma massa total  $M$ . Em seguida, basta dividirmos essa massa total pela massa  $m$  de uma única partícula para obtermos o número de partículas por volume.

Considerando que as partículas são esféricas, podemos usar a equação  $d = m/v$ , em que  $d$  representa a densidade das partículas e  $v$  é o volume de uma única partícula de sílica, calculado pela equação  $v = 4\pi r^3/3$ . Assim, ao tomarmos uma densidade  $d$  (Ex.:  $d = 2 \text{ g/cm}^3$ )

podemos estimar a massa  $m$  através da relação

$$m = \frac{4\pi d}{3} r^3, \quad (3.1)$$

e conseqüentemente, obtermos o número de partículas de sílica presentes em 10 mL de etanol.

### 3.3 Equipamentos e Materiais Utilizados

Durante as etapas iniciais deste trabalho, foram testados diferentes equipamentos para a captação e registro dos dados. Primeiro, utilizamos um detector de potência óptica da Thorlabs, modelo PM100D (ver Figura 3.1). Esse detector possui um sensor fotodiodo acoplado a ele. Também dispõe de um software para computadores com algumas opções adicionais para configuração e controle de captura e registro de dados. No entanto, sua resolução temporal mostrou-se insuficiente para um experimento de DLS, sendo incapaz de registrar um número satisfatório de pontos em um intervalo suficientemente pequeno. Além disso, o sensor disponível nesse equipamento não conseguiu captar com precisão a luz espalhada pelas nanopartículas de sílica, resultando apenas na presença de ruído eletrônico nos dados capturados. Nas Seções 3.4, 3.5 e 3.6, discutiremos em detalhes como a influente presença de ruído se mostrou um desafio para a realização de um experimento de DLS, dadas as condições e os equipamentos experimentais disponíveis. Nessas seções, também iremos discutir sobre as medidas que foram tomadas para lidar com tal empecilho.



Figura 3.1: Detector de potência óptica PM100D da Thorlabs utilizado nas etapas iniciais desta pesquisa. Esse dispositivo é equipado com um sensor do tipo fotodiodo e conta com um software especializado para computadores, que permite tanto o controle do equipamento quanto o armazenamento dos dados medidos.

Fonte: Página da Thorlabs.

Com o objetivo de melhorar a captação do sinal, outros dois sensores foram testados. Diferentemente do sensor anterior, esses dois sensores possuem maior sensibilidade à luz, assim como uma maior resolução temporal para registrar um número maior de pontos em um intervalo menor. Esses sensores, também do tipo fotodiodo, foram adquiridos separadamente, sem equipamento para leitura e armazenamento de dados acoplados a eles. Esses sensores são comumente utilizados em montagens experimentais customizadas para as mais diversas finalidades. Para leitura e armazenamento de dados, é possível utilizar um osciloscópio. Assim, utilizamos primeiramente um osciloscópio Signumtechs, modelo SDS1102, com resolução de 100 MHz e capacidade de amostragem de 1 GSa/s. No entanto, esse osciloscópio não possuía uma resolução

temporal compatível com os sensores, registrando os dados em intervalos um pouco maiores, resultando em um número de pontos menor do que os sensores poderiam registrar. Além disso, a captura de dados ocorria apenas por alguns segundos, impossibilitando a aquisição de uma série temporal suficientemente grande para se obter uma correlação entre as flutuações do sinal e o diâmetro médio das partículas. Tanto os sensores quanto o osciloscópio podem ser vistos na Figura 3.2.



Figura 3.2: À esquerda, temos uma ilustração dos sensores do tipo fotodiodo utilizados nas etapas iniciais desta pesquisa. Em nosso caso, esses sensores faziam parte de uma montagem customizada que permite sua conexão em osciloscópios. À direita, está o osciloscópio Signumtechs SDS1102 com resolução de 100 MHz e capacidade de amostragem de 1 GSa/s.

Fonte: Compilação do autor.<sup>1</sup>

Também testamos outro osciloscópio. Desta vez, utilizamos um osciloscópio Agilent Technologies, modelo DSO3202A (Figura 3.3). Esse osciloscópio possuía uma capacidade de amostragem semelhante ao anterior (1 GSa/s), mas, com uma resolução maior de 200 MHz. Apesar de registrar um número maior de pontos, esse osciloscópio também não permitia que a aquisição de dados fosse realizada por um tempo suficientemente longo, durando apenas alguns segundos. Durante os testes, verificamos que, assim que o sinal preenche completamente a tela do osciloscópio, os dados salvos começam a ser substituídos por novos dados, o que, mais uma vez, impossibilita a coleta de dados suficientes para encontrar uma correlação entre a flutuação do sinal e o diâmetro médio das partículas.



Figura 3.3: Osciloscópio DSO3202A da Agilent Technologies, utilizado como alternativa ao modelo anterior da Signumtechs. Esse osciloscópio possuía uma capacidade de amostragem semelhante ao anterior (1 GSa/s), mas, com uma resolução maior de 200 MHz.

Fonte: Página da Astena.

Foi com o osciloscópio Tektronix, modelo MSO2024B, que conseguimos realizar a coleta de dados de maneira satisfatória. Esse osciloscópio também possui uma resolução de 200 MHz

<sup>1</sup>Montagem a partir de imagens coletadas nos sites do Aliexpress e da Americanas.

e capacidade de amostragem de 1 GSa/s. No entanto, ele nos permite ajustar o intervalo de aquisição de dados para até vinte minutos, o que é mais do que suficiente para nosso propósito. Para a captação do sinal de luz espalhada, optamos por utilizar um fotodetector ainda mais preciso da Thorlabs, modelo APD110A. Por último, utilizamos um laser de Hélio-Neônio (He-Ne) com comprimento de onda central de 632 nm e potência de 1,6 mW da Melles Griot. Esses foram os itens que utilizamos na composição final do nosso experimento de DLS e que podem ser vistos na Figura 3.4.



Figura 3.4: Equipamentos ópticos utilizados na composição final do nosso experimento de DLS. No canto superior esquerdo, está o fotodetector APD110A da Thorlabs. À direita do fotodetector, encontra-se o osciloscópio MSO2024B da Tektronix com resolução de 200 MHz e capacidade de amostragem de 1 GSa/s. No centro, logo abaixo desses itens, está o laser He-Ne da Melles Griot com comprimento de onda de 632 nm e potência de 1,6 mW.

Fonte: Compilação do autor.<sup>2</sup>

A Figura 3.5 apresenta todos os equipamentos e materiais utilizados durante a preparação e manuseio das amostras, com exceção apenas do transferidor que foi utilizado para posicionar o fotodetector em um ângulo específico em nosso experimento de DLS. Para auxiliar na diluição, foram utilizados três béqueres de 100 mL, três cubetas de vidro e pipetas descartáveis de 3 mL para o manuseio das amostras. Para evitar a possibilidade de contaminação entre elas, optamos por utilizar sempre o mesmo béquer e a mesma cubeta para cada amostra. Tendo em vista que as amostras já estavam diluídas em etanol, optamos por também utilizar o mesmo tipo de material para elaborar novas diluições para o posterior processo de análise. O etanol utilizado possuía 96% de pureza e foi assumido um coeficiente de viscosidade de  $1,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  para uma temperatura de aproximadamente  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esse valor foi adotado por ser referência na literatura [63, 64]. A aferição da temperatura das amostras, um fator crucial durante o processo de análise, foi realizada com um termômetro digital tipo espeto da Incoterm. Por último, utilizamos um aparelho de banho de ultrassom Branson, modelo 200. Esse aparelho foi utilizado durante o processo de preparação das amostras com o intuito de evitar a presença de aglomerados durante a coleta de dados. O seu uso será melhor discutido na Subseção 3.5.1.

<sup>2</sup>Montagem a partir de imagens coletadas nos sites da Thorlabs, Tequipment e Recycledgoods.



Figura 3.5: Equipamentos e materiais utilizados durante a preparação e manuseio das amostras, com exceção apenas do transferidor que foi utilizado para medir o ângulo do sensor em relação ao feixe do laser.

Fonte: Compilação do autor.<sup>3</sup>

### 3.4 Arranjos Experimentais

Conforme apresentado na Figura 2.3, presente na Subseção 2.3.3, o arranjo experimental típico de um experimento de DLS possui uma configuração relativamente simples. No entanto, o ângulo em que o fotodetector é posicionado em relação ao feixe de luz incidente mostrou-se de fundamental importância para a captação adequada da luz espalhada pelas nanopartículas de sílica. Diante desse contexto, testamos diferentes configurações durante as etapas iniciais deste trabalho. Nessas configurações, variamos o ângulo do fotodetector enquanto analisávamos os níveis de intensidade da luz espalhada que chegavam até o sensor. Além disso, em algumas configurações, optamos por utilizar lentes convergentes para auxiliar na focalização do laser e, conseqüentemente, tentar melhorar a qualidade do sinal captado pelo fotodetector. A Figura 3.6 ilustra as quatro configurações experimentais que foram testadas ao longo deste trabalho.

Na primeira configuração, representada pela Figura 3.6.a, utilizamos uma lente convergente com distância focal de 5 cm para focalizar o feixe na amostra. Nessa configuração, o sensor foi posicionado em um ângulo fixo de  $90^\circ$ . No entanto, o sinal de luz espalhada pelas amostras captado pelo sensor era praticamente inexistente, resultando apenas na presença de ruído eletrônico. Na configuração representada pela Figura 3.6.b, utilizamos uma segunda lente idêntica à primeira para também focalizar a luz espalhada no fotodetector. Porém, não houve mudanças significativas na qualidade do sinal, resultando novamente apenas na presença de ruído eletrônico.

Para melhorar a qualidade do sinal, posicionamos o fotodetector em ângulos menores, buscando aumentar a intensidade do sinal captado a ponto de superar o ruído eletrônico. Testamos ângulos entre  $20^\circ$  e  $40^\circ$ , variando em intervalos de  $5^\circ$ . Durante os testes, o ângulo de  $20^\circ$  se mostrou mais adequado, possibilitando a captação de um sinal mais intenso. As Figuras 3.6.c e 3.6.d ilustram as configurações finais. Na última configuração, a qual veio a se tornar padrão em nosso experimento, optamos por remover a lente convergente que focalizava o feixe

<sup>3</sup>Montagem a partir de imagens coletadas nos sites da Unifiltro, Americanas, MFL Acessórios, Tecno Ferramentas, Spectra Services, Mercado Livre e TEFSI Group LTDA.

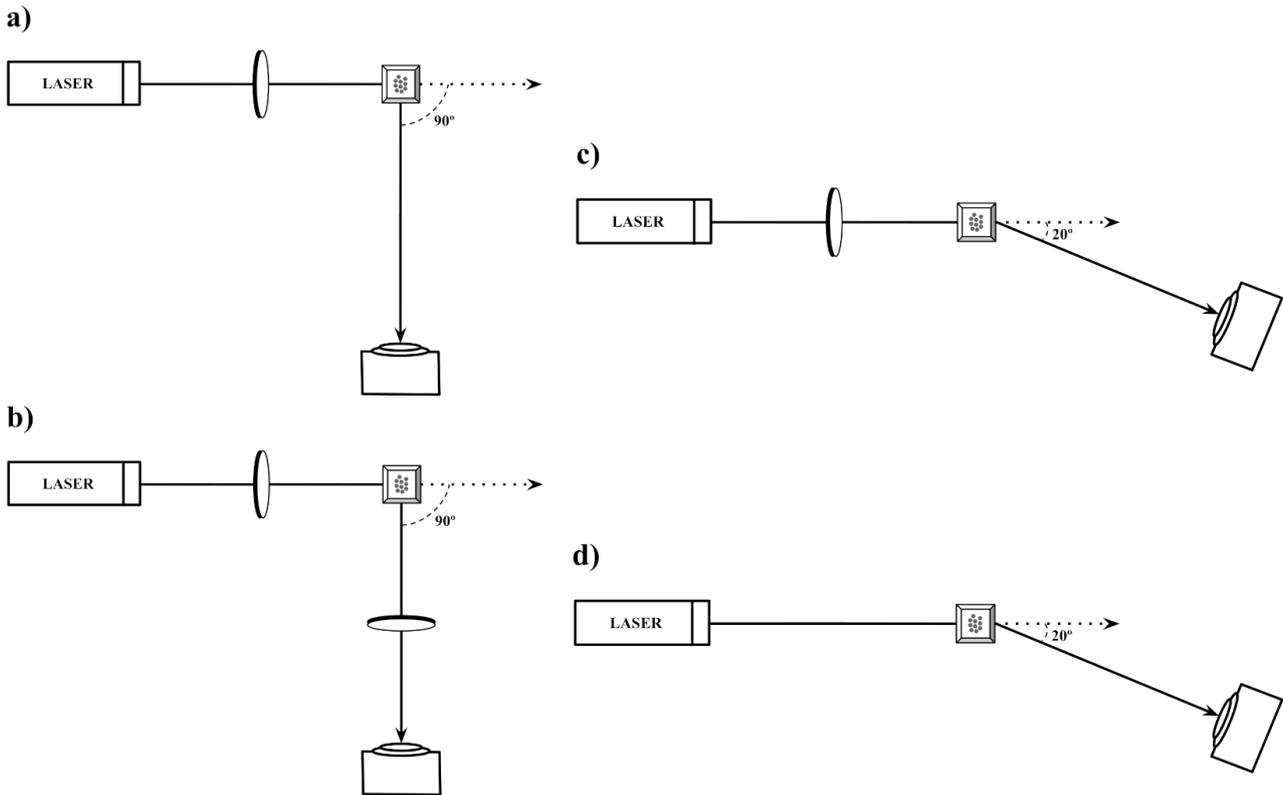


Figura 3.6: Esquema ilustrativo das configurações experimentais testadas. Na primeira configuração (Figura a), foi utilizada uma lente convergente com distância focal de 5 cm, posicionando-se o fotodetector a um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao feixe incidente. Na segunda configuração (Figura b), manteve-se o ângulo do sensor, porém adicionou-se uma segunda lente, idêntica à primeira, para focalizar a luz espalhada no fotodetector. Na terceira configuração (Figura c), utilizou-se apenas a primeira lente para focalizar o feixe na amostra, enquanto o fotodetector foi posicionado a  $20^\circ$  em relação ao feixe incidente, com o objetivo de melhorar a intensidade do sinal de espalhamento. Por fim, na quarta e última configuração (Figura d), a lente convergente foi removida, permitindo o aumento do diâmetro do laser e, conseqüentemente, a interação com um maior número de partículas por volume para aumentarmos as chances de mais luz espalhada chegar até o fotodetector.

na amostra. Ao remover a lente, permitimos que o diâmetro do feixe aumentasse, possibilitando que mais partículas interagissem simultaneamente com o feixe, aumentando as chances de mais luz espalhada chegar até o fotodetector. Além do ângulo, outro fator importante observado durante os testes foi a distância do fotodetector em relação a cubeta. Distâncias maiores do que 8 cm resultavam em baixa intensidade do sinal de luz espalhada, e conseqüentemente, a presença de ruído voltava a prevalecer no sinal captado. Para a configuração final, o fotodetector foi posicionado a uma distância fixa de aproximadamente 5 cm em relação ao centro da cubeta. Essa distância, se mostrou adequada para uma boa captação do sinal.

A Figura 3.7 mostra imagens reais da configuração final do experimento. Note, que optamos por construir uma espécie de caixa preta para proteger o fotodetector e a amostra de possíveis interferências externas, como a luz ambiente. Mesmo com as luzes apagadas durante a realização do experimento, devido à alta sensibilidade do fotodetector, ele ainda era capaz de captar fótons não visíveis ao olho humano, o que poderia comprometer as medições experimentais.

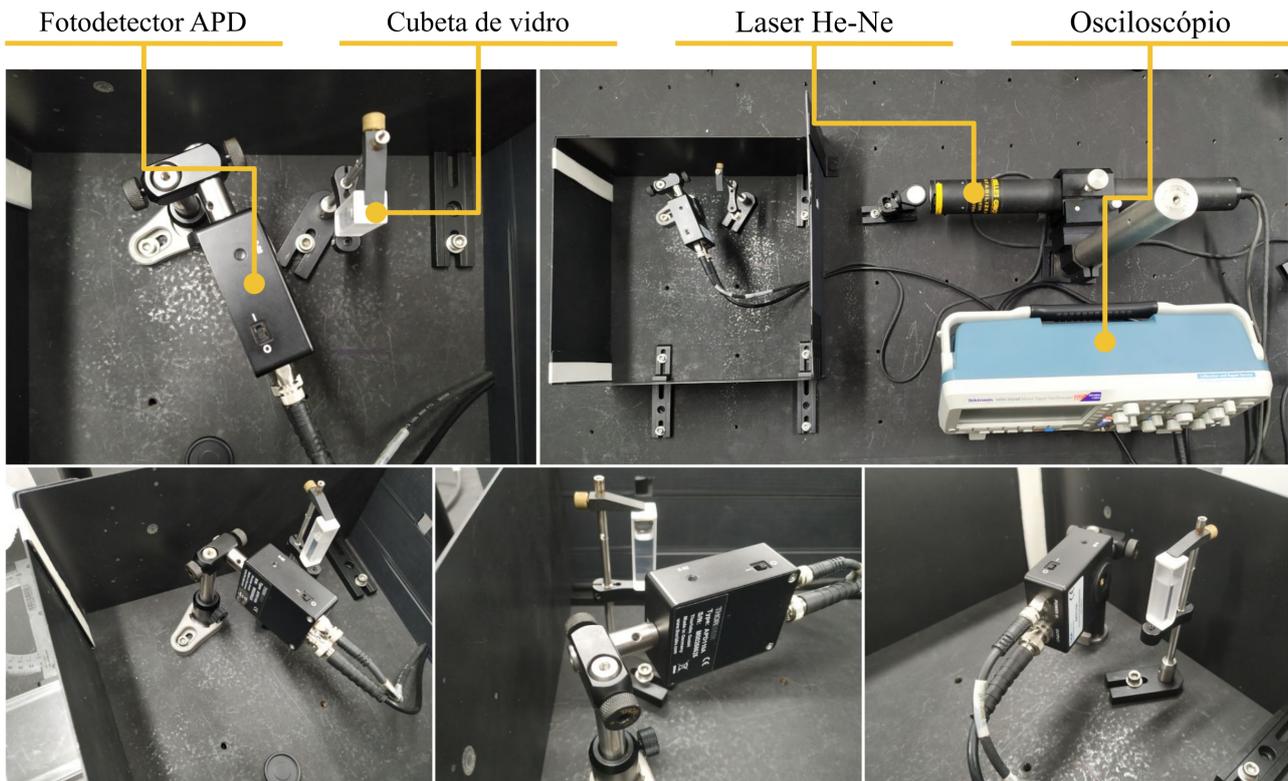


Figura 3.7: Imagens reais da configuração final do experimento de DLS, composta por um laser He-Ne, um fotodetector APD conectado a um osciloscópio, e uma cubeta de vidro para conter as nanopartículas de sílica.

## 3.5 Procedimentos Experimentais

Nesta seção, iremos detalhar os procedimentos experimentais realizados durante a preparação das amostras e calibragem dos equipamentos ópticos, assim como detalhar o processo de coleta de dados.

### 3.5.1 Preparação das Amostras e Estabilização do Laser

Para evitar a formação de aglomerados de partículas durante a coleta de dados, cada amostra de sílica foi submetida inicialmente a um banho de ultrassom por pelo menos dez minutos. O nível da água no banho de ultrassom foi ajustado para atingir metade da capacidade do aparelho. Para garantir uma distribuição uniforme das ondas ultrassônicas em torno da amostra, o frasco contendo a amostra foi posicionado na região central do aparelho. Ao tentar submeter mais de uma amostra simultaneamente ao banho de ultrassom, observou-se que o aparelho não foi capaz de eliminar os aglomerados visíveis de nanopartículas de sílica com eficácia. Portanto, recomenda-se que esse processo seja realizado individualmente para cada amostra, ou seja, uma amostra por vez.

Após o banho de ultrassom, um volume de 1 mL da amostra de sílica foi transferido para um béquer contendo um volume inicial de 100 mL de etanol. No entanto, testes com volumes menores de etanol foram conduzidos para determinar as concentrações mais adequadas para cada amostra, considerando que tanto os diâmetros quanto o número de partículas por volume (part./mL) variavam entre elas. Esses testes permitiram identificar as concentrações que

produziam o máximo de espalhamento possível sem comprometer os resultados, uma vez que a presença de muitas partículas por volume pode levar ao rápido surgimento de aglomerados, resultando em uma análise imprecisa dos dados. De forma análoga, um número insuficiente de partículas por volume pode impossibilitar a correlação do sinal de luz espalhada com o diâmetro médio das partículas.

Outro aspecto importante observado durante a realização deste trabalho, diz respeito a forte presença de ruído nos dados de luz espalhada. Ao analisarmos o gráfico de autocorrelação do sinal, era possível notar um decaimento inicial abrupto da curva de autocorrelação, indicando justamente a presença de ruído nos dados. Porém, enquanto testávamos concentrações menos diluídas para a primeira amostra (A1), percebemos que a quantidade de ruído presente nos dados também diminuía à medida que usávamos menos etanol para elaborar as concentrações. Isso ocorria devido ao fato de haverem mais partículas por volume que poderiam interagir simultaneamente com o feixe, o que contribui não apenas para captação de mais dados provenientes da luz espalhada, mas também para a captação de um sinal mais intenso. No entanto, há um limite para que isso seja de fato viável. À medida que testávamos concentrações cada vez menos diluídas, observamos um aumento gradual nos níveis de ruído novamente, sugerindo a existência de um limiar ideal para minimizar o ruído através da concentração. O mesmo comportamento foi verificado nas outras amostras. Para a segunda amostra (A2), foi necessário um volume de diluição maior para atingir níveis de ruído semelhantes aos de A1, já que as partículas de A2 possuem um diâmetro maior e conseguem espalhar mais luz. Quanto à terceira amostra (A3), que tem o maior diâmetro entre as três, o volume inicial de 100 mL de etanol para 1 mL de amostra se mostrou adequado, resultando nos menores níveis de ruído.

Na Tabela 3.2, estão listadas todas as concentrações testadas para cada amostra, com destaque (\*) para aquelas que se mostraram mais adequadas durante os testes. Essas concentrações permitiram a obtenção de dados com a menor presença de ruído possível, considerando as condições experimentais e os equipamentos disponíveis. Note que, em todas as concentrações, foi utilizado apenas 1 mL de sílica diluída em diferentes volumes de etanol. Na coluna das concentrações, os valores à esquerda correspondem ao volume de sílica, e os valores à direita correspondem ao volume de etanol utilizado (Sílica:Etanol).

Amostras	Concentrações usadas (mL)				
A1	1:100	1:80	1:70	*1:60	1:50
A2	1:100	*1:80	1:70	1:60	1:50
A3	*1:100	1:80	1:70	-	-

Tabela 3.2: Concentrações testadas para cada amostra, com destaque (\*) para aquelas que apresentaram os menores níveis de ruído nos dados. Na coluna de concentrações, os valores à esquerda correspondem ao volume de sílica, e os à direita indicam o volume de etanol utilizado na mistura (Sílica:Etanol).

Dando continuidade ao processo de preparação das amostras, após a elaboração da concentração, a mistura resultante deve ser cuidadosamente homogeneizada. Em seguida, é importante aferir a temperatura da mistura, pois este é um dado essencial para a análise

subsequente, já que a temperatura influencia diretamente o comportamento das partículas no fluido e, portanto, é um parâmetro crítico a ser registrado com precisão.

Depois disso, um volume de 2 mL da mistura é retirado e transferido para a cubeta de vidro, que deve ser posicionada em frente ao laser, conforme mostrado na Figura 3.7. Antes da coleta de dados, recomendamos que a amostra na cubeta permaneça em repouso por pelo menos quinze minutos para que os níveis de agitação das partículas se estabilizem, permitindo que elas assumam um movimento mais natural, isto é, um movimento de fato browniano. Medidas realizadas sem esse tempo de repouso, trouxeram consequências que afetavam diretamente a função de autocorrelação do sinal de luz espalhada.

Outro fator importante a considerar antes da coleta de dados é a calibração do laser. O laser He-Ne da Melles Griot, utilizado neste trabalho, possui um estabilizador de potência acoplado. Após ligar o laser, é necessário aguardar cerca de quinze minutos para obter uma potência estável. Isso é crucial, pois a presença de oscilações de intensidade pode impactar diretamente a função de autocorrelação do sinal de luz espalhada. Na Seção 4.5, discutiremos em detalhes como esses aspectos podem interferir no processo de análise desenvolvido neste trabalho.

### 3.5.2 Coleta de Dados

Decorrido o tempo de estabilização do laser e o tempo de repouso da amostra na cubeta, a coleta de dados pode ser iniciada. Primeiro, ajustamos a escala de exibição dos dados no osciloscópio para mostrar o máximo de pontos possíveis na tela, pois o osciloscópio Tektronix (modelo MSO2024B) só pode registrar as informações dentro do intervalo de exibição da tela. Em seguida, ativamos a função de filtragem de ruído disponível no próprio osciloscópio para auxiliar na remoção de ruídos. Essa função nos permite configurar uma frequência de corte que, se ajustada corretamente, pode reduzir consideravelmente o ruído eletrônico proveniente do próprio equipamento.

Para determinar a frequência de corte mais adequada, analisamos o comportamento do sinal à medida que variamos essa frequência. A princípio, o sinal era registrado sem a presença do laser interagindo com a amostra, garantindo que estávamos filtrando apenas o ruído. Em seguida, analisamos o comportamento do sinal com o laser interagindo com a amostra. Com o filtro ajustado para uma frequência de corte de 1,4 kHz e sem a presença da cubeta com as amostras, o sinal registrado pelo osciloscópio praticamente não apresentava oscilações significativas. O sinal proveniente da luz espalhada pelas nanopartículas de sílica, por outro lado, apresentava oscilações muito mais significativas. Dentre as frequências disponíveis, essa foi a que mais se adequou ao perfil de espalhamento das amostras de sílica.

Utilizando as concentrações destacadas na Tabela 3.2, foram realizadas dez medidas consecutivas para cada amostra, com cada uma durando cerca de seis minutos, totalizando aproximadamente uma hora para a aquisição completa dos dados. Adicionalmente, foram consideradas medidas com concentrações próximas às destacadas, com o intuito de avaliar o impacto das variações de concentração no cálculo final do diâmetro médio das nanopartículas.

Cada medida, foi salva em um arquivo no formato .CSV contendo todos os dados referentes à intensidade luminosa e ao tempo de aquisição. Por fim, esses dados foram transferidos para um computador para posterior análise.

## 3.6 Tratamento e Análise dos Dados

Para o tratamento e análise dos dados, foram escritos três *scripts* em Python. O primeiro *script* (Apêndice A.1), é responsável por realizar a limpeza dos dados, removendo linhas e colunas com informações irrelevantes para a análise. Esse mesmo *script*, também é responsável por aplicar um filtro passa-baixa para remover ruídos residuais que acabam por passar pelo filtro do osciloscópio. O segundo *script* (Apêndice B.1), possui o papel de calcular a autocorrelação dos dados originais e dos dados filtrados, assim como calcular a correlação cruzada entre ambos os dados. Esse é um passo importante que iremos discutir em detalhes mais adiante. O terceiro *script* (Apêndice C.1), tem o papel de realizar a análise final dos dados, sendo responsável por fazer a contagem de picos e o cálculo final do diâmetro médio das nanopartículas de sílica.

Mesmo utilizando o filtro do osciloscópio, não foi possível obtermos dados sem a mínima presença de ruído. Por isso, se fez necessário a utilização de um segundo filtro para eliminarmos o máximo possível de sua presença. Dentre as opções disponíveis no osciloscópio, poderíamos optar por uma frequência de corte que iria filtrar ainda mais os dados. Porém, uma filtragem excessiva poderia resultar na perda de picos gerados pelas flutuações de intensidade, o que prejudicaria a correlação direta entre a densidade de picos e o diâmetro médio das nanopartículas.

Sabemos que há diversos tipos de filtros que operam de diferentes formas, mas optamos por usar um filtro passa-baixa devido à sua natureza de funcionamento. Um filtro passa-baixa permite a passagem de sinais com frequências abaixo de um determinado valor de corte, atenuando as frequências mais altas. Isso é particularmente útil para eliminar ruídos de alta frequência que podem distorcer os dados sem afetar significativamente o sinal de interesse, que em nosso caso, está em frequências mais baixas.

Para efeito de comparação, também testamos outros filtros. Um deles foi o filtro passa-alta, que opera de maneira oposta ao filtro passa-baixa. O filtro passa-alta permite a passagem de sinais com frequências acima de um determinado valor de corte, atenuando as frequências mais baixas. No entanto, o filtro passa-alta não foi tão eficaz em nosso caso, pois o sinal de interesse estava predominantemente em frequências mais baixas. A aplicação deste filtro resultou na atenuação de partes importantes do sinal, provocando inúmeras distorções nos dados finais. Outro filtro testado foi o filtro de suavização simples, comumente chamado de *Smoothing Filter*. Este filtro visa reduzir a variação entre os pontos de dados consecutivos, suavizando flutuações rápidas. Embora eficaz na redução de ruído em séries temporais, ele pode suavizar excessivamente o sinal, resultando na perda de detalhes importantes que são críticos para a análise precisa do comportamento das partículas. Em nossos testes, houve trechos em que

o filtro não foi capaz de reproduzir o comportamento da curva original com precisão, resultando em distorções e até mesmo na presença de picos inexistentes na curva original. Esses testes comparativos reforçaram a escolha do filtro passa-baixa como sendo o mais adequado para o nosso tratamento e análise dos dados.

O segundo *script*, que desempenha um papel crucial em nosso método de análise, é responsável por calcular a autocorrelação dos dados filtrados e dos dados originais, bem como a correlação cruzada entre eles. Através do gráfico de autocorrelação gerado por este *script*, analisamos o comportamento do ruído à medida que variávamos as concentrações, o que nos permitiu determinar as concentrações mais adequadas para cada amostra. Nessa análise, foi possível notar uma queda abrupta nos valores iniciais devido à forte presença de ruído. Portanto, ao testar diferentes concentrações, focamos no comportamento inicial da função de autocorrelação para identificar a concentração que apresentasse um decaimento mais acentuado. Como mencionado na Subseção 3.5.1, isso nos permitiu selecionar as melhores concentrações com a menor presença de ruído.

O cálculo da correlação cruzada entre os dados originais e filtrados foi utilizado como parâmetro de padronização do filtro passa-baixa. Após inúmeras medições, observamos que a presença de ruído era muito mais intensa nas medidas da primeira amostra, que possuía um diâmetro médio menor em relação às outras amostras. O mesmo foi observado para a segunda amostra, onde suas medidas apresentavam mais ruído do que as medidas da terceira amostra. O fato de o ruído afetar as amostras de forma diferente implicava que o filtro também deveria ser configurado de maneira distinta para cada uma delas.

Para isso, definimos diferentes frequências de corte para cada tipo de medida, a fim de garantir que apenas o necessário fosse filtrado e com a mínima perda de informações possível. Utilizamos a correlação cruzada justamente com esse intuito. Ao realizarmos a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados, obtínhamos uma terceira curva de correlação iniciando com um valor abaixo de um, indicando o grau de semelhança entre as duas curvas.

Utilizamos a primeira amostra como referência para calibrar nosso filtro, ajustando-o até que obtivéssemos valores próximos ao seu diâmetro médio. Com o filtro ajustado para esse valor, calculamos a correlação cruzada, que forneceu um valor inicial a ser utilizado como parâmetro de padronização para configurar os filtros das segunda e terceira amostras. Assim, bastava ajustar os filtros até que se obtivesse o mesmo grau de correlação cruzada entre a curva original e a curva filtrada. Foi dessa forma, que estabelecemos um parâmetro de padronização que nos auxiliou na configuração final do filtro passa-baixa a ser aplicado em cada amostra.

Ao final, o segundo *script* gerará um arquivo .txt contendo todos os dados resultantes do filtro passa-baixa. Esses dados serão utilizados pelo terceiro *script* para calcular a densidade média de máximos e o diâmetro médio das nanopartículas de sílica.

Para calcular a densidade média de máximos, o *script* começa realizando a contagem de picos em intervalos graduais do conjunto de dados. Essa contagem, ocorre inicialmente em um intervalo arbitrário de 500 linhas do arquivo, com incrementos graduais de 10 linhas (Ex.: 500, 510, 520, ...,  $N$ ). A densidade média de máximos é então calculada dividindo-se o número

de picos pelo intervalo de tempo correspondente à contagem,

$$\langle \rho \rangle = \frac{\text{Número de Picos}}{\Delta t}, \quad (3.2)$$

onde  $\Delta t$  é calculado multiplicando-se o número de linhas pelo passo de tempo em que os dados são registrados pelo osciloscópio. O *script* calcula a densidade de máximos para cada intervalo, resultando em diferentes valores para a densidade. Em seguida, calcula o diâmetro correspondente a cada intervalo e, por fim, fornece a média dos diâmetros a partir do ponto em que os valores começam a estabilizar.

A análise gradual do conjunto de dados permite identificar o ponto em que o número de picos se torna suficientemente grande para fornecer uma estimativa precisa do diâmetro médio das nanopartículas de sílica. Além disso, essa abordagem nos possibilita determinar o menor tempo necessário para estabelecer uma correlação direta entre o número de picos e o diâmetro médio das nanopartículas.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1 Introdução

Este capítulo tem como objetivo apresentar todos os resultados obtidos ao longo desta pesquisa. Primeiro, discutindo sobre os resultados relacionados ao tratamento de ruído, detalhando as técnicas utilizadas e o progresso alcançado em cada etapa do trabalho. Em seguida, abordaremos o processo de calibração do filtro passa-baixa e exploraremos os resultados referentes à estimativa do diâmetro médio das nanopartículas de sílica.

Para calcular o tempo de correlação, optamos por utilizar duas abordagens distintas, ambas baseadas na densidade média de máximos. A primeira abordagem, envolve o uso da relação  $\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$  (equação 2.90), deduzida especificamente para o contexto dos experimentos de DLS. A segunda abordagem aplica às relações  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$  e  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$  (equações 2.77 e 2.79), originalmente desenvolvidas para a análise de flutuações de condutância. Devido à semelhança entre as curvas de autocorrelação obtidas experimentalmente em nosso trabalho e as apresentadas em [17], consideramos apropriado também testar essas equações em nosso estudo.

Os resultados referentes ao diâmetro médio das nanopartículas de sílica, obtidos por ambas as abordagens, foram organizados em seções distintas. Por fim, o capítulo inclui uma seção de considerações finais, onde discutimos alguns aspectos importantes observados ao longo da pesquisa, destacando fatores de risco inerentes à metodologia que podem comprometer tanto a precisão quanto a confiabilidade dos resultados finais.

### 4.2 Tratamento de Ruído

Desde o início deste trabalho, tivemos que lidar constantemente com a forte presença de ruído nos dados. Conforme discutimos nas Seções 3.3 a 3.6, diversas medidas foram tomadas para lidar com tal questão. No início, vimos a importância de utilizarmos um equipamento adequado para captação do sinal. O fotodetector APD110A da Thorlabs foi crucial para a obtenção de dados com níveis menores de ruído. O filtro, presente no osciloscópio Tektronix MSO2024B, proporcionou uma melhora extremamente significativa na redução de ruído. Com-

plementarmente, o filtro passa-baixa desenvolvido em Python foi essencial para eliminar ruídos residuais não removidos nas etapas anteriores. Outro fator importante observado, diz respeito as concentrações utilizadas durante a coleta de dados. Testar diferentes concentrações, nos permitiu compreender como os diferentes volumes de diluição das amostras afetavam os níveis de ruído em cada medida.

Conforme mencionado na Subseção 3.5.1, a abordagem utilizada para analisar os níveis de ruído, consistia em observar o comportamento inicial da função de autocorrelação do sinal captado. Em casos de maior presença de ruído, a curva de autocorrelação apresentava um decaimento inicial mais abrupto, indicando a forte presença de ruído. A Figura 4.1 mostra a curva de autocorrelação de uma medida com apenas ruído no sinal captado. Curvas semelhantes foram obtidas ao calcular a autocorrelação do sinal sem um centro espalhador, ou seja, sem amostras de sílica, e também com o sensor obstruído, sem a presença de fótons. Esse decaimento abrupto da curva indica a ausência de correlação no sinal, sendo esse, um comportamento esperado para um sinal de ruído. No gráfico, o eixo horizontal, denominado Lag, representa o deslocamento entre os pontos da série, enquanto o eixo vertical mostra a correlação entre esses pontos em diferentes momentos. Em outras palavras, o Lag indica o número de períodos de tempo ou, neste caso, o número de valores analisados no conjunto de dados.

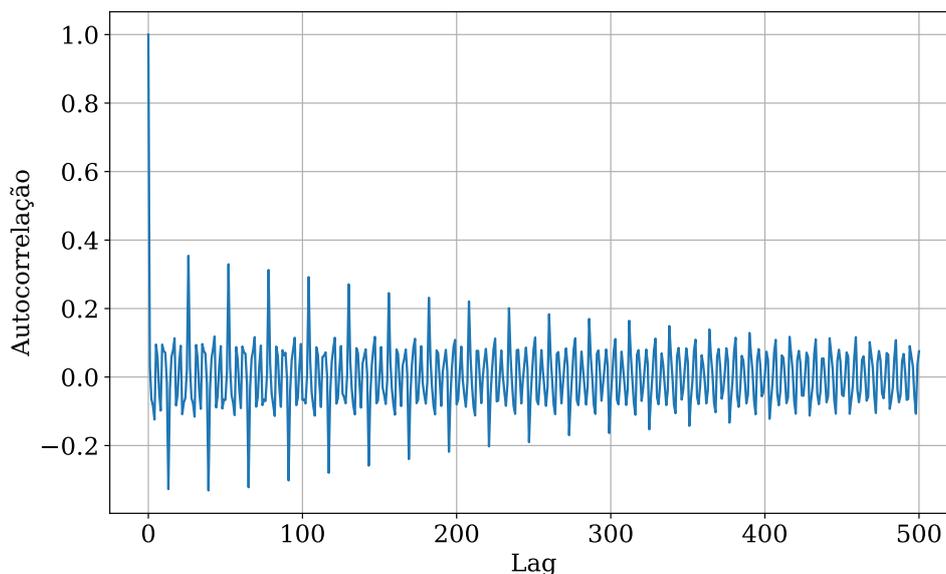


Figura 4.1: Gráfico de autocorrelação de um sinal de ruído. O rápido decaimento inicial da curva indica a ausência de correlação no sinal captado, um comportamento típico de um sinal de ruído. O eixo horizontal, denominado Lag, representa o deslocamento entre os pontos da série, enquanto o eixo vertical exibe a correlação entre esses pontos em diferentes momentos.

Mesmo com as amostras, resultados como esse foram obtidos exaustivamente durante as etapas iniciais dessa pesquisa, principalmente devido ao uso de equipamentos inadequados para a realização de um experimento de DLS. A Figura 4.2 mostra a curva de autocorrelação de um sinal captado com o fotodetector APD110A da Thorlabs. Embora ainda haja um decaimento inicial abrupto na curva de autocorrelação, a partir de um certo ponto observa-se um decaimento mais suave, indicando a presença de correlação. Esse resultado, representou um dos primeiros avanços significativos na redução de ruído.

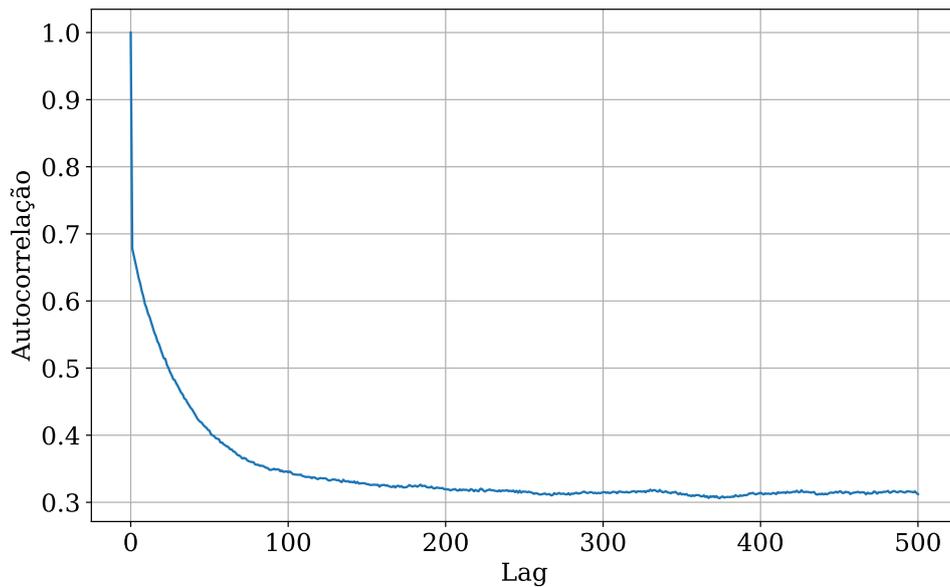


Figura 4.2: Gráfico de autocorrelação gerado a partir de um sinal de espalhamento de luz proveniente de uma amostra de sílica, onde o decaimento inicial abrupto da curva indica a forte presença de ruído nos dados. O sinal para gerar essa curva foi coletado com o fotodetector APD110A da Thorlabs.

Resultados ainda melhores foram obtidos com a utilização do filtro de ruído do osciloscópio Tektronix MSO2024B. Com ele, as medidas subsequentes passaram a apresentar níveis ainda menores de ruído, indicando mais um avanço em sua redução. A curva de autocorrelação na Figura 4.3 foi obtida a partir de uma das medidas realizadas com o filtro de ruído do osciloscópio. Nessa curva, ainda é possível observar um pequeno e rápido decaimento inicial, porém, com o início de um decaimento mais suave logo em seguida. Esse comportamento inicial indica uma leve presença de ruído nos dados, o que nos leva à próxima etapa do processo de redução de ruído: o filtro passa-baixa.

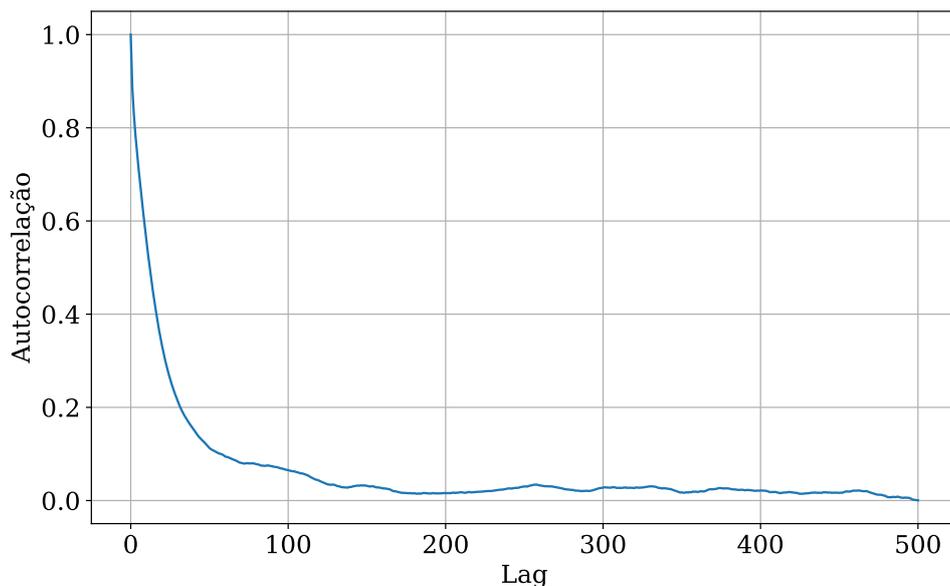


Figura 4.3: Gráfico de autocorrelação gerado a partir de um sinal filtrado pelo osciloscópio Tektronix MSO2024B. Aqui, observa-se uma redução significativa no rápido decaimento inicial da curva, indicando que o filtro do osciloscópio foi capaz de reduzir de forma eficaz a presença de ruído nos dados.

A Figura 4.4, ilustra como o filtro passa-baixa atua no sinal captado pelo fotodetector. Esse filtro, conforme discutido, permite a passagem de sinais com frequências abaixo de um determinado valor de corte, suavizando as frequências mais altas. Com ele, foi possível obter uma curva de autocorrelação com um decaimento inicial mais acentuado. A Figura 4.5 mostra as curvas de autocorrelação geradas antes e após a filtragem. A curva azul corresponde à autocorrelação dos dados originais, sem o filtro passa-baixa. Já a curva laranja foi gerada a partir dos dados filtrados. Como se pode ver, o filtro removeu ruído suficiente para permitir um decaimento inicial mais suave da curva de autocorrelação.

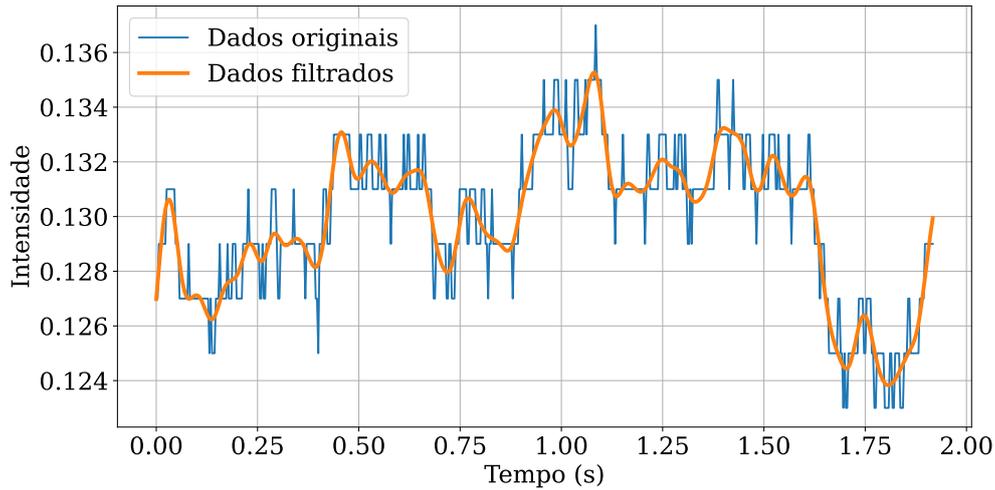


Figura 4.4: Recorte de um sinal de espalhamento coletado com o fotodetector APD110A da Thorlabs e previamente filtrado pelo osciloscópio Tektronix MSO2024B. Aqui, pode-se observar a ação do filtro passa-baixa no sinal captado, conforme ele suaviza as frequências mais altas ao longo do conjunto de dados.

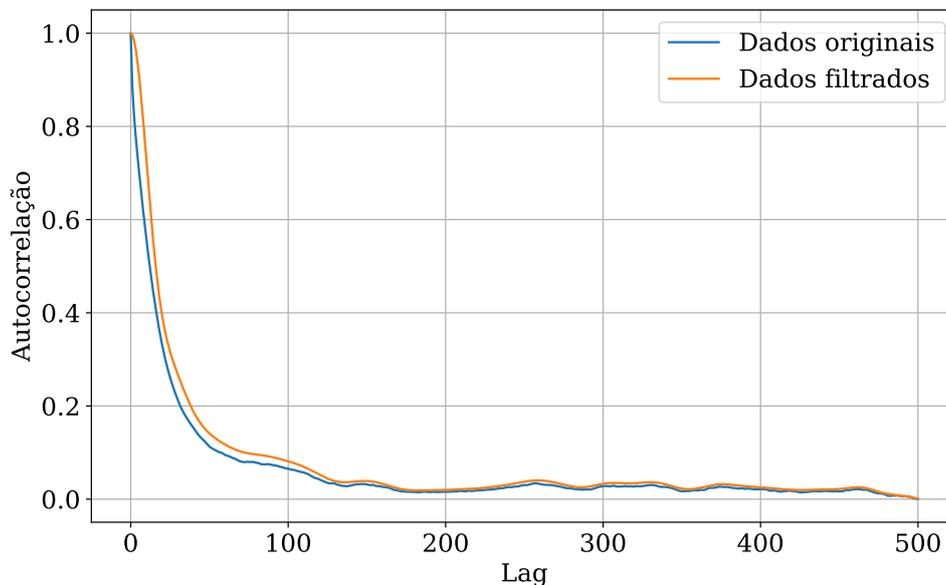


Figura 4.5: Curvas de autocorrelação do sinal de espalhamento antes e após a aplicação do filtro passa-baixa. A curva em azul representa a autocorrelação dos dados originais, sem a filtragem, enquanto a curva em laranja corresponde aos dados após a aplicação do filtro.

A partir desse ponto, a remoção adicional de ruído poderia ser realizada de duas maneiras distintas. A primeira seria através do ajuste do filtro passa-baixa para filtrar ainda

mais o sinal captado; no entanto, uma filtragem excessiva poderia comprometer a qualidade e a confiabilidade dos dados. A segunda alternativa, previamente discutida, envolve ajustar os níveis de diluição das amostras para obter níveis ainda menores de ruído. Por ser uma solução mais viável e confiável, essa foi a abordagem adotada. Apesar de possível, não consideramos a opção de ajustar o filtro do osciloscópio para uma filtragem mais rigorosa devido à limitação no número de frequências de corte disponíveis. Entre as opções oferecidas, apenas a frequência de 1,4 kHz se mostrou adequada, conforme mencionado na Subseção 3.5.2.

A Figura 4.6, mostra duas curvas de autocorrelação onde se pode ver a influência que as concentrações exercem nos níveis de ruído. Essas curvas, foram geradas a partir do sinal coletado de uma das amostras de sílica diluída em 60 e 70 mL de etanol. Em cada concentração, foi utilizado apenas 1 mL da amostra. Ao comparar o comportamento inicial de ambas as curvas, é possível observar que a curva em vermelho, correspondente à concentração de 1:60 mL, apresenta um decaimento inicial abrupto menos prolongado em comparação à curva na cor preta, referente à concentração de 1:70 mL. Embora sutil, essa diferença sugere uma redução no nível de ruído devido à variação na concentração. Além disso, ao analisar a curva de autocorrelação vermelha é possível notar que a redução do ruído provocou um leve alargamento da curva em relação ao eixo vertical.

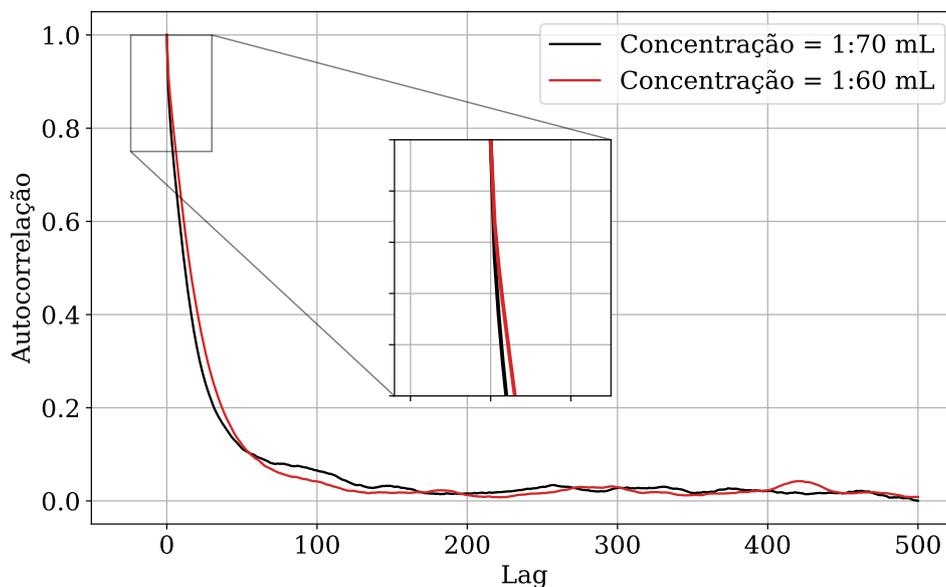


Figura 4.6: Curvas de autocorrelação de uma amostra de sílica diluída em diferentes volumes de etanol. A curva vermelha corresponde a uma diluição de 1 mL de sílica em 60 mL de etanol, enquanto a curva preta representa uma diluição em 70 mL de etanol. Em destaque, o intervalo inicial das curvas mostra que a curva em vermelho, com menor volume de etanol, tem um decaimento abrupto menos prolongado, indicando uma redução de ruído.

Essa variação no comportamento inicial das curvas destaca como a concentração afeta os níveis de ruído nos dados. Ao selecionar diluições mais apropriadas para cada amostra, conseguimos reduzir o ruído, preservando a integridade do sinal e a confiabilidade das medições. Essa abordagem provou ser eficaz na obtenção de dados mais limpos e precisos. Contudo, a redução de ruído através de menores diluições tem um limite. Em nossos testes, concentrações excessivamente altas, ou seja, com volumes ainda menores de diluição, acabaram reintroduzindo ruído nos dados, nos levando a cenários já enfrentados anteriormente. Além disso, conforme

destacado na Subseção 3.5.1, o motivo de não termos utilizado o mesmo volume de diluição para as três amostras, está relacionado a intensidade do sinal de espalhamento, que varia em decorrência do tamanho médio das partículas.

Os gráficos na Figura 4.7 demonstram claramente as diferenças na intensidade dos sinais de espalhamento entre as amostras 1, 2 e 3. Ao compará-los, observamos que a terceira amostra apresenta os maiores níveis de intensidade, seguida pela segunda e primeira amostras, respectivamente. Como mencionado anteriormente, isso se deve ao fato de que partículas maiores espalham luz com maior facilidade e intensidade do que partículas menores, o que justifica o uso de diferentes diluições para se obter níveis de ruído semelhantes entre as amostras. No entanto, assim como os níveis de ruído, esses valores também podem sofrer variações dependendo do volume de etanol usado em cada diluição.

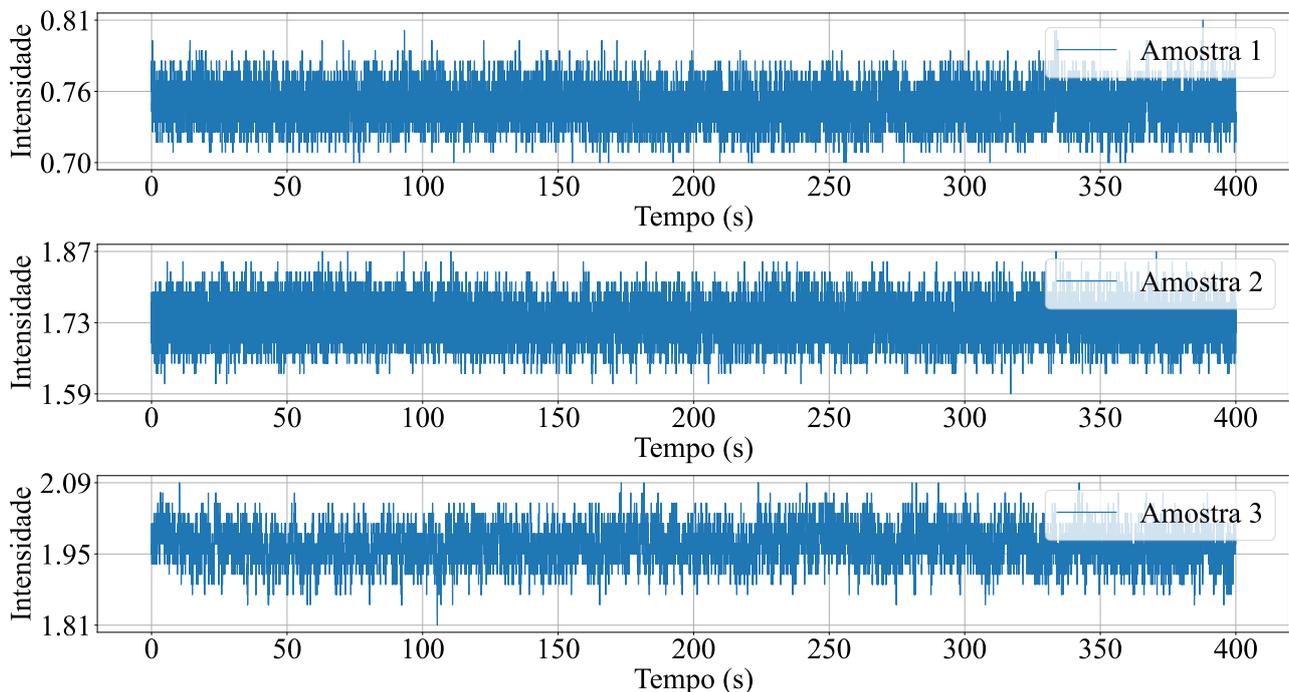


Figura 4.7: Gráficos do sinal de espalhamento das três amostras de sílica. Nota-se que a intensidade do sinal aumenta com o tamanho das partículas, sendo maior na amostra 3, seguida pelas amostras 2 e 1.

Para viabilizar a comparação entre as amostras, todas as condições experimentais foram rigorosamente mantidas constantes. A potência do laser foi mantida em 1,6 mW, e o aparato experimental permaneceu inalterado durante todas as medições. Além disso, as amostras foram mantidas à mesma temperatura de aproximadamente 20 °C, e o tempo de repouso de quinze minutos após o banho de ultrassom foi cuidadosamente controlado.

### 4.3 Resultados Obtidos Utilizando a Equação 2.90

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos com a aplicação da relação  $\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$  (equação 2.90), desenvolvida especialmente ao longo desta pesquisa para experimentos de DLS. Inicialmente, abordaremos o processo de calibração do filtro passa-baixa, utilizando como referência a primeira amostra (A1), com diâmetro médio de aproximadamente

120 nm. Em seguida, apresentaremos os resultados para as amostras A2 e A3, utilizando o critério de padronização do filtro estabelecido a partir de A1. Os primeiros resultados a serem apresentados referem-se às concentrações destacadas na Tabela 3.2, consideradas ideais por apresentarem os menores níveis de ruído, sendo, portanto, as mais adequadas para a calibração inicial e realização das primeiras estimativas. Além disso, também foram realizados testes com outras concentrações, cujos resultados complementam a análise.

### 4.3.1 Calibração do Filtro passa-baixa Utilizando a Amostra A1

Na Seção 3.6, descrevemos em detalhes todo o processo de calibração do filtro passa-baixa, cujo procedimento consiste em utilizar a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados como critério de padronização do filtro. Conforme discutido, o valor inicial da correlação cruzada foi utilizado para nos orientar na calibração do filtro que seria aplicado em cada amostra.

Utilizando a amostra A1, procedemos com a calibração do filtro passa-baixa da seguinte maneira: (i) selecionamos a concentração com os menores níveis de ruído; (ii) definimos uma frequência de corte que resultasse em uma curva com um número de picos suficiente para fornecer uma estimativa satisfatória do diâmetro médio das nanopartículas de A1; (iii) calculamos a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados, ou seja, antes e após a filtragem; e, por fim, (iv) utilizamos o valor inicial da correlação cruzada como referência para ajustar o filtro nas amostras A2 e A3.

A Tabela 4.1, apresenta os diâmetros e os valores de correlação cruzada obtidos para cada uma das medidas de A1, juntamente com a concentração utilizada e a frequência de corte aplicada no filtro passa-baixa. A análise dos resultados revela que, para um diâmetro médio de  $127,61 \pm 2,97$ , o valor inicial da correlação cruzada variou entre 0,953 e 0,964, com uma média de 0,958. Esses resultados foram alcançados ao ajustar o filtro passa-baixa para uma frequência de corte de 35 Hz. A concentração utilizada foi selecionada com base nos níveis de ruído observados em cada medida. Como destacado na Tabela 3.2, entre as concentrações testadas para A1, a diluição de 1:60 mL foi a que apresentou os menores níveis de ruído, tornando-se a mais adequada para a calibração do filtro passa-baixa.

O gráfico na Figura 4.8, apresenta as curvas de autocorrelação e correlação cruzada de uma das medidas de A1. As curvas de autocorrelação, antes e após o processo de filtragem, são exibidas em azul e laranja, respectivamente. Já a curva verde tracejada, corresponde a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados. O valor inicial da correlação cruzada, destacado no canto superior esquerdo do gráfico, indica o grau de semelhança entre os dois conjuntos de dados. Esse valor permite avaliar o nível de filtragem aplicado: uma correlação cruzada mais alta indica uma maior semelhança entre os dados originais e filtrados, sugerindo que o filtro atuou com menor intensidade; por outro lado, um valor mais baixo de correlação cruzada aponta para uma filtragem mais intensa, resultando em uma maior diferença entre os conjuntos de dados.

Amostra A1	Frequência de corte 35 Hz	Concentração usada 1:60 mL
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro estimado (nm)
M01	0,964	128,60
M02	0,963	124,59
M03	0,960	125,59
M04	0,961	124,72
M05	0,957	124,96
M06	0,960	124,96
M07	0,953	132,54
M08	0,956	129,95
M09	0,954	129,39
M10	0,955	130,79
Média e desvio padrão	0,958	127,61 ± 2,97

Tabela 4.1: Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A1, calculados a partir da densidade média de máximos. No início da tabela, estão indicadas a concentração utilizada e a frequência de corte aplicada no filtro passa-baixa. Em destaque ao final, temos o valor médio da correlação cruzada, juntamente com a média e o desvio padrão dos diâmetros. Por se tratar de um valor muito pequeno, variando apenas na terceira casa decimal, optamos por omitir o desvio padrão do valor médio da correlação cruzada.

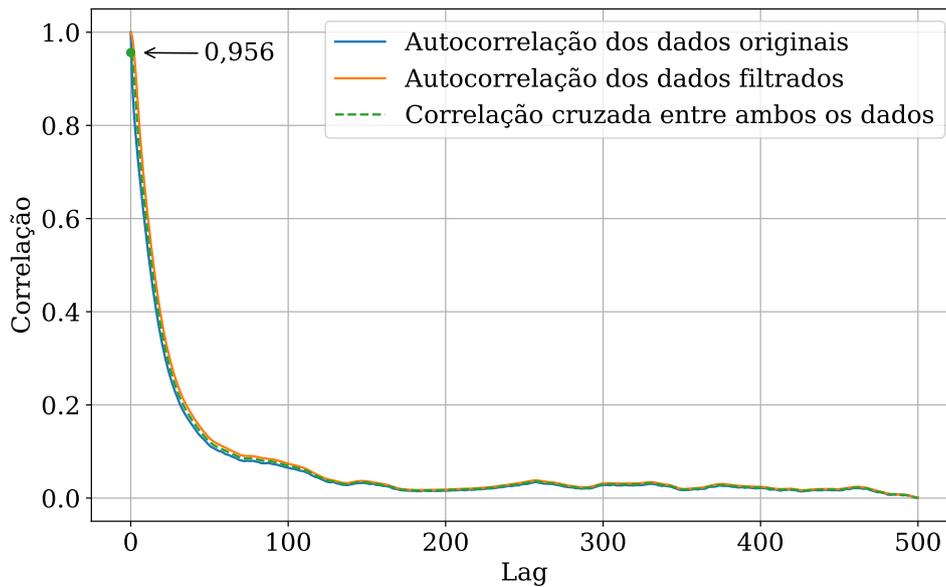


Figura 4.8: Curvas de autocorrelação e correlação cruzada de uma das medidas de A1, M08. As curvas de autocorrelação, mostradas em azul e laranja, representam os dados antes e depois da filtragem, respectivamente. A curva verde tracejada indica a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados. Em destaque, temos o valor inicial da correlação cruzada, que corresponde a 0,956. Esse valor, indica o grau de semelhança entre os dois conjuntos de dados.

Os diâmetros apresentados na Tabela 4.1 foram calculados com base na densidade média de máximos, utilizando a relação  $\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$ . Esses valores refletem uma média derivada de um conjunto de diâmetros gradualmente calculados em um intervalo com menor oscilação. Conforme descrito na Seção 3.6, o cálculo da densidade média de máximos foi realizado de forma incremental: inicialmente, considerou-se um intervalo arbitrário de 500 linhas do conjunto de dados, com incrementos subsequentes de 10 linhas. Para cada intervalo, a densidade de máximos foi calculada, e o diâmetro correspondente foi determinado. Esse

procedimento foi aplicado a todas as medidas da amostra A1 e repetido de forma análoga para as demais amostras, A2 e A3.

A Figura 4.9.a apresenta o gráfico da densidade média de máximos em função do tempo para uma das medidas de A1, M08. Ao analisar o gráfico, observa-se que os valores iniciais de  $\langle \rho \rangle$  apresentam uma maior oscilação, mas ao longo do tempo, esses valores tendem a se estabilizar em torno de uma média. O mesmo padrão é observado nos diâmetros calculados a partir desses valores de  $\langle \rho \rangle$ . O gráfico na Figura 4.9.b ilustra os diâmetros em função do tempo para a mesma medida de A1. Esse gráfico foi gerado a partir dos diversos valores de  $d_h$  obtidos para cada  $\langle \rho \rangle$ , calculado em diferentes intervalos de tempo. Os valores destacados nas legendas de cada gráfico representam uma média calculada no intervalo de 200 a 400 segundos, que corresponde ao período de menor oscilação.

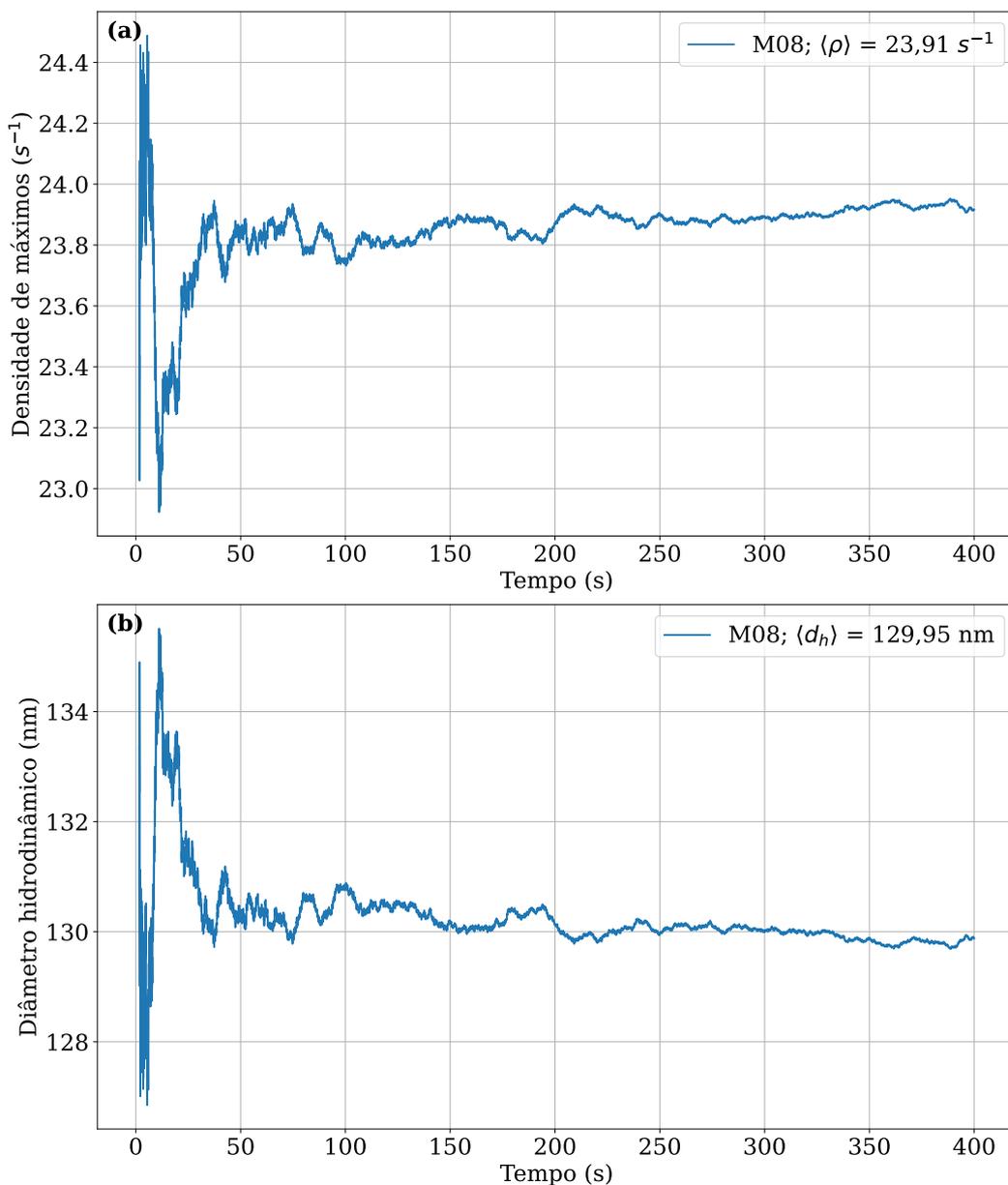


Figura 4.9: O gráfico (a) mostra a densidade de máximos em função do tempo para a medida M08 da amostra A1. Para essa mesma medida, o gráfico (b) exibe os diâmetros  $d_h$  ao longo do tempo, calculados a partir dos diferentes valores de  $\langle \rho \rangle$ . Os valores médios destacados nas legendas foram calculados no intervalo entre 200 e 400 segundos, que corresponde ao período de menor variação.

Ao calcular o diâmetro de forma gradual, é possível identificar o ponto em que o número de picos se torna suficientemente grande para fornecer uma estimativa precisa do diâmetro médio das nanopartículas de sílica, permitindo assim a estimativa de um tempo mínimo necessário para a obtenção de dados suficientes para essa determinação. Além disso, uma vez que se conheça o tempo mínimo necessário para a aquisição e análise dos dados, o mesmo poderá ser generalizado para outras nanopartículas com características semelhantes. O gráfico da Figura 4.10, contém todas as curvas referentes as estimativas do diâmetro médio da amostras A1.

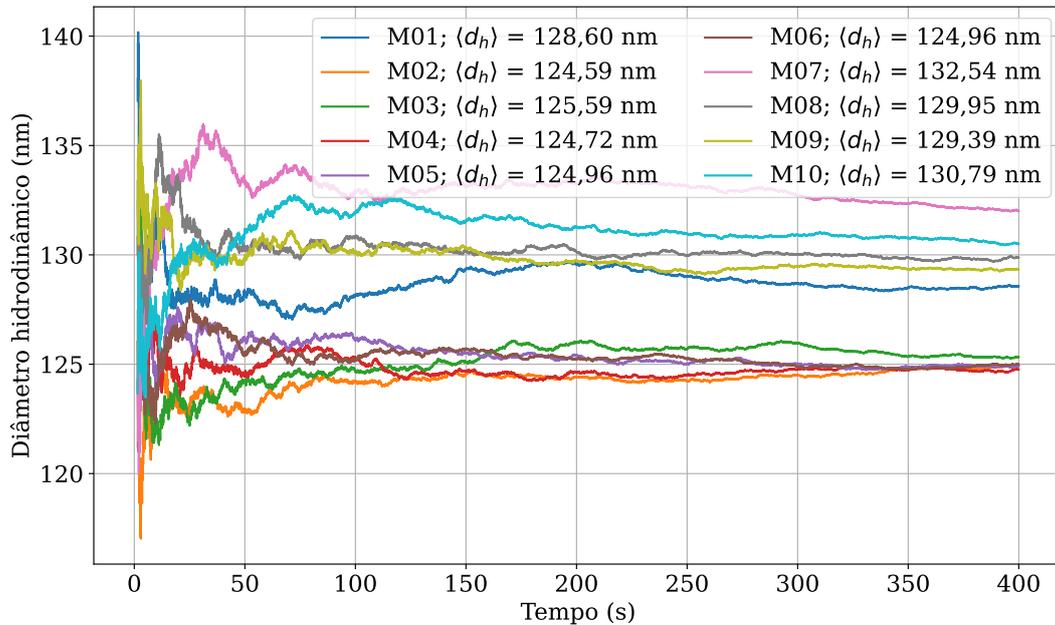


Figura 4.10: Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A1, calculados a partir dos diversos valores de  $\langle\rho\rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s).

A seguir, serão apresentados os resultados das amostras A2 e A3, obtidos com base no critério da correlação cruzada, utilizado como referência para ajustar o filtro passa-baixa.

### 4.3.2 Estimativa do Diâmetro Médio das Amostras A2 e A3

O processo de calibração do filtro passa-baixa, realizado anteriormente com a amostra A1, permitiu determinar um valor médio de 0,958 para a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados. Conforme mencionado anteriormente, esse valor foi utilizado como referência para nos auxiliar no ajuste do filtro nas amostras A2 e A3. Com o valor alvo da correlação cruzada estabelecido, o filtro foi ajustado para cada amostra até que a correlação cruzada média entre as medidas se aproximasse do valor obtido com a amostra A1.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de correlação cruzada e os diâmetros estimados para cada uma das medidas de A2. A tabela, também inclui as frequências de corte aplicadas no filtro passa-baixa e a concentração utilizada para alcançar esses resultados. Ao final, são mostrados o valor médio da correlação cruzada, a média, e o desvio padrão dos diâmetros estimados em cada medida de A2. A análise dos resultados revela que, com uma correlação cruzada média de 0,957, foi possível estimar um diâmetro médio de  $229,86 \pm 1,80$  nm. Para atingir essa

correlação cruzada, o filtro foi ajustado para uma frequência de corte de 22 Hz. Assim como na amostra A1, a concentração foi selecionada com base nos níveis de ruído em cada medida. Dentre as concentrações testadas, a de 1:80 mL foi a que apresentou os menores níveis de ruído, se mostrando a mais adequada para se obter uma estimativa precisa do diâmetro médio das nanopartículas de A2.

Amostra A2	Frequência de corte 22 Hz	Concentração usada 1:80 mL
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro estimado (nm)
M01	0,953	230,36
M02	0,953	228,98
M03	0,955	231,31
M04	0,955	229,95
M05	0,955	228,72
M06	0,957	226,71
M07	0,957	227,90
M08	0,963	232,61
M09	0,961	230,41
M10	0,962	231,63
Média e desvio padrão	0,957	229,86 ± 1,80

Tabela 4.2: Diâmetros e valores de correlação cruzada estimados para cada medida de A2, calculados a partir da densidade média de máximos. Por ser muito pequeno, o desvio padrão da correlação cruzada foi omitido.

O mesmo procedimento foi aplicado à amostra A3, cujos resultados estão detalhados na Tabela 4.3. Nessa tabela, estão listados os valores de correlação cruzada e os diâmetros estimados para cada medida de A3. Para essa amostra, foi utilizada uma concentração de 1:100 mL. A correlação cruzada média obtida foi de 0,957, o que resultou na estimativa de um diâmetro médio de  $304,39 \pm 3,52$  nm. Esses resultados, foram alcançados ao se ajustar o filtro passa-baixa para uma frequência de corte de 16 Hz.

Amostra A3	Frequência de corte 16 Hz	Concentração usada 1:100 mL
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro estimado (nm)
M01	0,955	312,39
M02	0,956	306,04
M03	0,959	302,45
M04	0,956	306,03
M05	0,953	303,43
M06	0,961	302,81
M07	0,953	305,99
M08	0,955	299,35
M09	0,956	302,00
M10	0,962	303,40
Média e desvio padrão	0,957	304,39 ± 3,52

Tabela 4.3: Diâmetros e valores de correlação cruzada estimados para cada medida de A3, calculados a partir da densidade média de máximos. Por ser muito pequeno, o desvio padrão da correlação cruzada foi omitido.

Os gráficos nas Figuras 4.11 e 4.12 ilustram os diâmetros em função do tempo para cada uma das medidas de A2 e A3. Cada uma das curvas foi gerada seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, isto é, calculando-se o diâmetro em intervalos graduais de tempo. Em destaque na legenda de cada gráfico, encontram-se os valores médios estimados para cada uma das medidas de A2 e A3. Conforme descrito anteriormente, esses valores foram extraídos do intervalo de menor oscilação (200-400 s).

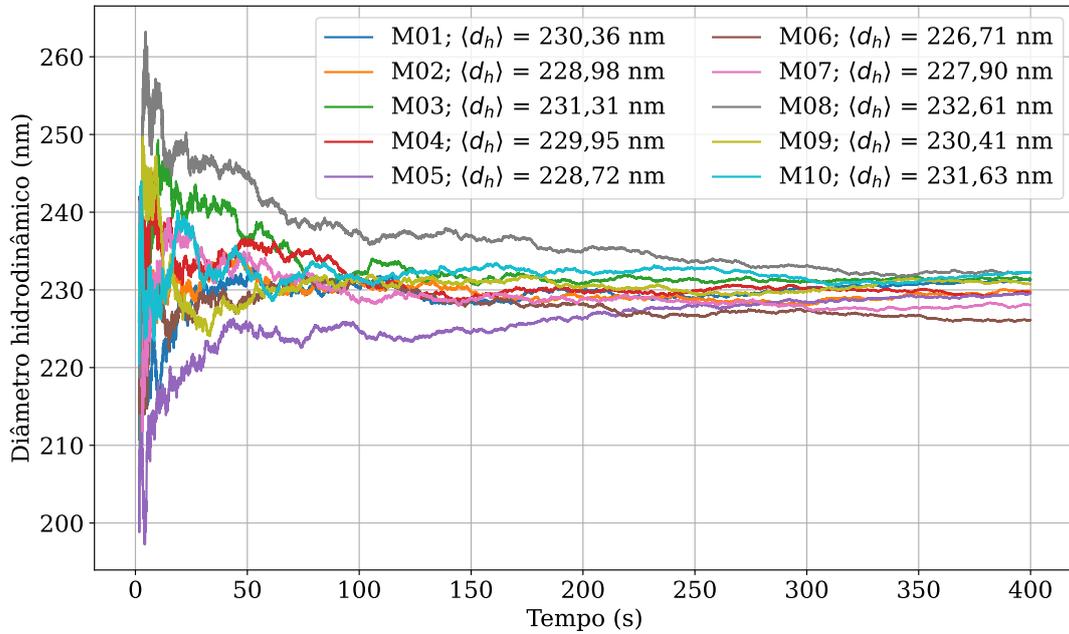


Figura 4.11: Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A2, calculados a partir dos diversos valores de  $\langle \rho \rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s).

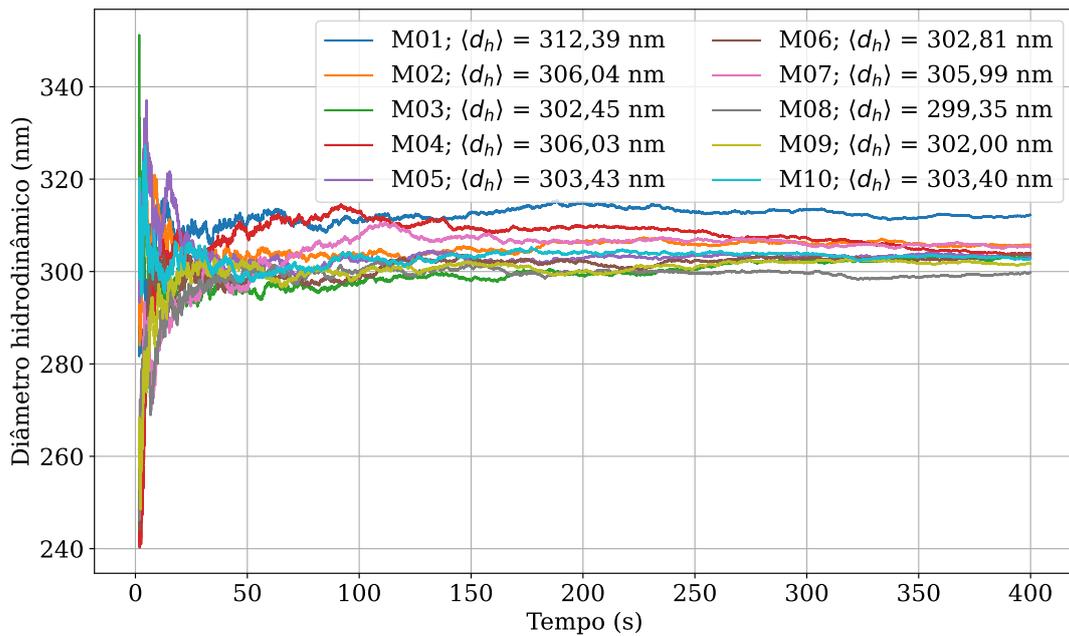


Figura 4.12: Diâmetros ( $d_h$ ) ao longo do tempo para todas as medidas de A3, calculados a partir dos diversos valores de  $\langle \rho \rangle$ . As Médias destacadas na legenda, foram extraídas do intervalo de menor oscilação (200-400 s).

Ao analisar os resultados das amostras A2 e A3, observamos uma consistência notável entre as diferentes medidas. Em contraste com as estimativas obtidas por TEM e o DLS convencional (ver Tabela 3.1), a estimativa do diâmetro médio das nanopartículas de sílica utilizando a densidade média de máximos apresenta um desvio padrão consideravelmente menor. O mesmo se aplica às medidas da amostra A1, uma vez que se tenha o filtro devidamente calibrado. Por exemplo, o desvio padrão obtido para a amostra A1 utilizando TEM foi de aproximadamente 21 nm, enquanto que, com a densidade média de máximos, foi de aproximadamente 3 nm. A diferença é ainda maior quando comparada ao DLS convencional. A mesma tendência se repete na amostra A2, e possivelmente na A3, caso houvessem dados comparativos do diâmetro médio dessa amostra usando TEM e o DLS convencional.

Quanto ao método de calibração do filtro passa-baixa, este se mostrou eficaz, permitindo estimativas próximas aos valores esperados. O valor de correlação cruzada obtido com a amostra A1 (0,958), foi utilizado com sucesso como ponto de referência para o ajuste do filtro nas demais amostras, garantindo uma filtragem proporcional entre elas. Embora possa parecer que o uso de uma única frequência de corte poderia assegurar essa proporcionalidade, tal abordagem não se mostrou eficiente. Ao tentar utilizar os mesmos parâmetros de filtragem nas três amostras, os resultados obtidos apresentavam imprecisões consideráveis devido a exclusão excessiva de pontos de máximos, ou pela adição de distorções no sinal gerado pelo filtro. O uso de diferentes frequências de corte, está relacionado ao perfil de espalhamento característico de cada amostra. Partículas maiores tendem a produzir um sinal de espalhamento com frequências de oscilação menores, nos permitindo isolar essas frequências mais facilmente através de uma frequência de corte menor. Por outro lado, partículas menores exibem uma maior presença de frequências elevadas, sendo necessário uma filtragem menos rigorosa para se evitar a possível perda de um número significativo de máximos. Essa relação entre a frequência de corte aplicada e as dimensões das amostras, ressalta a importância de uma calibração cuidadosa do filtro passa-baixa.

### 4.3.3 Utilizando o Mesmo Filtro em Diferentes Concentrações

Após definirmos uma frequência de corte específica para o filtro passa-baixa que seria aplicado em cada amostra, decidimos testar a eficácia dessas frequências em diferentes concentrações. A fim de evitar um aumento significativo do ruído devido a variação nos níveis de diluição, optamos por utilizar concentrações próximas às previamente analisadas. Nesse teste, foram consideradas três concentrações distintas para A1, A2 e A3. As Tabelas 4.4.a, 4.4.b e 4.4.c apresentam os volumes de diluição utilizados e os diâmetros estimados em cada concentração. Como mencionado, a frequência de corte utilizada foi a mesma definida anteriormente para cada amostra, com base nas concentrações que apresentaram uma menor presença de ruído.

Comparada às amostras A2 e A3, os resultados de A1 revelam uma variação mais significativa no diâmetro estimado em função da concentração, resultando em um desvio padrão maior em comparação com as demais amostras. Entretanto, mesmo com essa variação, o desvio padrão obtido pela técnica de densidade de máximos permanece abaixo dos valores registrados

por TEM e pelo DLS convencional (ver Tabela 3.1). A escolha de concentrações próximas àquela com menor ruído certamente contribuiu para a consistência dos resultados. No entanto, a baixa variação nos diâmetros estimados, mesmo em concentrações que diferem entre 10 a 20 mL de diluição, evidencia a eficiência e a viabilidade do método de densidade de máximos. Isso demonstra sua capacidade de fornecer resultados consistentes, desde que os parâmetros de filtragem e diluição sejam adequadamente ajustados para cada amostra. Em comparação com as técnicas tradicionais, esses resultados reforçam ainda mais a densidade de máximos como uma possível alternativa para a caracterização de nanopartículas.

Amostra A1	Frequência de corte 35 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:50 mL	136,53 nm
1:60 mL	124,59 nm
1:70 mL	158,36 nm
Média	139,83 ± 17,12 nm

(a) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A1.

Amostra A2	Frequência de corte 22 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:60 mL	227,01 nm
1:70 mL	216,37 nm
1:80 mL	226,71 nm
Média	223,36 ± 6,06 nm

(b) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A2.

Amostra A3	Frequência de corte 16 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:70 mL	303,27 nm
1:80 mL	313,29 nm
1:100 mL	312,39 nm
Média	309,65 ± 5,54 nm

(c) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A3.

Tabela 4.4: Diâmetros estimados para diferentes concentrações de cada amostra. As frequências de corte aplicadas no filtro passa-baixa foram as mesmas previamente definidas para as concentrações que apresentaram os menores níveis de ruído. Conforme consta na primeira coluna de cada tabela, foram avaliadas três concentrações distintas para cada amostra, incluindo aquelas com os menores níveis de ruído. Ao final de cada tabela, são apresentados os valores médios dos diâmetros estimados para as respectivas concentrações.

## 4.4 Resultados Obtidos Utilizando as Equações 2.77 e 2.79

Esta seção é dedicada à apresentação dos resultados obtidos com as relações  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$  e  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$  (equações 2.77 e 2.79). Todos os procedimentos descritos anteriormente foram aplicados de forma análoga para cada amostra, variando apenas a equação responsável pelo cálculo do tempo de correlação. O processo de calibração do filtro passa-baixa também foi realizado com base na primeira amostra, onde foi obtido um valor médio de correlação cruzada que serviu como referência para ajustar o filtro nas demais amostras. Para fins comparativos, utilizamos as mesmas concentrações previamente aplicadas em cada amostra, começando por aquelas que apresentaram os menores níveis de ruído: 1:60 mL para a primeira amostra, 1:80 mL para a segunda e 1:100 mL para a terceira. Utilizando os mesmos parâme-

tros de filtragem, outras concentrações próximas a essas também foram testadas, sendo elas: 1:50 e 1:70 mL para a primeira amostra, 1:60 e 1:70 mL para a segunda e, por ultimo, 1:70 e 1:80 mL para a terceira amostra. Os resultados apresentados a seguir, incluem a calibração do filtro passa-baixa, realizada com base na amostra A1, seguida pela apresentação dos valores estimados para as amostras A2 e A3, utilizando ambas as relações para o cálculo do tempo de correlação,  $\tau_c$ .

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da calibração do filtro passa-baixa. No cabeçalho da tabela, são exibidos a concentração utilizada, a frequência de corte aplicada e as relações usadas no cálculo do tempo de correlação. Os valores de correlação cruzada obtidos para cada amostra, bem como os diâmetros médios estimados a partir das duas relações, estão listados logo abaixo. Ao final da tabela, é apresentado o valor médio da correlação cruzada, juntamente com a média e o desvio padrão dos diâmetros estimados com cada relação.

Amostra A1				
Concentração 1:60 mL	Frequência de corte 47 Hz	Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 55,8 Hz	Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)
M01	0,971	129,81	0,975	127,47
M02	0,970	126,40	0,974	124,53
M03	0,969	126,45	0,973	124,10
M04	0,969	126,57	0,973	124,30
M05	0,966	125,94	0,970	124,26
M06	0,968	126,17	0,972	124,23
M07	0,964	132,58	0,969	129,28
M08	0,966	130,44	0,971	127,42
M09	0,964	130,17	0,969	127,12
M10	0,965	131,13	0,970	127,64
Média	0,967	128,57 ± 2,50	0,972	126,04 ± 1,93

Tabela 4.5: Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A1, calculados a partir da densidade média de máximos. No início da tabela, estão indicadas a concentração utilizada (1:60 mL), a frequência de corte aplicada no filtro passa-baixa e as relações utilizadas para se obter o tempo de correlação,  $\tau_c$ . Ao final, para cada equação, temos o valor médio da correlação cruzada, juntamente com a média e o desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal.

Devido a uma pequena diferença nos valores de  $\tau_c$  fornecidos por cada relação, foi necessário calibrar o filtro de forma específica para cada caso. Como a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$  fornece um valor de  $\tau_c$  ligeiramente maior, foi necessário definir uma frequência de corte também mais elevada para obter um diâmetro médio similar ao estimado pela relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$ . Ao aumentar a frequência de corte do filtro passa-baixa, permitiu-se a passagem de frequências mais altas, resultando em uma filtragem menos rigorosa dos dados. Isso explica por que o valor da correlação cruzada foi maior no segundo caso, já que uma filtragem menos rigorosa faz com que os dados filtrados se assemelhem ainda mais aos dados originais. Com base nesses valores médios de correlação cruzada, ajustamos o filtro passa-baixa para as amostras A2 e A3. Os resultados podem ser consultados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

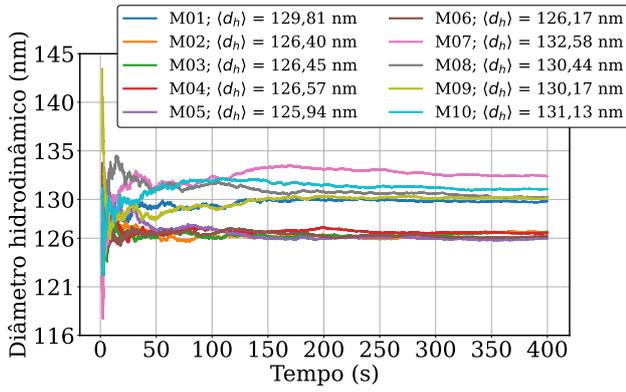
Amostra A2				
Concentração 1:80 mL	Frequência de corte 31 Hz	Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 36,5 Hz	Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)
M01	0,965	223,74	0,969	230,12
M02	0,964	223,40	0,969	229,87
M03	0,966	223,24	0,971	229,08
M04	0,966	222,41	0,971	229,17
M05	0,966	223,81	0,970	229,09
M06	0,967	221,17	0,972	225,95
M07	0,967	220,39	0,971	225,53
M08	0,972	224,25	0,976	227,83
M09	0,971	224,18	0,971	227,47
M10	0,971	222,97	0,971	225,95
Média	0,967	222,96 ± 1,28	0,972	228,01 ± 1,72

Tabela 4.6: Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A2, calculados a partir da densidade média de máximos. A tabela apresenta a concentração utilizada (1:80 mL), a frequência de corte do filtro passa-baixa e as relações para o cálculo do tempo de correlação,  $\tau_c$ . Ao final, são exibidos o valor médio da correlação cruzada e a média e desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal.

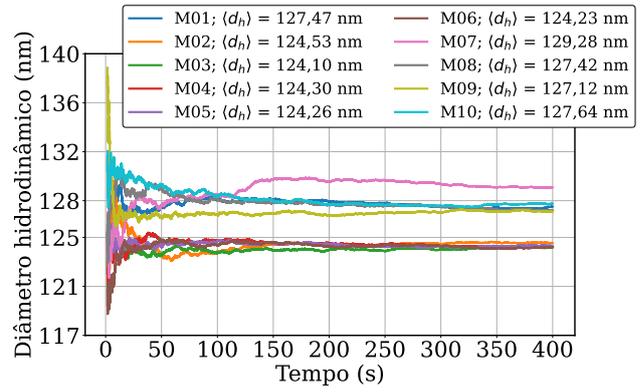
Amostra A3				
Concentração 1:100 mL	Frequência de corte 22 Hz	Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 27,3 Hz	Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$
Medidas	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)	Correlação cruzada	Diâmetro (nm)
M01	0,967	323,55	0,974	321,08
M02	0,968	320,67	0,974	321,33
M03	0,970	316,15	0,976	314,51
M04	0,967	316,10	0,973	311,83
M05	0,965	312,38	0,972	308,40
M06	0,971	315,15	0,976	309,84
M07	0,965	310,21	0,971	307,50
M08	0,966	306,88	0,971	302,43
M09	0,967	311,55	0,972	306,81
M10	0,971	307,09	0,976	301,36
Média	0,968	313,97 ± 5,45	0,973	310,51 ± 6,86

Tabela 4.7: Diâmetros e valores de correlação cruzada para cada medida de A3, calculados a partir da densidade média de máximos. A tabela apresenta a concentração utilizada (1:100 mL), a frequência de corte do filtro passa-baixa e as relações para o cálculo do tempo de correlação,  $\tau_c$ . Ao final, são exibidos o valor médio da correlação cruzada e a média e desvio padrão dos diâmetros. O desvio padrão da correlação cruzada média foi omitido por se tratar de um valor muito pequeno, apresentando variação apenas na terceira casa decimal.

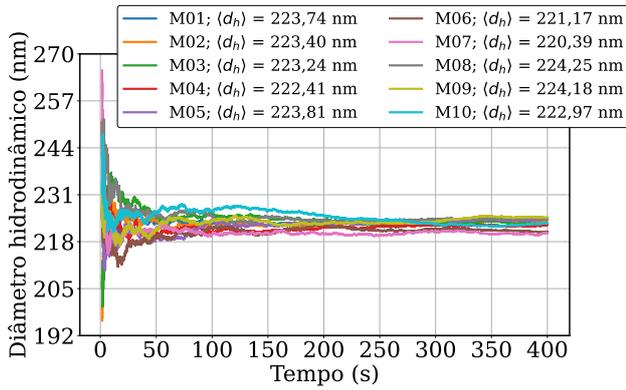
A Figura 4.13 apresenta os gráficos dos diâmetros em função do tempo para cada uma das amostras, A1, A2 e A3. Os gráficos à esquerda mostram os diâmetros estimados com base na relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$ , enquanto os gráficos à direita exibem os diâmetros estimados utilizando a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$ . Além da amostra, na legenda de cada gráfico estão especificadas a concentração utilizada e a relação aplicada para se calcular o tempo de correlação,  $\tau_c$ .



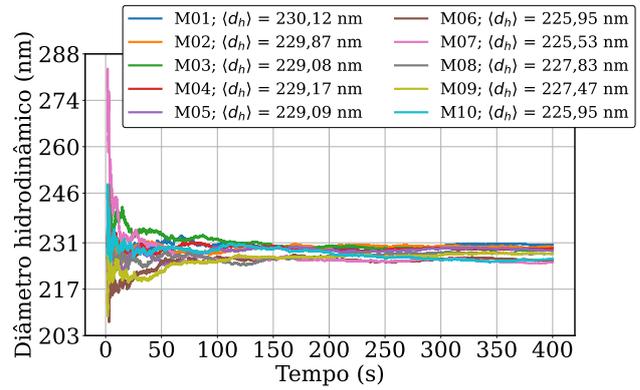
(a) Diâmetros estimados para a amostra A1 utilizando a equação 2.77 e uma concentração de 1:60 mL.



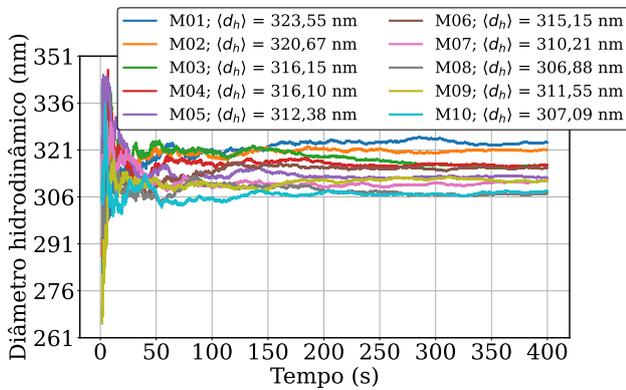
(b) Diâmetros estimados para a amostra A1 utilizando a equação 2.79 e uma concentração de 1:60 mL.



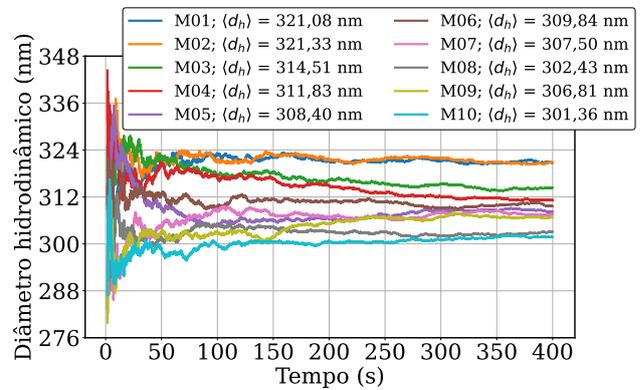
(c) Diâmetros estimados para a amostra A2 utilizando a equação 2.77 e uma concentração de 1:80 mL.



(d) Diâmetros estimados para a amostra A2 utilizando a equação 2.79 e uma concentração de 1:80 mL.



(e) Diâmetros estimados para a amostra A3 utilizando a equação 2.77 e uma concentração de 1:100 mL.



(f) Diâmetros estimados para a amostra A3 utilizando a equação 2.79 e uma concentração de 1:100 mL.

Figura 4.13: Diâmetros estimados ao longo do tempo para diversas medidas e concentrações de cada amostra, utilizando diferentes relações para  $\tau_c$ . As figuras à esquerda apresentam os resultados obtidos com a equação 2.77, enquanto as figuras à direita mostram os resultados estimados com a equação 2.79. Na legenda de cada gráfico, além das relações utilizadas para calcular o tempo de correlação, estão especificadas as concentrações empregadas e a amostra correspondente.

Os testes realizados com outras concentrações, seguiram o mesmo procedimento descrito na Subseção 4.3.3, onde aplicamos a mesma frequência de corte a diferentes concentrações de cada amostra. As concentrações adicionais, também foram as mesmas testadas anteriormente com a relação  $\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$  (ver Tabela 4.4). Os resultados obtidos com a relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$  podem ser vistos nas Tabelas 4.8.a, 4.8.c e 4.8.e, enquanto que, os resultados

com a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$ , estão listados nas Tabelas 4.8.b, 4.8.d e 4.8.f. Cada tabela apresenta a relação e a frequência de corte aplicadas, seguidas das concentrações testadas e dos diâmetros estimados, com a média e o desvio padrão ao final.

Amostra A1	
Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 47 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:50 mL	137,63 nm
1:60 mL	126,40 nm
1:70 mL	162,52 nm
Média	$142,18 \pm 18,49$ nm

(a) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A1 através da equação 2.77.

Amostra A1	
Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 55,8 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:50 mL	132,49 nm
1:60 mL	124,53 nm
1:70 mL	158,48 nm
Média	$138,50 \pm 17,76$ nm

(b) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A1 através da equação 2.79.

Amostra A2	
Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 31 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:60 mL	224,40 nm
1:70 mL	207,32 nm
1:80 mL	221,17 nm
Média	$217,63 \pm 9,08$ nm

(c) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A2 através da equação 2.77.

Amostra A2	
Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 36,5 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:60 mL	229,71 nm
1:70 mL	211,68 nm
1:80 mL	225,95 nm
Média	$222,45 \pm 9,51$ nm

(d) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A2 através da equação 2.79.

Amostra A3	
Relação usada $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 22 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:70 mL	317,82 nm
1:80 mL	313,99 nm
1:100 mL	323,55 nm
Média	$318,45 \pm 4,81$ nm

(e) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A3 através da equação 2.77.

Amostra A3	
Relação usada $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$	Frequência de corte 27,3 Hz
Concentração	Diâmetro estimado
1:70 mL	316,05 nm
1:80 mL	305,33 nm
1:100 mL	321,08 nm
Média	$314,15 \pm 8,05$ nm

(f) Concentrações usadas e diâmetros estimados para A3 através da equação 2.79.

Tabela 4.8: Diâmetros estimados para diferentes concentrações de cada amostra utilizando relações distintas para  $\tau_c$ . As tabelas à esquerda apresentam os resultados obtidos com a equação 2.77, enquanto as tabelas à direita mostram os resultados estimados com a equação 2.79. As frequências de corte aplicadas no filtro passa-baixa foram as mesmas previamente definidas para as concentrações de menor ruído.

Analisando primeiro os resultados da Tabela 4.6, referentes à amostra A2, observa-se que os diâmetros médios estimados com ambas as relações foram extremamente próximos ao ajustarmos o filtro passa-baixa com os valores de correlação cruzada estabelecidos a partir da amostra A1. Com uma correlação cruzada média de 0,967, foi possível estimar um diâmetro médio de  $222,96 \pm 1,28$  nm para A2 utilizando a relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$ . Já com a relação

$\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$ , o ajuste do filtro para uma correlação cruzada média de 0,972 resultou em um diâmetro médio de  $228,01 \pm 1,72$  nm.

Para a amostra A3 (Tabela 4.7), a proximidade entre os resultados obtidos com ambas as relações também foi evidente. Ao ajustar o filtro passa-baixa até uma correlação cruzada média de 0,968, foi possível obter um diâmetro médio de  $313,97 \pm 5,45$  nm com a relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$ . Utilizando a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$ , e ajustando o filtro até uma correlação cruzada média de 0,973, o diâmetro médio estimado foi de  $310,51 \pm 6,86$  nm.

Quanto aos resultados apresentados na Tabela 4.8, referentes ao uso de diferentes concentrações, observa-se que a amostra A1 continuou a exibir um desvio padrão maior em comparação com as outras amostras, comportamento que se manteve para ambas as relações. Além disso, tanto os diâmetros estimados individualmente quanto suas médias mostraram-se extremamente próximos, independentemente da relação utilizada. Ao aplicar a relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$ , utilizando as mesmas frequências de corte para concentrações com menor ruído, foi estimado um diâmetro médio de  $142,18 \pm 18,49$  nm para a amostra A1,  $217,63 \pm 9,08$  nm para A2, e  $318,45 \pm 4,81$  nm para A3. Com a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$ , os diâmetros médios obtidos foram de  $138,50 \pm 17,76$  nm para A1,  $222,45 \pm 9,51$  nm para A2, e  $314,15 \pm 8,05$  nm para A3.

Esses resultados nos permitem destacar alguns pontos importantes. O primeiro é a precisão das estimativas obtidas com ambas as relações. Como observado, desde que o ajuste do filtro passa-baixa seja feito de forma adequada, tanto a relação  $\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$  quanto  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$  poderão ser capazes de fornecer estimativas tão precisas quanto as obtidas com a relação  $\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$ , discutida anteriormente na Seção 4.3. No entanto, a relação  $\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$  oferece a vantagem de uma filtragem menos rigorosa, devido ao valor ligeiramente maior de  $\tau_c$  fornecido por essa relação, o que diminui a interferência do filtro passa-baixa e preserva ainda mais a originalidade dos dados. O segundo ponto refere-se aos testes com diferentes concentrações. A análise da Tabela 4.8 mostra que, independentemente da equação usada, os diâmetros estimados para cada amostra mantiveram-se consistentes entre as diferentes concentrações. Isso indica que, uma vez definidos os parâmetros de filtragem adequados para as concentrações com menor ruído, esses mesmos parâmetros podem ser aplicados com sucesso a concentrações próximas, eliminando a necessidade de recalibração individual para cada concentração.

## 4.5 Considerações Finais

Apesar de termos obtido excelentes estimativas para o diâmetro médio das nanopartículas de sílica com a metodologia desenvolvida nesta pesquisa, há alguns fatores que podem comprometer tanto o processo de calibração do filtro passa-baixa quanto a análise final dos dados. Um dos principais problemas está relacionado às eventuais oscilações de potência apresentadas pelo laser He-Ne da Melles Griot. Embora o estabilizador de potência indicasse estabilidade, variações de intensidade, como as apresentadas na Figura 4.14, foram observadas em diversas ocasiões. Essas oscilações não apenas são capazes de afetar os níveis de ruído, mas

também impactar significativamente no cálculo da autocorrelação e da correlação cruzada do sinal, dificultando o ajuste preciso do filtro passa-baixa. Além disso, essas variações também dificultam a escolha de concentrações adequadas para cada amostra, pois, considerando que a intensidade do sinal influencia diretamente nos níveis de ruído, a eventual presença de oscilações de potência dificulta a obtenção de níveis consistentes de ruído em diferentes medidas de uma mesma amostra, o que nos impede de identificar as concentrações que apresentem os menores níveis de ruído.

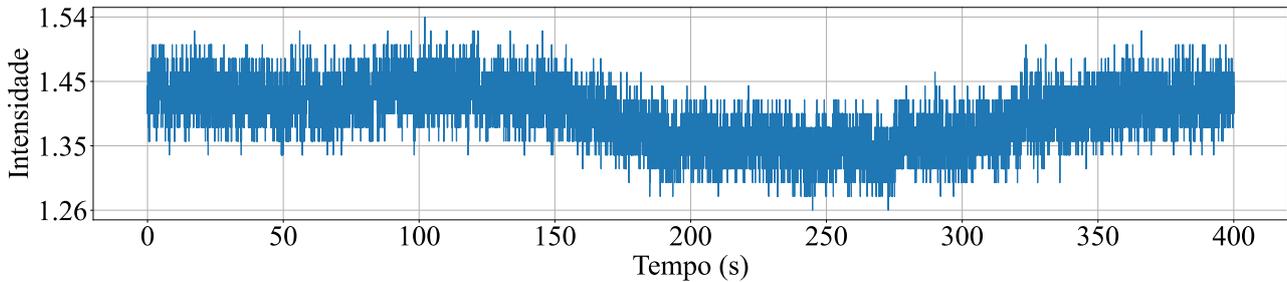


Figura 4.14: Sinal de espalhamento de uma amostra de sílica, capturado durante a ocorrência de oscilações na intensidade, provocadas por variações de potência do laser He-Ne.

Podem haver diversas causas para esse tipo de comportamento, incluindo oscilações na rede elétrica, superaquecimento ou desgaste do laser, falhas no estabilizador de potência e problemas em dispositivos conectados, como estabilizadores de corrente e *no-breaks*. Como não havia outro laser disponível no laboratório com as mesmas características — potência e comprimento de onda equivalentes —, não foi possível substituir o laser em uso. Por isso, inicialmente optamos por substituir o estabilizador de corrente e o *no-break*, já que tínhamos outros equipamentos como esses disponíveis no laboratório. Após essa troca, os primeiros testes mostraram uma estabilização significativa na potência, sugerindo que o problema foi resolvido com a substituição desses dispositivos. Entretanto, essa substituição não apenas restaurou a estabilidade, mas também resultou em um aumento significativo da potência do laser, revelando um problema com a capacidade dos dispositivos anteriores de fornecer corrente adequadamente. Esse incremento na corrente elevou os níveis de ruído eletrônico, exigindo a recalibração dos filtros e, em alguns casos, ajustes nas concentrações das amostras para alcançar níveis de ruído comparáveis aos observados anteriormente. Fatores como esses ressaltam a importância de se realizar e manter os experimentos sob condições rigorosamente consistentes.

Um outro fator crítico para a metodologia é o tempo de repouso da amostra na cubeta. Conforme mencionado na Subseção 3.5.1, foi necessário aguardar ao menos quinze minutos antes de iniciar cada coleta de dados. Esse tempo, foi fundamental para permitir que os níveis de agitação das partículas se estabilizassem, possibilitando que elas apresentassem um movimento mais natural, ou seja, um movimento de fato browniano. Medidas realizadas sem esse tempo de repouso, frequentemente apresentavam uma queda constante na intensidade do sinal ao longo do tempo (ver Figura 4.15). As consequências desse comportamento, são semelhantes às apresentadas pelas oscilações de potência do laser, afetando diretamente os cálculos de autocorrelação e correlação cruzada do sinal de espalhamento.

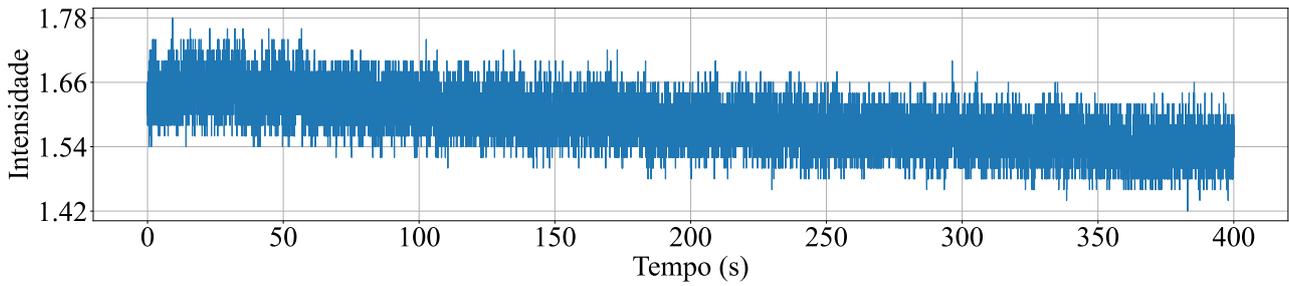


Figura 4.15: Sinal de espalhamento de uma amostra de sílica, registrado durante a queda de intensidade, causada pela agitação excessiva das partículas logo após serem adicionadas à cubeta.

Além de apresentar variações nos níveis de ruído em diferentes medidas de uma mesma amostra, a função de autocorrelação calculada a partir desses sinais geralmente exibiu uma curva elevada em relação ao eixo horizontal. A Figura 4.16 ilustra o gráfico de autocorrelação do sinal antes e após a aplicação do filtro passa-baixa. Como se pode observar, além das curvas exibirem uma base elevada, indicando um alto índice de correlação ao longo do tempo, ambas tendem a permanecer distantes uma da outra com o passar do tempo. Esse comportamento impacta significativamente nos valores de correlação cruzada, pois a semelhança entre as curvas tende a diminuir. Curvas de autocorrelação com esse perfil podem ser obtidas tanto com o sinal da Figura 4.14 quanto com o da Figura 4.15. No entanto, as oscilações de intensidade da Figura 4.14, provocadas por variações na potência do laser, costumam afetar a curva de autocorrelação de maneira mais significativa do que a constante queda de intensidade observada na Figura 4.15.

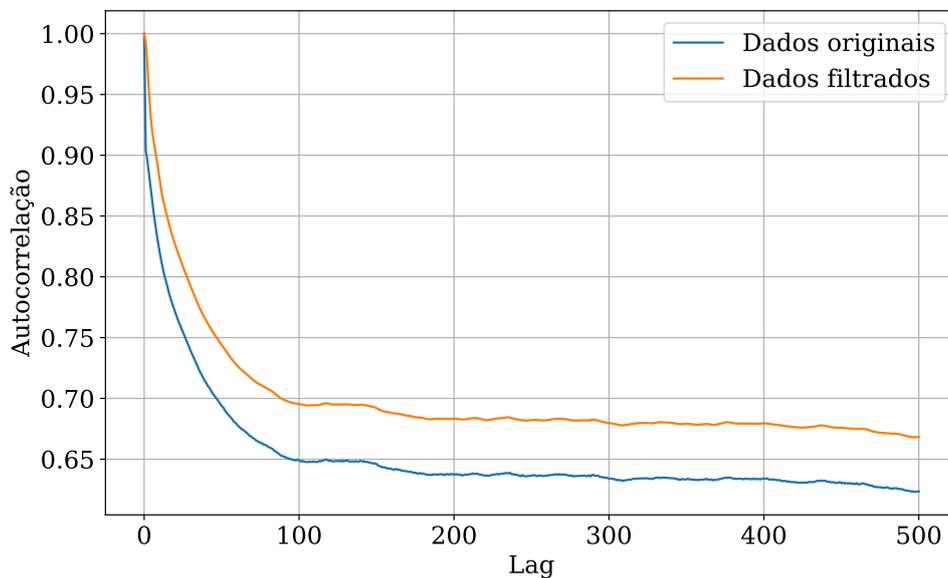


Figura 4.16: Curvas de autocorrelação calculadas a partir de um sinal com oscilações de intensidade. A curva azul representa a autocorrelação dos dados antes da aplicação do filtro passa-baixa, enquanto a curva laranja mostra a autocorrelação após a aplicação do filtro. O elevado valor de autocorrelação e o distanciamento entre as curvas são característicos de sinais que apresentam oscilações ou decaimento contínuo da intensidade.

Mesmo ajustando o filtro passa-baixa para frequências de corte mais elevadas, com o objetivo de aproximar a curva filtrada da original, não foi possível reduzir a distância entre ambas sem comprometer a redução do ruído. Ao utilizarmos frequências de corte mais baixas com o objetivo de reduzir a presença de ruído, a distância entre as curvas tende a aumentar,

o que resulta na diminuição dos valores de correlação cruzada, já que, nesse cenário, as curvas se tornam menos semelhantes entre si e os valores de correlação cruzada naturalmente tendem a diminuir. Por outro lado, ao se utilizar frequências mais elevadas, a fim de se obter maiores valores de correlação cruzada, maiores serão os níveis de ruído, já que dessa forma estamos permitindo uma maior passagem de frequências elevadas. Portanto, é essencial garantir tanto a estabilização da potência do laser quanto a estabilidade do sinal, assegurando o bom funcionamento dos equipamentos e respeitando o tempo adequado de repouso das partículas antes de iniciar cada coleta de dados. Essas medidas irão permitir minimizar variações de intensidade que possam comprometer a eficácia da filtragem e o ajuste preciso do filtro passa-baixa, assegurando a precisão e confiabilidade dos resultados finais.

# Capítulo 5

## Conclusões

O principal objetivo deste estudo foi investigar a possibilidade de aplicação da teoria dos máximos em um experimento de DLS. Conforme apresentado, essa teoria foi originalmente desenvolvida para análise estatística de reações nucleares, e posteriormente ampliada para analisar flutuações de condutância em pontos quânticos caóticos. Sua posterior aplicação exitosa em diferentes contextos para se determinar o tempo de correlação em séries temporais caóticas, foi um fator determinante para cogitar sua aplicabilidade em um cenário envolvendo experimentos de DLS, para os quais há um interesse significativo em medir com precisão o tempo de correlação.

Para compreender como essas duas técnicas se inter-relacionam, foram introduzidos alguns dos principais conceitos que fundamentam ambas as técnicas, começando por uma breve explicação sobre o movimento browniano e a Equação de Stokes-Einstein, cuja dedução foi apresentada detalhadamente com base nos estudos de Einstein e Langevin. Além de discutir alguns dos principais tipos de espalhamento de luz, também foram abordados os princípios fundamentais da técnica de DLS, suas aplicações práticas e limitações, com ênfase especial no que diz respeito a sua utilização na caracterização de nanopartículas. Quanto a teoria dos máximos, além de discutirmos sobre os princípios básicos dessa técnica, foram abordadas algumas variações desenvolvidas especialmente para lidar com fenômenos específicos, porém, sempre utilizando o mesmo conceito, isto é, usar a densidade de máximos para se determinar o tempo de correlação de uma série temporal caótica. Sua capacidade de nos permitir deduzir diferentes relações para  $\tau_c$  em função de  $\langle \rho \rangle$  a partir da função de correlação característica do sistema, nos possibilitou derivar uma relação especificamente voltada para o contexto dos experimentos de DLS (equação 2.90), sendo esta relação parte dos resultados apresentados nesta dissertação.

O processo de sintetização e caracterização prévia das amostras, relatado no início da metodologia, forneceu informações detalhadas sobre os componentes e procedimentos necessários para a fabricação das amostras de sílica. Esse processo, apoiado por técnicas já estabelecidas, como TEM e DLS convencional, permitiu a obtenção de dados comparativos essenciais para avaliar a eficácia da abordagem desenvolvida nesta pesquisa. Os testes experimentais realizados demonstraram claramente a importância de utilizar arranjos e equipamentos

adequados na execução de experimentos de DLS. Equipamentos como o fotodetector APD110A da Thorlabs e o osciloscópio MSO2024B da Tektronix foram essenciais para a coleta de dados com níveis mínimos de ruído. O filtro disponível no próprio osciloscópio, foi capaz de eliminar a maior parte do ruído sem comprometer a integridade do sinal. Além disso, as investigações conduzidas com diferentes concentrações das amostras foram essenciais para compreender como essas variações afetavam a intensidade do sinal e, conseqüentemente, os níveis de ruído nos dados finais. Essa abordagem possibilitou a identificação das concentrações ideais para cada amostra, garantindo as melhores condições experimentais para a obtenção de resultados precisos.

Apesar da considerável redução de ruído obtida por meio desses procedimentos, ainda havia uma quantidade significativa de interferência. Como o ruído pode gerar um grande número de máximos locais, tornou-se indispensável minimizá-lo ao máximo. Isso porque a presença excessiva de máximos causados pelo ruído comprometeria significativamente a precisão das estimativas de  $\tau_c$ . Para lidar com essa tarefa, um filtro passa-baixa foi criado. Porém, conforme descrito, foi necessário elaborar todo um procedimento para calibragem e aplicação adequada desse filtro nas diferentes amostras. O método adotado, que se baseava em utilizar o valor médio da correlação cruzada entre os dados originais e filtrados como parâmetro de referência para o ajuste, mostrou-se eficaz. Esse procedimento permitiu uma filtragem adequada, resultando em ótimas estimativas para as três amostras analisadas.

Todo o progresso alcançado no tratamento de ruído, bem como o processo de calibração e estimativa dos diâmetros médio de cada amostra, foram relatados em detalhes no capítulo de resultados. Conforme apresentado, além da relação de  $\tau_c$  em função de  $\langle\rho\rangle$  desenvolvida nesta pesquisa, foram testadas outras relações derivadas a partir de um contexto distinto, especificamente envolvendo a análise de flutuações de condutância. A aplicação dessas relações foi considerada devido à semelhança entre as curvas de autocorrelação que elas se aplicam e a curva obtida experimentalmente em nosso DLS. Ao testar as três relações, observou-se que a equação 2.79 foi capaz de fornecer um valor ligeiramente maior para  $\tau_c$  em relação às demais, o que exigiu menos filtragem dos dados e, conseqüentemente, uma menor intervenção do filtro passa-baixa. Isso permitiu preservar ainda mais a integridade dos dados originais. Porém, como demonstrado, desde que se tenha uma calibração adequada do filtro passa-baixa, será possível obter ótimas estimativas com qualquer uma das relações.

Os testes, nos quais aplicamos o mesmo filtro a diferentes concentrações da mesma amostra, levaram em conta volumes de diluição semelhantes aos das concentrações que apresentaram os menores níveis de ruído, previamente identificadas como ideais para as amostras analisadas. Como demonstrado, esses testes revelaram que, uma vez calibrado adequadamente, o filtro pode ser aplicado com sucesso a concentrações próximas às ideais, permitindo a obtenção de diâmetros muito semelhantes entre essas concentrações e eliminando a necessidade de recalibração individual para cada concentração. A abordagem utilizada neste trabalho para se determinar o tempo de correlação, permitiu a obtenção de estimativas do diâmetro médio das nanopartículas de sílica com precisão comparável às técnicas de TEM e ao DLS convencional,

porém, apresentando um desvio padrão significativamente menor em relação a essas técnicas. As Tabelas 5.1 e 5.2 reúnem esses resultados e nos permite realizar uma comparação direta entre as estimativas obtidas.

Na Tabela 5.1, além dos valores estimados para cada amostra utilizando as técnicas tradicionais, estão listados os valores médios obtidos com a densidade média de máximos, considerando cada uma das relações utilizadas para determinar  $\tau_c$ . Na Tabela 5.2, estão reunidos os valores médios estimados entre as diferentes concentrações de cada amostra. Como pode ser observado em ambas as tabelas, o método proposto não apenas iguala, mas em certos aspectos — menor desvio padrão — aprimora as técnicas convencionais, oferecendo uma alternativa viável e potencialmente mais precisa para aplicações em experimentos de DLS.

Amostras	Diâmetro DLS (Convencional)	Diâmetro TEM	Diâmetro DLS (Densidade média de máximos)		
			$\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$	$\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	$\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$
A1	146 ± 28 nm	120 ± 21 nm	127,61 ± 2,97 nm	128,57 ± 2,50 nm	126,04 ± 1,93 nm
A2	226 ± 50 nm	-	229,86 ± 1,80 nm	222,96 ± 1,28 nm	228,01 ± 1,72 nm
A3	≈ 300 nm	-	304,39 ± 3,52 nm	313,97 ± 5,45 nm	310,51 ± 6,86 nm

Tabela 5.1: Comparação entre as técnicas convencionais e o método proposto neste trabalho. A tabela apresenta os valores médios estimados pelas diferentes técnicas de caracterização, juntamente com os resultados obtidos a partir das distintas relações utilizadas para determinar o tempo de correlação,  $\tau_c$ . Aqui, para as estimativas utilizando a densidade média de máximos foram consideradas as concentrações de menor ruído: 1:60 mL para a amostra A1, 1:80 mL para A2 e 1:100 mL para a amostra A3.

Amostras	Concentrações testadas	Diâmetro médio estimado entre as diferentes concentrações		
		$\tau_c = \sqrt{6}/(2\pi\langle\rho\rangle)$	$\tau_c = \sqrt{3}/(\pi\langle\rho\rangle)$	$\tau_c = 3/(\pi\sqrt{2}\langle\rho\rangle)$
A1	1:50, 1:60, 1:70 mL	139,83 ± 17,12 nm	142,18 ± 18,49 nm	138,50 ± 17,76 nm
A2	1:60, 1:70, 1:80 mL	223,36 ± 6,06 nm	217,63 ± 9,08 nm	222,45 ± 9,51 nm
A3	1:70, 1:80, 1:100 mL	309,65 ± 5,54 nm	318,45 ± 4,81 nm	314,15 ± 8,05 nm

Tabela 5.2: Diâmetros estimados com diferentes concentrações da mesma amostra. Os valores obtidos com as diferentes relações para  $\tau_c$ , correspondem a uma média calculada a partir dos diâmetros estimados entre as diferentes concentrações.

Ao final do capítulo de resultados, foram discutidos alguns problemas que podem comprometer tanto a coleta de dados quanto a calibração do filtro passa-baixa. As eventuais oscilações na potência do laser e a agitação excessiva das partículas observada imediatamente após a preparação das amostras, representaram riscos significativos para a metodologia proposta. No entanto, a implementação de medidas como assegurar que os equipamentos estejam em perfeito estado de funcionamento e garantir o tempo necessário para a estabilização do movimento das partículas, será suficiente para minimizar os potenciais efeitos de variação no sinal de espalhamento, garantindo, assim, a consistência e a confiabilidade dos dados finais.

Para trabalhos futuros, há alguns pontos que podem ser explorados. Em primeiro lugar, seria interessante testar outros tipos de amostras além das utilizadas neste estudo, empregando materiais diferentes e tamanhos variados para avaliar o desempenho do método em um cenário mais amplo. Além disso, seria importante experimentar novos equipamentos que possam melhorar ainda mais a captação do sinal de espalhamento e, idealmente, reduzir o ruído presente nos dados finais. A adoção de equipamentos menores seria uma escolha vantajosa, pois

permitiria a criação de uma montagem experimental mais compacta e, possivelmente, portátil, adequada para medições em campo.

Outro aspecto importante a ser considerado é a ampliação da capacidade de coleta e registro de dados. Aumentar o número de pontos registrados pode fornecer informações mais detalhadas sobre as amostras e reduzir o tempo de análise, pois o número necessário de máximos para uma estimativa precisa poderia ser alcançado mais rapidamente. Para isso, seria essencial utilizar um dispositivo com resolução temporal superior à do osciloscópio MSO2024B da Tektronix utilizado neste estudo. No entanto, é importante ressaltar que o aumento no número de pontos registrados pode também elevar significativamente os níveis de ruído, sendo necessário uma avaliação cuidadosa das vantagens e potenciais desvantagens desse acréscimo.

As contribuições deste trabalho são relevantes tanto para a caracterização de nanopartículas quanto para a análise de fenômenos caóticos em sistemas dinâmicos. Conforme pressuposto, a utilização da densidade média de máximos para determinar o tempo de correlação em séries temporais caóticas pode ser estendida para uma variedade de fenômenos e aplicações. O presente estudo demonstrou detalhadamente como a teoria dos máximos pode ser aplicada com sucesso em experimentos de DLS, permitindo a obtenção precisa de informações sobre as dimensões de partículas sujeitas ao movimento browniano. Essa aplicação inédita não só amplia as possibilidades de análise de dados em experimentos de DLS, como também oferece uma solução robusta e eficaz para lidar com o desafio da caracterização de nanopartículas, ao propor uma rota alternativa à utilizada convencionalmente em experimentos de DLS.

# Referências Bibliográficas

- [1] ALMEIDA, J.; PALÁCIO, S. M.; FERREIRA, L. K.; DEON, M. T. M.; CAMPOS, E. A.; KERBER, K. C. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata. *XXXVII ENEMP*, v. 18, 2015.
- [2] PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, p. 421–430, 2010.
- [3] ASSIS, L. M. D.; ZAVAREZE, E. D. R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOUZA-SOARES, L. A. D. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 15, p. 99–109, 2012.
- [4] DAUDT, R. M.; EMANUELLI, J.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; POHLMANN, A. R.; GUTERRES, S. S. A nanotecnologia como estratégia para o desenvolvimento de cosméticos. *Ciência e cultura*, v. 65, n. 3, p. 28–31, 2013.
- [5] CORMODE, D. P.; JARZYNA, P. A.; MULDER, W. J.; FAYAD, Z. A. Modified natural nanoparticles as contrast agents for medical imaging. *Advanced drug delivery reviews*, v. 62, n. 3, p. 329–338, 2010.
- [6] BIZERRA, A.; SILVA, V. Sistemas de liberação controlada: Mecanismos e aplicações. *Revista Saúde e Meio Ambiente*, v. 3, n. 2, p. 1–12, 2016.
- [7] ANKER, J. N.; HALL, W. P.; LYANDRES, O.; SHAH, N. C.; ZHAO, J.; VAN DUYN, R. P. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature materials*, v. 7, n. 6, p. 442–453, 2008.
- [8] DE MENEZES, F.; BRASIL JR, A.; MOREIRA, W.; BARBOSA, L.; CESAR, C.; FERREIRA, R. D. C.; DE FARIAS, P.; SANTOS, B. Cdte/cds core shell quantum dots for photonic applications. *Microelectronics Journal*, v. 36, n. 11, p. 989–991, 2005.
- [9] SCHALLER, R. D.; KLIMOV, V. I. High efficiency carrier multiplication in pbse nanocrystals: Implications for solar energy conversion. *Physical review letters*, v. 92, n. 18, p. 186601, 2004.
- [10] ENOKI, T. A. *Caracterização por espalhamento de luz de dispersões aquosas de agregados lipídicos aniônicos*. 2010. p. 143. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de São Paulo, 2010.

- [11] BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation, 2000.
- [12] NOMURA, D. A.; ENOKI, T. A.; GOLDMAN, C.; LAMY, M. T. Espalhamento dinâmico de luz. *Apostila para a 2<sup>a</sup> Escola de Colóides da Universidade de São Paulo - USP*, 2014. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/374074/mod\\_resource/content/1/DLS.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/374074/mod_resource/content/1/DLS.pdf)>. Acesso em: 14 de outubro de 2024.
- [13] MEDEIROS, R. L.; LIMA FILHO, A. C.; RAMOS, J. G. G.; NASCIMENTO, T. P.; BRITO, A. V. A novel approach for speed and failure detection in brushless dc motors based on chaos. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 66, n. 11, p. 8751–8759, 2018.
- [14] SILVA, J. M. D.; LIMA, J. Quatro abordagens para o movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, p. 25–35, 2007.
- [15] BAZEIA, D.; PEREIRA, M.; BRITO, A.; OLIVEIRA, B. D.; RAMOS, J. A novel procedure for the identification of chaos in complex biological systems. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 44900, 2017.
- [16] BRINK, D.; STEPHEN, R. Widths of fluctuations in nuclear cross sections. *Physics Letters*, v. 5, n. 1, 1963.
- [17] RAMOS, J. G. G.; BAZEIA, D.; HUSSEIN, M.; LEWENKOPF, C. Conductance peaks in open quantum dots. *Physical review letters*, v. 107, n. 17, p. 176807, 2011.
- [18] VERÇOSA, T.; DOH, Y.-J.; RAMOS, J. G. G. S.; BARBOSA, A. L. R. Conductance peak density in nanowires. *Phys. Rev. B*, v. 98, p. 155407, Oct 2018.
- [19] ALVES, T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- [20] BROWN, R. Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine*, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828.
- [21] EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905.
- [22] LEMONS, D.; GYTHIEL, A. Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion”. *American Journal of Physics - AMER J PHYS*, v. 65, p. 1079–1081, 01 1997.
- [23] ALSAMRAEE, H. E. *Advanced calculus explored: With applications in physics, chemistry, and beyond*. Curious Math Publications, 2019.

- [24] MATHEWS, J.; WALKER, R. L. Mathematical methods of physics. *Mathematical methods of physics*, 1964.
- [25] LEMONS, D.; GYTHIEL, A. Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion". *American Journal of Physics - AMER J PHYS*, v. 65, p. 1079–1081, 01 1997.
- [26] SALINAS, S. R. Einstein e a teoria do movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, p. 263–269, 2005.
- [27] REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Tokyo: McGraw Hill, 1965.
- [28] VASQUES, E. J.; MENEGASSO, P.; SOUZA, M. D. Explorando a conexão entre a mecânica dos fluidos e a teoria cinética. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 38, n. 1, p. 1307, 2016.
- [29] REICHL, L. E. *A modern course in statistical physics*. John Wiley & Sons, 2016.
- [30] MILLER, C. C.; WALKER, J. The stokes-einstein law for diffusion in solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 106, n. 740, p. 724–749, 1924.
- [31] TYNDALL, J. *Heat considered as a mode of motion*. D. Appleton, 1869.
- [32] STRUTT, J. Xv. on the light from the sky, its polarization and colour. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 41, n. 271, p. 107–120, 1871.
- [33] HULST, H. C.; VAN DE HULST, H. C. *Light scattering by small particles*. Courier Corporation, 1981.
- [34] LOCKWOOD, D. J. Rayleigh and mie scattering. In: *Encyclopedia of color science and technology*. National Research Council Canada: Springer, 2023. p. 1361–1372.
- [35] MARGHANY, M. Chapter 5 - quantize of scattering theory. In: MARGHANY, M. (Ed.) *Synthetic Aperture Radar Imaging Mechanism for Oil Spills*. Elsevier Inc.: Gulf Professional Publishing, 2020. p. 73–92.
- [36] DRAKE, R.; GORDON, J. Mie scattering. *American Journal of Physics*, Woodbury, v. 53, n. 10, p. 955–962, 1985.
- [37] MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- [38] SKOLNIK, M. *Radar handbook, third edition*. Electronics electrical engineering. McGraw-Hill Education, 2008.
- [39] JENSEN, J. R. *Remote sensing of the environment: An earth resource perspective 2/e*. Pearson Education India, 2014.

- [40] POLIDORIO, A. M.; IMAI, N. N.; TOMMASELLI, A. M. G.; FLORES, F. C. Detecção e discriminação de sombras, nuvens e corpos d'água em imagens de sensoriamento remoto. *Revista Brasileira de Cartografia*, v. 58, n. 03, p. 223–232, 2006.
- [41] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de ensino de Física*, v. 34, p. 4309, 2012.
- [42] DE FARIA, D.; SANTOS, L.; GONÇALVES, N. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de raman. *Química nova*, v. 20, p. 319–323, 1997.
- [43] RODENBUSCH, F. S. *Espalhamento de luz estático e dinâmico em polímeros do tipo poli-metacrilato, fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (tpiee)*. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, 2001.
- [44] CHU, B. *Laser light scattering: basic principles and practice*. Courier Corporation, 2007.
- [45] SIEGERT, A. *On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers*. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [46] BROWN, W. *Dynamic light scattering: The method and some applications*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Clarendon Press, 1993.
- [47] CARVALHO, P. M.; FELÍCIO, M. R.; SANTOS, N. C.; GONÇALVES, S.; DOMINGUES, M. M. Application of light scattering techniques to nanoparticle characterization and development. *Frontiers in chemistry*, v. 6, p. 237, 2018.
- [48] FERREIRA, D.; BACHELARD, R.; GUERIN, W.; KAISER, R.; FOUCHÉ, M. Connecting field and intensity correlations: The siegert relation and how to test it. *American Journal of Physics*, Woodbury, v. 88, n. 10, p. 831–837, 2020.
- [49] KOPPEL, D. E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics*, v. 57, n. 11, p. 4814–4820, 1972.
- [50] FRISKEN, B. J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Applied optics*, v. 40, n. 24, p. 4087–4091, 2001.
- [51] PUSEY, P.; PIRIE, A.; POON, W. Dynamics of colloid-polymer mixtures. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 201, n. 1-3, p. 322–331, 1993.
- [52] STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, v. 8, p. 409–427, 2016.

- [53] SOKOLOVA, V.; EPPLE, M. Biological and medical applications of calcium phosphate nanoparticles. *Chemistry–A European Journal*, v. 27, n. 27, p. 7471–7488, 2021.
- [54] HOLCAR, M.; KANDUŠER, M.; LENASSI, M. Nanopartículas sanguíneas - influência no isolamento e caracterização de vesículas extracelulares. *Fronteiras em Farmacologia*, v. 12, p. 773–844, 2021.
- [55] USKOKOVIĆ, V. Dynamic light scattering based microelectrophoresis: Main prospects and limitations. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 33, n. 12, p. 1762–1786, 2012.
- [56] TOMASZEWSKA, E.; SOLIWODA, K.; KADZIOLA, K.; TKACZ-SZCZESNA, B.; CELICHOWSKI, G.; CICHOMSKI, M.; SZMAJA, W.; GROBELNY, J. Detection limits of dls and uv-vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 60–60, 2013.
- [57] MAGUIRE, C. M.; RÖSSLEIN, M.; WICK, P.; PRINA-MELLO, A. Characterisation of particles in solution—a perspective on light scattering and comparative technologies. *Science and technology of advanced materials*, v. 19, n. 1, p. 732–745, 2018.
- [58] BASTOS, H. C. P. D. A. *Densidade de máximos e função de correlação em mecânica clássica e sinais biológicos*. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, 2017.
- [59] OHTSUBO, J. The second-order statistics of speckle patterns. *Journal of Optics*, v. 12, n. 2, p. 129, 1981.
- [60] YOSHIMURA, T. Statistical properties of dynamic speckles. *JOSA A*, v. 3, n. 7, p. 1032–1054, 1986.
- [61] BANDYOPADHYAY, R.; GITTINGS, A.; SUH, S.; DIXON, P.; DURIAN, D. J. Speckle-visibility spectroscopy: A tool to study time-varying dynamics. *Review of scientific instruments*, v. 76, n. 9, 2005.
- [62] SILVA, R. B. D. *Materiais micro e nanoestruturados para aplicações fotônicas*. 2015. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [63] GONÇALVES, F.; TRINDADE, A.; COSTA, C.; BERNARDO, J.; JOHNSON, I.; FONSECA, I.; FERREIRA, A. Pvt, viscosity, and surface tension of ethanol: New measurements and literature data evaluation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, n. 8, p. 1039–1049, 2010.
- [64] XU, Y.; YAO, J.; WANG, C.; LI, H. Density, viscosity, and refractive index properties for the binary mixtures of n-butylammonium acetate ionic liquid+ alkanols at several temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 2, p. 298–308, 2012.

# Apêndice A

## *Script* I – Filtragem dos Dados

```
1 import csv
2 import os
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 import numpy as np
5 from scipy.signal import butter, filtfilt
6
7 # Função para criar o filtro passa-baixa
8 def butter_lowpass(cutoff, fs, order=5):
9     nyquist = 0.5 * fs
10    normal_cutoff = cutoff / nyquist
11    b, a = butter(order, normal_cutoff, btype="low", analog=False)
12    return b, a
13
14 # Função para aplicar o filtro
15 def lowpass_filter(data, cutoff, fs, order=5):
16    b, a = butter_lowpass(cutoff, fs, order=order)
17    y = filtfilt(b, a, data)
18    return y
19
20 # Parâmetros do filtro
21 cutoff_frequency = <X> # Frequência de corte do filtro (em Hz)
22 sampling_rate = 1 / 0.0032 # Taxa de amostragem dos dados (em Hz)
23 filter_order = 4 # Ordem do filtro
24
25 # Define o número máximo de linhas que serão analisadas
26 # de cada arquivo.csv
27 max_linhas = 125000
28
29 # Lista contendo os caminhos dos arquivos a serem processados
30 caminhos_arquivos = [
31     "caminho_do_arquivo/medida_01.CSV",
```

```

32     "caminho_do_arquivo/medida_02.CSV",
33     "caminho_do_arquivo/medida_03.CSV",
34     "caminho_do_arquivo/medida_04.CSV",
35     "caminho_do_arquivo/medida_05.CSV",
36     "caminho_do_arquivo/medida_06.CSV",
37     "caminho_do_arquivo/medida_07.CSV",
38     "caminho_do_arquivo/medida_08.CSV",
39     "caminho_do_arquivo/medida_09.CSV",
40     "caminho_do_arquivo/medida_10.CSV",
41 ]
42
43 # Processamento dos arquivos
44 for idx, caminho_csv in enumerate(caminhos_arquivos, start=1):
45     # Lista para armazenar os dados que estão na 2ª coluna do
46     # arquivo de origem
47     dados_col2 = []
48
49     # Abre o arquivo de origem em modo de leitura
50     with open(caminho_csv, "r") as arquivo:
51         leitor_csv = csv.reader(arquivo)
52
53         # Pula as primeiras 16 linhas do arquivo. Essas linhas
54         # possuem dados que podem ser descartados
55         for _ in range(16):
56             next(leitor_csv)
57
58         linhas_lidas = 0
59         # Itera sobre as linhas restantes do arquivo
60         for linha in leitor_csv:
61             # Verifica se a linha não está vazia
62             if linha:
63                 # Adiciona o segundo valor de cada linha à lista
64                 # "dados_col2"
65                 dados_col2.append(linha[1])
66
67             # Finaliza o loop quando o número máximo de linhas
68             # estabelecido for atingido
69             linhas_lidas += 1
70             if linhas_lidas >= max_linhas:
71                 break
72
73     # Define o caminho para a pasta "dados_processados"
74     caminho_pasta = "dados_processados"

```

```

75
76     if not os.path.exists(caminho_pasta):
77         os.makedirs(caminho_pasta)
78
79     # Define o caminho completo para os arquivos.txt
80     caminho_arquivo_originais = os.path.join(
81         caminho_pasta, f"dados_originais_M{idx}.txt"
82     )
83     caminho_arquivo_filtrados = os.path.join(
84         caminho_pasta, f"dados_filtrados_M{idx}.txt"
85     )
86
87     # Define o intervalo de tempo em segundos para escrita
88     # no arquivo.txt
89     intervalo_tempo = 0.0032
90     tempo_atual = 0
91
92     # Escreve os dados originais no arquivo.txt
93     with open(caminho_arquivo_originais, "w") as arquivo_saida:
94         for valor in dados_col2:
95             arquivo_saida.write(f"{valor},{tempo_atual:.4f}\n")
96             tempo_atual += intervalo_tempo
97
98     # Leitura do arquivo.txt
99     data = np.loadtxt(caminho_arquivo_originais, delimiter=",")
100
101     dados = data[:, 0] # Primeira coluna
102     tempo = data[:, 1] # Segunda coluna
103
104     # Aplica o filtro passa-baixa
105     filtered_data = lowpass_filter(dados, cutoff_frequency,
106                                   sampling_rate, filter_order)
107
108     # Escreve os dados filtrados no arquivo.txt
109     tempo_atual = 0
110     with open(caminho_arquivo_filtrados, "w") as arquivo_saida:
111         for valor in filtered_data:
112             arquivo_saida.write(f"{valor},{tempo_atual:.4f}\n")
113             tempo_atual += intervalo_tempo

```

Código A.1: *Script* desenvolvido em Python para processamento e filtragem dos dados. Além de remover linhas e colunas com informações irrelevantes para a análise subsequente, este mesmo *script* também é responsável por aplicar um filtro passa-baixa, projetado para eliminar ruídos eletrônicos gerados pelo próprio equipamento óptico utilizado na coleta de dados.

## Apêndice B

### *Script II – Autocorrelação e Correlação Cruzada*

```
1 import numpy as np
2 from tqdm import tqdm
3
4 # Lista de arquivos a serem processados
5 arquivos_originais = [
6     f"dados_processados/dados_originais_M{i}.txt" for i in range(1, 11)
7 ]
8 arquivos_filtrados = [
9     f"dados_processados/dados_filtrados_M{i}.txt" for i in range(1, 11)
10 ]
11
12 # Lista para armazenar os resultados da correlação cruzada
13 resultados_correlacao_cruzada = []
14
15 with tqdm(total=len(arquivos_originais), desc="Calculando correlação")
16 as pbar:
17     for arquivo_orig, arquivo_filt in zip(arquivos_originais,
18     arquivos_filtrados):
19         # Carrega os dados dos arquivos .txt
20         carregar_originais = np.loadtxt(arquivo_orig, delimiter=",")
21         carregar_filtrados = np.loadtxt(arquivo_filt, delimiter=",")
22
23         # Separa as colunas em variáveis distintas
24         dados_originais = carregar_originais[:, 0]
25         dados_filtrados = carregar_filtrados[:, 0]
26
27         # Calcula a média e a correlação cruzada entre os dados
28         # originais e filtrados
29         media_dados_originais = np.mean(dados_originais)
```

```

28     media_dados_filtrados = np.mean(dados_filtrados)
29     correlacao_cruzada = np.correlate(
30         dados_originais - media_dados_originais,
31         dados_filtrados - media_dados_filtrados,
32         mode="full",
33     ) / (len(dados_originais) * np.std(dados_originais) * np.std(
34         dados_filtrados))
35
36     # Armazena o primeiro valor da correlação cruzada
37     altura_correlacao_cruzada = correlacao_cruzada[len(
38         dados_originais) - 1]
39     altura_correlacao_cruzada_str = f"{altura_correlacao_cruzada:.3
40     f}".replace(
41         ".", ",")
42     resultados_correlacao_cruzada.append(
43         altura_correlacao_cruzada_str)
44
45     pbar.update(1)
46
47     # Imprime os resultados da correlação cruzada
48     lista_correl_cruz = []
49     print("\nResultados da correlação cruzada para cada medida")
50     print("-" * 50)
51     for i, resultado in enumerate(resultados_correlacao_cruzada, start=1):
52         medida_str = f"M{i:02d}" # Formata para M01, M02, ..., M10
53         print(f"{medida_str}: {resultado}")
54         lista_correl_cruz.append(float(resultado.replace(",", ".")))
55
56     media_correl_cruz = np.mean(lista_correl_cruz)
57     media_correl_cruz_str = f"{media_correl_cruz:.3f}".replace(".", ",")
58     print(f"\nMédia = {media_correl_cruz_str}")
59     print("-" * 50)

```

Código B.1: *Script* desenvolvido em Python para calcular a autocorrelação e a correlação cruzada entre os dados originais e filtrados. Os valores iniciais de correlação cruzada gerados por este *script* serviram como critério para padronizar o filtro passa-baixa para garantir sua aplicação adequada em cada amostra.

# Apêndice C

## *Script* III – Densidade de Máximos e Diâmetro das Amostras

```
1 import math
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4 from tqdm import tqdm
5 from scipy.signal import find_peaks
6
7 todas_densidades = []
8 todas_diametros = []
9 medias_diametros = []
10 tempo_intervalo_colx = None
11
12 # Definir o intervalo para calcular a média dos diâmetros
13 intervalo_inicio = 7765
14 intervalo_fim = None
15
16 # Loop para processar os arquivos
17 for i in tqdm(range(1, 11), desc="Calculando diâmetros"):
18     dados_leitura = np.loadtxt(
19         f"dados_processados/dados_filtrados_M{i}.txt", delimiter=","
20     )
21     col1 = dados_leitura[:, 0].astype(float).tolist()
22     col2 = dados_leitura[:, 1].astype(float).tolist()
23
24     intervalo_tempo = col2[1] - col2[0]
25
26     num_picos_lista = []
27     densidade_picos_lista = []
28     tempo_intervalo_lista = []
29
```

```

30 for num_linhas in range(500, len(col1), 10):
31     dados_parciais = col1[:num_linhas]
32     picos, _ = find_peaks(dados_parciais)
33     num_picos = len(picos)
34     densidade_picos = num_picos / (intervalo_tempo * num_linhas)
35     num_picos_lista.append(num_picos)
36     densidade_picos_lista.append(densidade_picos)
37     tempo_intervalo_lista.append(num_linhas * intervalo_tempo)
38
39 kb = 1.380649e-23 # Constante de Boltzmann (J/K)
40 temp = 22 + 273.15 # Temperatura em Kelvin
41 n = 1.362 # Índice de refração do solvente (etanol)
42 eta = 0.0012 # Viscosidade do solvente (N*s/m2)
43 lamb = 632e-9 # Comprimento de onda do laser (m)
44 teta = math.radians(20) # Ângulo em radianos
45
46 q = (4 * math.pi * n / lamb) * (math.sin(teta / 2))
47
48 list_dnm = []
49 for rho in densidade_picos_lista:
50     if rho != 0:
51         dm = (
52             ((kb * temp) / (3 * math.pi * eta))
53             * (q**2)
54             * (math.sqrt(6) / (2 * math.pi * rho))
55         )
56         dnm = dm * 1e9 # Converter para nanômetros
57         list_dnm.append(dnm)
58
59 diam_final = np.mean(list_dnm[intervalo_inicio:intervalo_fim])
60 medias_diametros.append(diam_final)
61
62 todas_densidades.append(densidade_picos_lista)
63 todas_diametros.append(list_dnm)
64
65 if tempo_intervalo_colx is None:
66     tempo_intervalo_colx = tempo_intervalo_lista
67
68 plt.rcParams["font.family"] = ["DeJavu Serif"]
69 plt.rcParams["font.serif"] = ["Times New Roman"]
70 tam_font = 16
71
72 plt.figure(figsize=(12, 7))

```

```

73
74 for j, (diametros, diam_final) in enumerate(
75     zip(todas_diametros, medias_diametros), start=1
76 ):
77     file_label = f"M{str(j).zfill(2)}"
78     diam_final_str = f"{diam_final:.2f}".replace(".", ",")
79     plt.plot(
80         tempo_intervalo_colx,
81         diametros,
82         label=rf"{file_label};  $\langle d_h \rangle = {diam_final_str}$ 
            nm",
83     )
84 plt.xlabel("Tempo (s)", fontsize=tam_font)
85 plt.ylabel("Diâmetro hidrodinâmico (nm)", fontsize=tam_font)
86 plt.xticks(fontsize=tam_font)
87 plt.yticks(fontsize=tam_font)
88 plt.grid(True)
89
90 plt.legend(
91     fontsize=tam_font,
92     loc="upper right",
93     ncol=2,
94     bbox_to_anchor=(1, 1),
95     title_fontsize=tam_font,
96 )
97
98 # Imprime no terminal os valores que estão na legenda do gráfico
99 print("\nDiâmetro médio em cada medida")
100 print("-" * 55)
101
102 # Organiza os valores em duas colunas para exibição
103 coluna1 = medias_diametros[:5]
104 coluna2 = medias_diametros[5:]
105
106 for i in range(5):
107     file_label1 = f"M{str(i+1).zfill(2)}"
108     file_label2 = f"M{str(i+6).zfill(2)}"
109     diam_final_str1 = f"{coluna1[i]:.2f}".replace(".", ",")
110     diam_final_str2 = f"{coluna2[i]:.2f}".replace(".", ",")
111     print(f"{file_label1};  $\langle d_h \rangle = {diam_final_str1}$  nm", end="\t\t")
112     print(f"{file_label2};  $\langle d_h \rangle = {diam_final_str2}$  nm")
113
114 print("-" * 55)

```

```
115
116 # Calcula e exibe a média e o desvio padrão dos valores
117 media_final = np.mean(medias_diametros)
118 std_final = np.std(medias_diametros, ddof=1)
119 media_final_str = f"{media_final:.2f}".replace(".", ",")
120 std_final_str = f"{std_final:.2f}".replace(".", ",")
121
122 print(f"Média Geral: <d_h> = {media_final_str} ± {std_final_str} nm")
123 print("-" * 55)
124
125 plt.savefig(
126     "graficos/graf_diametros_dados_filtrados_todas_medidas.pdf",
127     bbox_inches="tight")
```

Código C.1: *Script* desenvolvido em Python para realizar a análise final dos dados. Esse *script* é responsável pela contagem de picos, pelo cálculo da densidade média de máximos e pela determinação do diâmetro médio das nanopartículas.