



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

GRADUAÇÃO EM FÍSICA MÉDICA

ANA CAROLINE MOREIRA MENDES

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA LENTE TÉRMICA PARA O ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE MEIOS ESPALHADORES DE LUZ**

UBERLÂNDIA - MG

JUL/2017

ANA CAROLINE MOREIRA MENDES

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA LENTE TÉRMICA PARA O ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE MEIOS ESPALHADORES DE LUZ**

Trabalho de conclusão de curso submetido à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos para a obtenção do grau de
bacharel em Física Médica.

Orientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

UBERLÂNDIA - MG

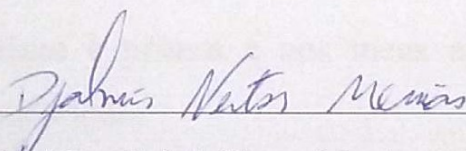
2017

ANA CAROLINE MOREIRA MENDES

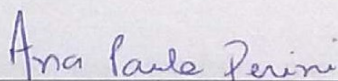
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DA LENTE TÉRMICA PARA O ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE MEIOS ESPALHADORES DE LUZ

Trabalho de conclusão de curso submetido à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos para a obtenção do grau de
bacharel em Física Médica.

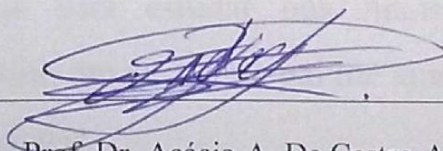
Data: 31/07/2017



Prof. Dr. Djalmar Nestor Messias (orientador)



Profa. Dra. Ana Paula Perini



Prof. Dr. Acácio A. De Castro Andrade

UBERLÂNDIA - MG

2017

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter permitido que o meu sonho fosse realizado, por ter me dado forças para continuar quando já me sentia cansada e por ter me dado sabedoria para que eu concluísse a minha graduação.

Agradeço ao meu pai José Donizete que nunca mediu esforços para que eu estudasse e tivesse sempre o melhor estudo, me dando todo suporte financeiro e emocional. À minha mãe Elizabete que sempre me apoiou desde pequena nos meus estudos e também não mediu esforço para cuidar do meu filho quando mais precisei.

À todos os meus avôs e avós que também torceram tanto por mim e me ajudaram olhando o meu filho quando era necessário.

Às minhas amigas e primas e aos meus amigos da universidade que sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus amigos da igreja que tanto oraram a meu favor.

Ao meu marido Alex que também me apoiou muito e que viveu esse sonho comigo. Que foi tão compreensivo nas inúmeras vezes que precisei me ausentar como esposa para estudar nos finais de semana e durante as madrugadas e por ter sido um excelente pai me ajudando a cuidar do nosso filho para que eu pudesse estudar.

Ao professor Acácio A. Andrade que me deu a oportunidade de trabalhar com ele e sua equipe e me encaminhou para o projeto do professor Djalmir Nestor Messias.

Ao professor e orientador Djalmir Nestor Messias que me passou tantos ensinamentos e me ajudou a crescer como estudante e como pessoa e por ter tido muita paciência comigo.

Por último agradeço à Deus pelo presente mais maravilhoso que Ele me deu durante a minha graduação, o meu filho Eliézer, que só veio para somar na minha vida, me dando tanto amor e carinho. Foi o fato de ser mãe que me deu mais forças para estudar e querer crescer na vida, vencendo todas as barreiras e ultrapassando todos os meus limites.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo e a caracterização das propriedades termo-ópticas e de absorção em soluções que contenham núcleos espalhadores de luz através da técnica da Lente Térmica (LT). Também aliou-se a técnica de LT e a lei de Lambert- Beer (LB) para estudar e distinguir os efeitos de absorção e de espalhamento da luz em meios líquidos. Para tanto foram confeccionadas amostras de soluções coloidais de dióxido de Silício, SiO_2 , conhecido como sílica, em álcool (etanol). Obtivemos a partir da técnica de LT juntamente com a lei de LB os coeficientes de absorção, espalhamento e extinção das amostras. Além disso, o valor encontrado para a difusividade térmica está bem próximo do valor teórico. Concluimos também que devido a amostras não homogêneas possuírem uma qualidade ótica ruim, consequentemente elas apresentam uma variação no valor da difusividade térmica encontrada.

ABSTRACT

In this work, the study and the characterization of the thermal and optical properties of the absorption in solutions containing light scattering nuclei through the Thermal Lens (LT) technique were carried out. Also allied LT technique and the Lambert-Beer law (LB) to study and to distinguish the effects of absorption and scattering of light in liquid media. For this purpose, samples of colloidal solutions of silicon dioxide, SiO_2 , known as silica, were prepared in alcohol (ethanol). We obtain from the LT technique along with the law of LB the coefficients of absorption, scattering and extinction of the samples. Moreover, the value found for the thermal diffusivity is very close to the theoretical value. We also conclude that due to non-homogeneous samples, they have a poor optical quality, consequently they present a variation in the value of the thermal diffusivity found.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Geral.....	3
1.1.2 Específico.....	3
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	4
2.1 A TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA	4
2.1.1 Breve histórico sobre a técnica de lente térmica	4
2.1.2 A técnica de lente térmica (LT)	5
2.1.3 Propagação de um feixe gaussiano	7
2.1.4 O índice de refração	10
2.2 A LEI DE LAMBERT-BEER	11
2.2.1 Lei de Lambert-Beer (LB).....	11
2.2.2 Coeficiente de absorção	12
2.2.3 Determinação do coeficiente de absorção	13
2.2.4 Espectroscopia molecular	14
2.2.5 Potência incidente na amostra	15
2.2.6 As limitações e os desvios reais da lei de Lambert- Beer	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 DIÓXIDO DE SILÍCIO	19
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	19
3.2.1 Materiais utilizados	19
3.2.2 Procedimento.....	20
3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DA LENTE TÉRMICA	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24

4.1	ESPECTRO DE ABSORÇÃO	24
4.2	DETERMINAÇÃO DA CINTURA DO FEIXE DO LASER.....	25
4.3	DETERMINAÇÃO DO SINAL DA LENTE TÉRMICA E DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.4	DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXTINÇÃO E ESPALHAMENTO DAS AMOSTRAS.....	29
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	33
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da distribuição de temperatura $\Delta T(\mathbf{r})$ na LT em função do tempo. Sendo P (mW) a potência do laser de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra. Retirado da ref. (Sheldon <i>et al.</i> , 1982).....	7
Figura 2.2: Diagrama esquemático da técnica de LT na configuração de feixe duplo na configuração descasada, onde L é a amostra em estudo, L1 e L2 são as lentes e ω_e e ω_p os raios dos feixes de excitação e prova respectivamente. No esquema, Z representa a distância entre as duas cinturas de feixe. Ref. (Andrade, 2002).	8
Figura 2.3: Representação da Lei de LB, na qual um feixe de luz de intensidade P_0 atravessa uma cubeta de vidro sofrendo um processo de atenuação.....	11
Figura 2.4: O feixe de luz incidente no material da cubeta prossegue refletindo em seu interior: parte da intensidade é transmitida para a amostra e parte é transferida de volta ao ambiente.....	16
Figura 3.1 : Materiais utilizados para obtenção das amostras (a) Béquer, (b) Balança de precisão, (c) Eppendorf.....	20
Figura 3.2: Aparato experimental da técnica da Lente Térmica. Ref. (Andrade, 2002).....	22
Figura 4.1: Espectro de absorção do álcool, da cubeta vazia e das amostras C1, C3 e C4. O gráfico está em escala, porém as unidades do eixo da energia de absorção estão em ordem arbitrária, ou seja, decrescente.....	25
Figura 4.2: Quadrado do raio do feixe de laser de HeNe em função da distância da lente convergente.....	26
Figura 4.3: Quadrado do raio do feixe de laser de diodo em função da distância da lente convergente.....	27
Figura 4.4: Sinal de lente térmica em função do tempo para o feixe de excitação com comprimento de onda $\lambda = 405 \text{ nm}$	28

Figura 4.5: Gráfico das medidas de potências de entrada e saída nas amostras, cujas concentrações são: $C_1 = 0,320\text{g/L}$, $C_2 = 0,440\text{g/L}$, $C_3 = 0,680\text{g/L}$ e $C_4 = 0,740\text{g/L}$ 30

Figura 4.6: Gráfico dos coeficientes de extinção, absorção e espalhamento em função da concentração de partículas das amostras. 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Cor, comprimento de onda e frequência da luz. Ref. (Peter W. Atkins, 2010).....	14
Tabela 3.1: Amostras confeccionadas e suas respectivas concentrações.	21
Tabela 4.1: Valores dos parâmetros usados nos experimentos de LT.....	27
Tabela 4.2: Relação entre as potências de entrada e saída para cada medida das amostras.....	29
Tabela 4.3: Coeficientes de extinção, absorção e espalhamento das amostras confeccionadas.....	31

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O conjunto de técnicas espectroscópicas experimentais que geram calor em um determinado meio a partir da absorção luminosa é denominado espectroscopia fototérmica (Snook e Lowe, 1995). Tais técnicas apresentam características importantes como a alta sensibilidade e o fato de serem não destrutivas, além de medirem a absorção óptica e as propriedades térmicas dos materiais em estudo (Costa, 2005).

A espectroscopia fototérmica está diretamente relacionada com o estado de variação térmica de um material, uma vez que este sofrerá um aquecimento ao absorver uma determinada quantidade de energia luminosa. Portanto, os sinais obtidos são dependentes da absorção luminosa. Assim, considera-se que o uso dessas técnicas espectroscópicas não tem como foco realizar uma análise direta da absorção da luz que provoca a excitação da amostra, mas sim, qual o efeito ou sinal gerado por este processo sobre o meio (Costa, 2005).

A técnica da Lente Térmica recebe grande destaque dentre as técnicas fototérmicas (Costa, 2005), pois apresenta como base o aumento de temperatura induzido na amostra pela absorção luminosa. Além de ser eficaz para a caracterização de propriedades termo-ópticas e de absorção de diversos materiais (Snook e Lowe, 1995), sendo portanto um dos objetos de estudo deste projeto. Podemos citar como propriedades mensuráveis a difusividade térmica (D), o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), a condutividade térmica (K), o coeficiente de variação do índice de refração com temperatura (dn/dT), bem como a fração de energia absorvida e convertida em calor (ϕ) (Falcão *et al.*, 2009).

No estudo da Técnica da Lente Térmica, o uso da luz Laser torna-se muito importante, uma vez que a mudança da temperatura da amostra estudada é proporcional à potência do laser de excitação. Logo podemos afirmar que o sinal obtido será maior se a potência do laser que incide na amostra for maior. Em contrapartida, temos que a luz emitida pela fonte de laser fica delimitada a pequenos volumes, de forma que quanto menor for o volume no qual a luz é absorvida, a variação da temperatura no meio será maior, levando a um sinal resultante de maior intensidade (Costa, 2005).

A grande vantagem do uso da técnica de LT para o estudo de meios que apresentam núcleos espalhadores de luz é que os resultados das medidas estão sempre relacionados somente à energia absorvida pela amostra sem sofrer interferência do espalhamento causado por tais núcleos. Por outro lado, a lei de LB fornece o coeficiente de extinção do meio, onde se somam as contribuições devidas à absorção e ao espalhamento da luz (De Magalhães, 2011).

Portanto, o desenvolvimento deste projeto teve como justificativa a determinação dos coeficientes de absorção, extinção e espalhamento da luz em amostras que contenham núcleos espalhadores e a obtenção de resultados que permitam distinguir os efeitos causados pelo espalhamento dos que são provenientes da absorção, através do uso combinado da lei de Lambert-Beer e da técnica de Lente Térmica. Além disso, ele também pode ser utilizado para estudar a distribuição da luz vermelha e infravermelha no sangue, cuja aplicação seja voltada para o tratamento de processos inflamatórios, a partir do uso de um laser de baixa intensidade (LBI) (De Magalhães, 2011).

Os lasers de baixa intensidade são aqueles com potência menor que 1W, sendo que neste trabalho utilizamos lasers com potências na ordem de mW, o qual não provoca aumento de temperatura superior a 1°C. Assim a ação desses lasers no sangue não é atribuída a efeitos térmicos, mas a efeitos fotofísico-químicos, pois os receptores exógenos ou endógenos celulares são os responsáveis pela absorção. Além disso, também podemos falar sobre a importância de cromóforos endógenos ou receptores endógenos, que consiste em moléculas que estão presentes nas células e que não são exclusivamente responsáveis por receber e absorver a luz, no entanto a absorção da mesma atua como um meio facilitador para o bom desempenho da função desses receptores na célula. Portanto, a utilização de lasers de baixa intensidade tem ganhado cada vez mais destaque em diversas aplicações na área médica, como por exemplo, o estudo da absorção e do espalhamento da luz em Laserterapia (De Magalhães, 2011).

Para que haja uma melhor compreensão deste trabalho, ele foi organizado da seguinte forma:

No capítulo 2 desenvolvemos a base teórica utilizada na pesquisa deste projeto. Nele fizemos uma rápida abordagem sobre a história da técnica da Lente térmica, além dos

principais conceitos envolvidos na sua utilização. Posteriormente, também discorreremos sobre a lei de Lambert- Beer, bem como as suas limitações.

No capítulo 3 relatamos quais foram os materiais e os métodos utilizados, além de apresentarmos um estudo sobre o cálculo do número de partículas por unidade de volume em uma solução. Também descrevemos neste capítulo a montagem do aparato experimental da técnica da Lente térmica.

No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados obtidos.

No capítulo 5 discorreremos sobre as conclusões gerais obtidas no trabalho e sobre quais são as perspectivas futuras deste estudo na física médica.

Por último referenciamos as bibliografias utilizadas neste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

O objetivo geral desse trabalho foi o estudo e a caracterização das propriedades termo-ópticas e de absorção em soluções que contenham núcleos espalhadores de luz.

1.1.2 Específico

O objetivo específico do estudo de sistemas físicos espalhadores de luz foi aliar a utilização da técnica da LT e a lei de LB, a fim de separar o efeito da absorção do efeito de espalhamento da luz na amostra. Para isso foram calculados os coeficientes de absorção, de espalhamento e de extinção em soluções coloidais de álcool (Etanol) e dióxido de sílica (80% das partículas entre 1 – 5 μm), variando as concentrações das amostras.

CAPÍTULO 2

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 A TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA

2.1.1 Breve histórico sobre a técnica de lente térmica

Para que haja uma boa compreensão de toda a base teórica abordada neste trabalho, iremos iniciar fazendo uma análise do breve histórico da técnica da Lente Térmica (LT).

Na década de 60, Theodore Maiman construiu o Laser utilizando como meio ativo o cristal de rubi. A partir disso começaram diversos estudos e observações dos fenômenos ópticos e dos efeitos da Lente Térmica (LT) (Silva, 2010).

Em 1965, Gordon e colaboradores (Bialkowski, 1996) colocaram uma célula líquida no interior de uma cavidade de um laser de He-Ne e chegaram a conclusão de que estavam ocorrendo variações transientes na potência de saída do laser. Segundo dados experimentais, a luz laser ao incidir em uma amostra, provoca um aquecimento da região iluminada devido à absorção da luz. Este efeito modifica a direção de propagação do feixe de forma similar a uma lente e portanto o efeito foi, então, associado a uma lente e chamado de efeito de “Lente térmica” (LT) (Silva, 2010). A amostra comporta-se como uma lente devido a variação no índice de refração que é provocada por causa da energia que é absorvida e convertida em calor. Quando um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano atravessa a amostra ocorre, portanto, uma modificação radial na temperatura. Ao atravessá-la, o feixe laser irá sofrer uma distorção por conta do aquecimento da região, o que por sua vez provoca uma modificação no comprimento do caminho óptico. Este é responsável por obter as informações sobre o coeficiente térmico do índice de refração, além de descrever a distorção termicamente induzida do feixe de laser (Silva, 2010). Portanto, o efeito da Lente Térmica foi amplamente utilizado como método de determinação das propriedades termo-ópticas do meio. E logo foram desenvolvidas diversas variantes desta técnica para serem empregadas em inúmeras aplicações e principalmente em análise química (Costa, 2005).

O estudo da técnica da LT foi aprimorado por Hu e Whinnery (Hu e Whinnery, 1973) e ficou conhecido como modelo parabólico, devido a semelhança com uma parábola. Este modelo determina de forma qualitativa as características do sinal da LT, no entanto, não leva em consideração as partes periféricas do gradiente de índice de refração, considerando apenas o centro deste. Logo, é importante destacar que as previsões do modelo parabólico podem ser corrigidas através do uso de fatores de correção e, portanto, este modelo recebeu o nome de modelo parabólico corrigido (Silva, 2010).

Posteriormente, Sheldon, Knight e Thorne proporam um modelo teórico que leva em consideração as aberrações da lente térmica e aborda de fato a teoria de difração de Fresnel-Kirchoff que discorre sobre a propagação do feixe laser. Este modelo considera toda pequena perturbação na propagação do feixe como uma aberração no efeito da LT, causando uma modificação na fase do sinal. O modelo aberrante visto na LT de um único feixe determina com precisão a variação do efeito em função da posição relativa entre o foco do feixe laser e a posição da amostra e em função do tempo de medida (Silva, 2010).

Em 1993, Jun, Lowe e Snook (Shen *et al.*, 1992) deram início a teoria aberrante com dois feixes luminosos. Um dos feixes é chamado de feixe de excitação, cuja função é excitar a amostra e o outro é chamado de feixe de prova, cuja função é monitorar a formação da LT (Silva, 2010).

Já em 2006 a técnica da LT foi aperfeiçoada através de configurações distintas dos dois feixes de luz, proposta por Marcano e colaboradores (Marcano *et al.*, 2006). Este novo trabalho experimental otimizou o sistema da Lente Térmica, uma vez que o feixe de excitação foi mantido como anteriormente, porém o feixe de prova teria uma propagação paralela, abrangendo o feixe de excitação. Logo o sinal da LT neste modelo não dependeria de determinados parâmetros do feixe de prova (Marcano *et al.*, 2006). Embora seja muito interessante esta otimização da técnica da LT, é importante ressaltarmos que ela não será empregada neste trabalho.

2.1.2 A técnica de lente térmica (LT)

A técnica da lente térmica corresponde a excitação de um meio através da transferência de energia de um feixe de laser para a amostra. Parte da energia do feixe incidente é absorvida e transformada em calor a partir de um processo de decaimento não

radiativo, criando uma distribuição de temperatura que segue o perfil do feixe. Quando o processo de excitação é realizado por um feixe gaussiano no modo fundamental, o calor se difunde de forma radial de maneira que no centro do feixe a variação de temperatura $\Delta T(r, t)$ é maior que na borda, conforme pode ser visto na Figura 2.1 (Andrade, 2002).

Dependendo de como o material se comporta perante a excitação, ou seja, como varia o índice de refração de acordo com a variação da temperatura, o feixe de luz que atravessa a amostra irá convergir ou divergir (Andrade, 2002). A amostra passa então a apresentar o comportamento similar ao de uma lente esférica.

Neste trabalho foi utilizado o modo descasado, no qual existem dois feixes, onde um deles excita a amostra e o outro a atravessa sofrendo a convergência ou divergência (Andrade, 2002).

Durante o efeito de convergência ou divergência do feixe de luz, ocorre um decaimento da intensidade luminosa. O intervalo de tempo em que ocorre esse decaimento é chamado de tempo característico e pode ser obtido a partir da seguinte equação (Andrade, 2002):

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (2.1)$$

onde ω_e (cm) representa a cintura do feixe de excitação na amostra, $D = \frac{K}{\rho c}$ (cm²/s) é a difusividade térmica. A densidade ρ é dada em g.cm⁻³, o calor específico c em J.g⁻¹.K⁻¹ e a condutividade térmica K em W/cm.K (Andrade, 2002).

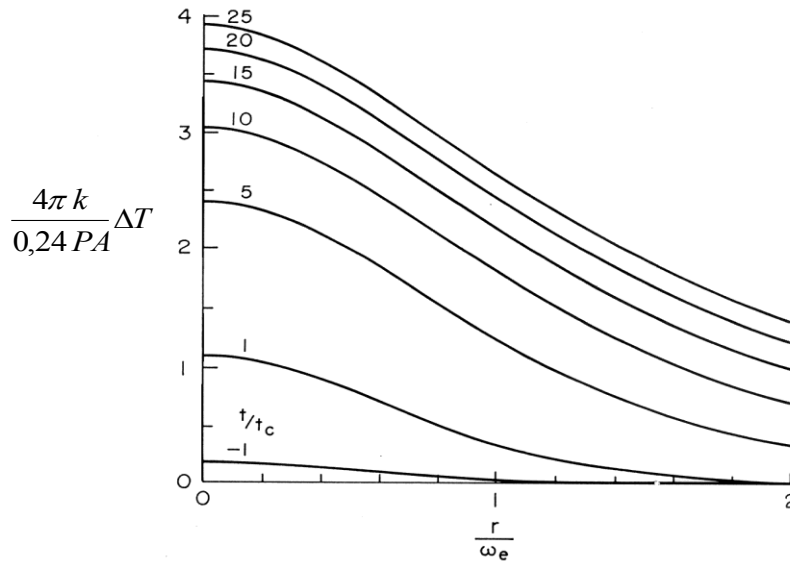


Figura 2.1: Representação da distribuição de temperatura $\Delta T(\mathbf{r})$ na LT em função do tempo. Sendo P (mW) a potência do laser de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra. Retirado da ref. (Sheldon *et al.*, 1982).

Na Figura 2.1 ocorre um aumento da temperatura na região central do feixe e para valores muito maiores que r/ω_e verificamos que ela tende a zero. É possível notar que o aumento da variação de temperatura para $t \gg t_c$ tende a um valor estacionário. Este regime acontece quando a taxa de geração de calor se iguala à taxa de calor perdido para a vizinhança (Andrade, 2002).

2.1.3 Propagação de um feixe gaussiano

Na configuração do feixe duplo, em experimentos da LT, onde, um feixe é responsável por excitar a LT e o outro é responsável por provar a LT criada, podemos ter a configuração casada ou descasada (Baesso *et al.*, 1994). No modo descasado, o feixe de excitação é o de maior intensidade e apresenta a sua cintura na amostra, enquanto o feixe de prova é o de menor intensidade e a amostra se localiza na sua posição confocal. O modo descasado da LT está representado na Figura 2.2. Nesta figura ω_{op} representa a cintura do feixe de prova e ω_p e ω_e correspondem aos raios do feixe de prova e de excitação, respectivamente (Andrade, 2002).

Na configuração do feixe simples tem-se que $\omega_e = \omega_p$, pois o feixe de excitação faz ao mesmo tempo o papel de excitar e provar a LT. O modo descasado é mais vantajoso, pois quando $\omega_p > \omega_e$ a sua sensibilidade pode ser aumentada. Ele se torna mais sensível devido à difusão de calor, uma vez que para um feixe gaussiano, como a intensidade do feixe é maior

no seu centro e uma distribuição radial da temperatura é criada, consequentemente haverá uma variação do índice de refração em função do aquecimento. Assim o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ será mais largo do que o perfil de intensidade do feixe de excitação (Andrade, 2002).

As propriedades termo-ópticas do material podem ser obtidas quando um pequeno orifício é colocado em frente a um fotodiodo, pois assim, a região de maior intensidade do feixe de prova localizada em $r_1 = 0$ pode ser monitorada e associada à variação de fase induzida pela LT (Andrade, 2002).

No modo descasado da LT, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e um pouco distanciada da posição da cintura do feixe de prova.

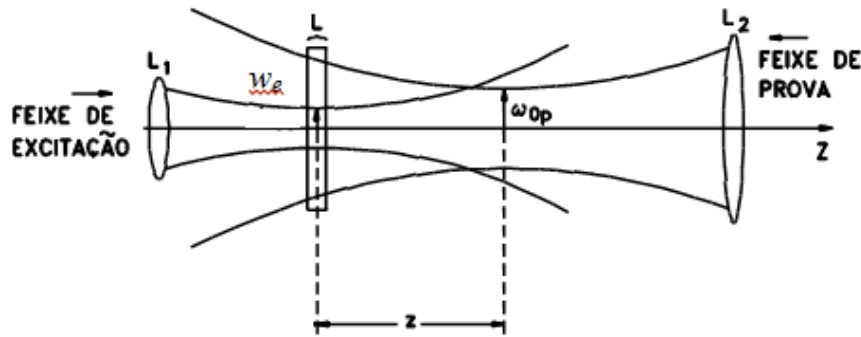


Figura 2.2: Diagrama esquemático da técnica de LT na configuração de feixe duplo na configuração descasada, onde L é a amostra em estudo, L1 e L2 são as lentes e ω_e e ω_{op} os raios dos feixes de excitação e prova respectivamente. No esquema, Z representa a distância entre as duas cinturas de feixe. Ref. (Andrade, 2002).

O modelo quantitativo para a configuração descasada elaborada por Shen e seus colaboradores em 1922 (Marcano *et al.*, 2006), considerou a variação de temperatura na amostra, a mudança de fase do laser de prova ao atravessar a lente térmica e a teoria de difração de Fresnel (Andrade, 2002). Assim, a intensidade no centro do feixe de prova no campo distante é dado por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (2.2)$$

onde

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad V = \frac{z}{z_{cp}} \quad (2.3)$$

sendo $\omega_p(\omega_e)$ a cintura do feixe de prova (excitação) na amostra, $z(\text{cm})$ a distância entre a amostra e a cintura do laser de prova, z_{cp} parâmetro confocal do feixe de prova e $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ é zero. A amplitude do sinal de LT, θ , é proporcional a variação de fase provocada pelo feixe de excitação e é dada por (Baesso *et al.*, 1994):

$$\theta = - \frac{P \alpha_{abs} L_{eff}}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (2.4)$$

Na expressão 2.4, P é a potência do feixe de excitação, α_{abs} é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do laser de excitação, λ_p é dado em nm e equivale ao comprimento de onda do feixe de prova, K é a condutividade térmica dada por $K = \rho D c$, sendo ρ a densidade da amostra e c o seu calor específico, ds/dT é a variação do caminho ótico, φ corresponde a fração de energia que a amostra absorveu e que foi transformada em calor (Filho, 2015), $L_{eff} = \frac{[1 - e^{-\alpha_{abs} L}]}{\alpha_{abs}}$ e L (cm) correspondem ao comprimento efetivo e a espessura da amostra respectivamente.

Para a maioria dos solventes comerciais, as propriedades foto-térmicas já são tabeladas em *handbooks* e, portanto é possível determinar a partir de θ o coeficiente de absorção do soluto. Por outro lado, é um fato experimental que para pequenas concentrações, o soluto não altera as propriedades do solvente.

Na equação 2.3, o valor de z para o qual o sinal da LT é maximizado, como foi demonstrado por Sheldon e colaboradores é obtido quando $V = 1,73$ (Sheldon *et al.*, 1982). A partir da equação 2.5, obtemos o valor do parâmetro confocal do feixe de prova z_{cp} :

$$z_{cp} = \frac{\pi \omega_{op}^2}{\lambda_p} \quad (2.5)$$

Assim, para garantir a maximização do sinal de LT, basta que o experimento seja montado no valor de V citado, e a partir de z_{cp} , dado pela equação (2.5), determinar o valor de z .

2.1.4 O índice de refração

Nos líquidos a variação térmica no índice de refração, Δn , gerada pelo perfil de temperatura induzida pelo laser de excitação, pode ser escrita como:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (2.6)$$

A LT pode ser tanto positiva/convergente como negativa/divergente dependendo do sinal de dn/dT . Geralmente, nos líquidos, dn/dT deve-se a mudanças na densidade com a temperatura e assim o coeficiente termo-óptico nestes meios é negativo, uma vez que a densidade decresce com o aumento da temperatura e o índice de refração é proporcional à densidade. Em sólidos, o sinal de LT é proporcional ao coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura $ds/dT = (1/L)d(nL)/dT$, que inclui não apenas a variação do índice de refração mas também do comprimento da amostra, L , devido a expansão térmica. Isto faz com que ds/dT tenha três contribuições: dn/dT , expansão térmica e stress térmico devido à maior expansão no centro, mais quente, comparada à borda, mais fria, da amostra (Andrade, 2002).

Assim se (dn/dT) for negativa, a LT será côncava e o feixe laser divergente, logo o gráfico irá apresentar uma curva característica de sinal decrescente. Entretanto, caso (dn/dT) seja positivo, a LT será convexa e o feixe laser convergente, consequentemente a curva característica do gráfico será de sinal crescente (Silva, 2010). Para as amostras trabalhadas, a variação em L é nula, pois a absorção da luz pela cubeta de vidro é muito pequena para a faixa de comprimento de onda dos feixes de lasers utilizados. Sendo assim, apenas dn/dT influencia na formação da LT.

2.2 A LEI DE LAMBERT-BEER

2.2.1 Lei de Lambert-Beer (LB)

De acordo com a Lei de Lambert-Beer, representada pela figura 2.3, um feixe de luz de potência ou intensidade P_0 , ao incidir e atravessar um meio, é atenuado e, portanto, a intensidade do feixe transmitido, P_t , é menor que a do feixe incidente.

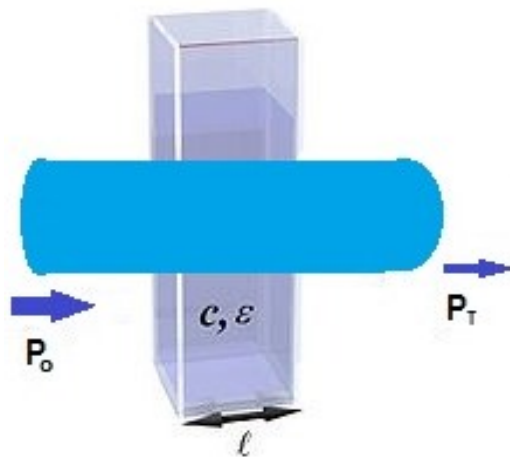


Figura 2.3: Representação da Lei de LB, na qual um feixe de luz de intensidade P_0 atravessa uma cubeta de vidro sofrendo um processo de atenuação.

Os processos que contribuem para a atenuação do feixe de luz são (J. García Solé, 2005):

- **Absorção:** neste processo a frequência da onda eletromagnética que incide em um meio é equivalente a frequência natural das vibrações livres nas partículas. Geralmente uma parte da intensidade dessa onda incidente é transmitida com uma intensidade P_t e normalmente com uma frequência menor do que a do feixe incidente. A outra parte, correspondente a intensidade absorvida pelo meio é convertida em calor através de processos não-radiativos (J. García Solé, 2005).
- **Espalhamento:** ocorre quando um feixe de luz de intensidade P_{esp} é espalhado em diversas direções. O espalhamento pode ocorrer devido a processos elásticos e inelásticos. No processo elástico a frequência do feixe espalhado é a mesma do feixe incidente e no processo inelástico as frequências podem ser mais altas ou mais baixas do que a do feixe incidente (J. García Solé, 2005).
- **Reflexão:** ocorre quando a radiação eletromagnética que incide em um meio retorna para o meio de origem com intensidade P_R (J. García Solé, 2005).

2.2.2 Coeficiente de absorção

A onda eletromagnética é composta por campos elétricos e magnéticos e transporta a energia proveniente desses campos. Estes campos, ao atravessarem um meio, interagem com as cargas no interior da matéria. Parte dessa energia é então transferida para as cargas e convertida para o meio em forma de calor, deslocamento de cargas e outros. Além disso, ela também pode ser reemitida para o meio externo em forma de luz (fotoluminescência). A este evento no qual a energia da radiação é aproveitada dá-se o nome de absorção (Sokolik, 2005).

Os processos de interação entre o campo de radiação e um meio são conhecidos como extinção e emissão. Ao incidir na amostra, a onda eletromagnética também pode sofrer espalhamento. Do ponto de vista mecânico, o espalhamento pode ocorrer de forma elástica e inelástica. No espalhamento inelástico, a radiação espalhada adquire um comprimento de onda diferente do original. No entanto, para o espalhamento elástico, o comprimento de onda da radiação espalhada não se modifica. Neste trabalho será estudado o espalhamento da radiação para o caso elástico.

No espalhamento, ao contrário do processo de absorção, não ocorre a remoção da energia do campo de radiação, mas o seu redirecionamento, ou seja, seria como dizer que a energia de radiação é absorvida e em seguida é reemitida. Tanto no processo de absorção quanto no de espalhamento ocorre o decaimento da intensidade luminosa após esta atravessar o meio. A este decaimento dá-se o nome de extinção da luz (Sokolik, 2005). Portanto o coeficiente de extinção (α_{ext}) é definido como uma combinação dos coeficientes de absorção (α_{abs}) e espalhamento (α_{esp}) de todas as partículas do meio quando a luz o atravessa (Sokolik, 2005). Logo:

$$\alpha_{ext} = \alpha_{abs} + \alpha_{esp} \quad (2.7)$$

Assim, a lei de LB possibilita a determinação da intensidade ou energia da onda eletromagnética após atravessar um meio, conhecendo-se os efeitos de extinção.

A intensidade de atenuação dP de um feixe de luz, após ele atravessar diferentes espessuras dL de uma superfície pode ser expressa por (J. García Solé, 2005):

$$dP = -\alpha_{ext} P dL \quad (2.8)$$

P corresponde a potência ou intensidade do feixe de luz a uma distância L localizada no interior de uma superfície e α_{ext} o coeficiente de absorção molar ou coeficiente de extinção. As dimensões de α_{ext} correspondem a 1/(concentração x comprimento), fornecidos nas unidades básicas do SI em metro quadrado por mol. Além disso, uma vez que o coeficiente de extinção é dependente da frequência da radiação que incide na amostra, para frequências na qual a absorção é mais intensa, o coeficiente de extinção será maior (Peter W. Atkins, 2010). Portanto, o coeficiente de extinção do material é dado a partir da integração da equação (2.8) (J. García Solé, 2005):

$$P = P_0 e^{-\alpha_{ext}L} \quad (2.9)$$

Assim, a atenuação da intensidade luminosa depende da espessura do meio que a luz incide e da concentração molar da espécie absorvedora. Além disso, é importante destacar que ao encontrar uma interface entre dois meios, parte da luz também será refletida (Peter W. Atkins, 2010). Portanto, tem-se que:

$$P = \kappa e^{-\alpha_{ext}L} P_0 \quad (2.10)$$

onde κ corresponde ao coeficiente de reflexão que a luz sofre quando encontra as interfaces ao passar de um meio ao outro. A luz pode sofrer quatro reflexões, na interface ar-vidro e vidro-amostra durante a entrada e amostra-vidro e vidro-ar na saída (Griffiths, 2011):

$$\kappa = (1 - R_{av})^2 (1 - R_{vl})^2 \quad (2.11)$$

R é o coeficiente de reflexão na interface entre dois materiais e av e vl correspondem as interfaces ar-vidro e vidro-amostra, respectivamente. Em interfaces de mesma natureza o coeficiente de reflexão é o mesmo (Griffiths, 2011) e portanto:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.12)$$

2.2.3 Determinação do coeficiente de absorção

Para a determinação do coeficiente de absorção do meio, deve-se partir da equação (2.4), na qual tem-se que:

$$\theta_{LT} = \frac{P \alpha_{abs} L_{eff}}{\lambda_p K_{sol}} \frac{dn}{dT} \varphi \quad (2.13)$$

Onde a amplitude do sinal de LT, θ , é proporcional a variação de fase provocada pelo feixe de excitação. Portanto o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha_{abs} = \frac{\lambda_p K_{sol}}{PL_{eff} \frac{dn}{dT} \varphi} \theta \quad (2.14)$$

Assim, uma vez que já é conhecido o cálculo do coeficiente de extinção a partir da Lei de LB, o cálculo do coeficiente de absorção é obtido a partir da técnica da LT.

2.2.4 Espectroscopia molecular

As alterações da distribuição de elétrons nas moléculas necessitam de energias da ordem de inúmeros elétron-volts. Sabendo que 1 eV equivale a 100 KJ.mol⁻¹, pode-se concluir, a partir da tabela 2.1, que os fótons que são emitidos e absorvidos encontram-se nas regiões do visível ou ultravioleta do espectro (Peter W. Atkins, 2010).

Neste trabalho os feixes de excitação e de prova utilizados foram, respectivamente, o laser de diodo operando a 405 nm e o laser de HeNe operando a 632,8 nm. De acordo com a tabela 2.1 (Peter W. Atkins, 2010), podemos verificar que tais comprimentos de onda encontram-se em regiões diferentes do infravermelho e do ultravioleta.

Tabela 2.1: Cor, comprimento de onda e frequência da luz. Ref. (Peter W. Atkins, 2010).

Cor	λ/nm	$\nu/(10^{14} \text{ Hz})$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$
Infravermelho	>1000	<3,0	<120
Vermelho	700	4,3	170
Amarelo	580	5,2	210
Azul	470	6,4	250
Ultravioleta	<300	>10	>400

Também devemos ressaltar que, de acordo com a literatura, o coeficiente de absorção da Sílica é muito pequeno para comprimentos de onda diferentes das regiões do infravermelho e do ultravioleta (Nishi e Doering, 2000). Logo, toda a absorção das amostras seria relativa ao solvente, ou seja, ao álcool.

A Transmitância é definida como a fração do feixe de luz que incide em uma amostra, para um determinado comprimento de onda, e que consegue atravessá-la (Peter W. Atkins, 2010). Ela é dada por:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.15)$$

A absorbância é a capacidade que os materiais possuem de absorver radiações a uma frequência específica (Peter W. Atkins, 2010) e é dada por:

$$A = \log \frac{P}{P_0} \quad (2.16)$$

Onde P_0 corresponde a potência ou intensidade do feixe incidente e P a do feixe transmitido.

2.2.5 Potência incidente na amostra

Quando um feixe de luz encontra uma interface entre dois meios, parte da luz é refletida e parte atravessa para o meio adjacente. Neste projeto o meio utilizado foi uma cubeta de vidro na qual existem duas interfaces. Quando o feixe de luz incide na primeira interface da cubeta, uma fração do feixe é refletida e a outra fração é transmitida. Em seguida, a fração do feixe que foi então transmitida encontra-se na interface vidro-amostra, ocorrendo o mesmo processo de reflexão e transmissão da luz. Finalmente, esta parte refletida sofre novamente o mesmo efeito já descrito ao incidir nas interfaces amostra-vidro e vidro-ar na saída (Hecht, 2002). A figura 2.4 demonstra como está ocorrendo este procedimento.

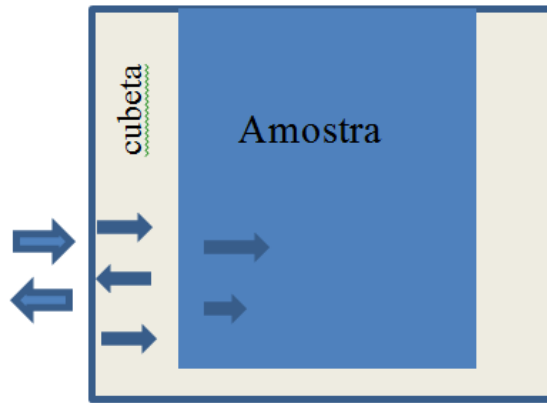


Figura 2.4: O feixe de luz incidente no material da cubeta prossegue refletindo em seu interior: parte da intensidade é transmitida para a amostra e parte é transferida de volta ao ambiente.

Considerando que a cubeta seja feita de vidro, para a luz que incide inicialmente na interface ar-vidro a potência transmitida para o interior do vidro será:

$$P_t = P_{in} - P_r \quad (2.17)$$

onde P_{in} corresponde a potência inicial que incide na interface ar- vidro e P_r a potência da luz refletida. Esta última é proporcional à potência incidente de uma constante denominada coeficiente de reflexão entre dois meios (R_{ij}), dado pela equação 2.12 (Hecht, 2002). Portanto:

$$P_t = (1 - R_{av})P_{in} \quad (2.18)$$

onde os sub- índices a e v correspondem ao ar e ao vidro respectivamente. Parte da luz será novamente transmitida e parte refletida quando atinge a interface vidro- amostra e assim a parte que foi transmitida será dada pela seguinte equação (Hecht, 2002):

$$P_T = (1 - R_{vl})(1 - R_{av})P_{in} \quad (2.19)$$

O sub- índice l refere-se a amostra.

Considerando que a potência que atinge a segunda interface corresponde a da luz transmitida anteriormente, a energia desse feixe de luz irá para amostra e parte dela será absorvida. Analisando, agora, os feixes que serão transmitidos de volta para amostra após as reflexões, a energia da luz refletida de volta é dada por (Hecht, 2002):

$$P_r = P_{in}R_{vl}(1 - R_{av}) \quad (2.20)$$

Esta energia ao incidir novamente na interface vidro-ar, uma parte dela será transmitida de volta ao ambiente e a outra retornará para o interior do vidro. Logo a intensidade que foi refletida de volta para a interface vidro- amostra é dada por (Hecht, 2002):

$$P'_r = P_{in}R_{vl}R_{av}(1 - R_{av}) \quad (2.21)$$

Esta é a intensidade do feixe de luz incidente na outra interface e, por indução infinita, a potência do feixe que sofre reflexão de volta para a interface será dada pela expressão (Hecht, 2002):

$$P_r^{(n)} = P_{in}(1 - R_{av})(R_{vl}R_{av})^n \quad (2.22)$$

Já para a luz que for transferida para a amostra, em cada fração do feixe que for retransmitido, a potência será (Hecht, 2002):

$$P_T^{(n)} = P_{in}(1 - R_{av})(1 - R_{vl})(R_{vl}R_{av})^n \quad (2.23)$$

Logo, tem-se que a soma de todos os feixes transmitidos corresponde a potência total transferida para a amostra, logo (Hecht, 2002):

$$P_T^{(n)} = P_{in}(1 - R_{av})(1 - R_{vl}) \sum_{n=0}^{\infty} (R_{vl}R_{av})^n \quad (2.24)$$

Uma vez que os valores de R são sempre menores que 1 (um), o produto ($R_{av}R_{vl}$) também será sempre menor que 1 (um). Portanto essa será uma série convergente dada por:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1 - a} \quad (2.25)$$

Finalmente é possível obter a potência que de fato entra na amostra, sendo expressa por (Hecht, 2002):

$$P_{eff} = \frac{(1 - R_{vl})(1 - R_{av})}{(1 - R_{av}R_{vl})} P_{in} \quad (2.26)$$

Esta é a potência que efetivamente está disponível para ser absorvida pela amostra.

2.2.6 As limitações e os desvios reais da lei de Lambert- Beer

É normal ocorrerem desvios na proporção direta entre a concentração e a absorbância medida na amostra quando a espessura permanece constante. Os desvios reais representam as limitações reais da lei de Beer, na qual uma das limitações desta lei é descrever o modo como um meio que apresenta baixas concentrações de um analito se comporta (Skoog *et al.*).

As amostras produzidas neste trabalho são frequentemente encontradas em tecidos e soluções orgânicas. Elas apresentam concentrações entre 0,320 g/L e 0,740 g/L, o que acabou gerando dificuldades na obtenção do coeficiente de absorção, principalmente para aquelas de

maior concentração molar. Isso se deve ao fato de a absorção de um analito em altas concentrações, normalmente acima de 0,01 mol/L, ser bastante afetada devido a diminuição da distância média entre as moléculas ou íons responsáveis pela absorção que acabam interferindo e modificando a distribuição das cargas vizinhas. Os analitos absorvem um comprimento de onda de radiação específico, no entanto devido às interações soluto- soluto a capacidade desses analitos em absorver tais comprimentos de onda são alterados. Além disso, a dificuldade de obtenção do coeficiente de absorção também está relacionada a presença de núcleos espalhadores de luz (que neste caso foi o Dióxido de Sílica) na amostra. Quando um feixe luminoso atravessa um meio, havendo inomogeneidades no material, a luz será espalhada interferindo no seu processo de absorção. Portanto, cada partícula que compõe o próprio meio deve agir como centro espalhador, quebrando a homogeneidade do espaço vazio (Skoog et al.).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DIÓXIDO DE SILÍCIO

O dióxido de silício também chamado de Sílica, cuja fórmula é SiO_2 , é um composto químico formado por elementos abundantes na natureza, o oxigênio e o silício (Haynes, 2014).

Na natureza são encontradas as formas amorfa e cristalina desse composto, sendo a forma amorfa menos tóxica que a cristalina e está presente na sílica gel, no vidro sintético e na lã de vidro, além de serem encontradas também em rochas vulcânicas vitrificadas e nas terras diatomáceas não aquecidas. As formas, amorfa e cristalina darão origem a alguns silicatos, como por exemplo, o feldspato, mica, caulim e o talco (Terra Filho e Santos, 2006). No entanto, o dióxido de silício também pode ser encontrado em diferentes formas cristalinas quando se apresenta no seu estado natural, como o quartzo, o topázio e a ametista (Haynes, 2014).

Por ser um dos óxidos encontrados em exuberância na crosta terrestre, a sílica apresenta-se, por exemplo, nas formas de quartzo, areia e pedra. Na areia, ela é matéria prima mais importante para o vidro (Haynes, 2014) e apresenta um polimorfismo bastante diversificado, assim como a sílica encontrada em diversas rochas, tais como o granito, o síliex e o arenito. Já o quartzo é a forma mais comum, equivalente a 12% da crosta terrestre (Terra Filho e Santos, 2006).

3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

3.2.1 Materiais utilizados

Para a produção das soluções utilizadas foram necessários: Dióxido de sílica; Álcool Etílico; Balança de precisão de 0,001g; Béquer e Eppendorf;

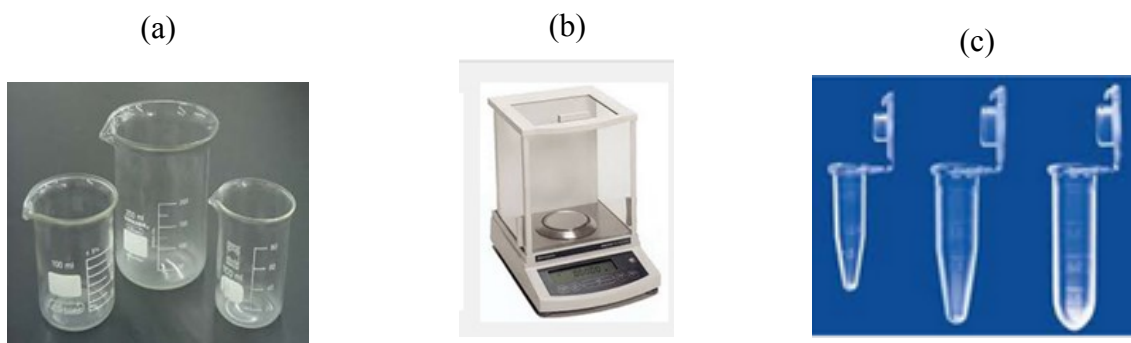


Figura 3.1 – Materiais utilizados para obtenção das amostras (a) Béquer, (b) Balança de precisão e (c) Eppendorf.

3.2.2 Procedimento

Na balança de precisão pesou-se o dióxido de sílica. Este foi, em seguida, depositado em um béquer e junto a ele foi acrescentado o álcool, preparando-se quatro soluções com diferentes concentrações .

Nas amostras confeccionadas, as partículas de sílica são aproximadamente esféricas e consideradas suficientemente pequenas. Assim, a concentração de partículas por unidade de volume do solvente é dada por (Skoog *et al.*):

$$C_p = \frac{N}{v_1} \quad (3.1)$$

onde N é o número de partículas e v_1 é o volume do solvente utilizado.

Outra forma de se obter a concentração das partículas por unidade de volume na amostra é a partir do conhecimento da massa de cada partícula (m), da massa total de soluto dissolvido na amostra (M), do volume médio das partículas do soluto (v_2), visto que o raio médio de cada partícula é conhecido (dado pelo fabricante), do volume da solução (V) e da densidade do material que compõe o soluto (ρ) (Skoog *et al.*). A partir disso se obtêm as seguintes equações:

$$N = \frac{M}{m} \quad (3.2)$$

$$C_m = \frac{M}{V} \quad (3.3)$$

$$m = \rho v_2 \quad (3.4)$$

Onde C_m corresponde a concentração molar da amostra. A partir dessas equações, tem-se que:

$$C_p = \frac{C_m}{\rho v_2} \quad (3.5)$$

Portanto, a equação (3.5) representa a forma direta de se obter o número de partículas por unidade de volume, expressa na equação (3.1), uma vez que o raio médio de cada partícula já é fornecido pelo fabricante. A tabela 3.1 mostra a relação das concentrações das amostras confeccionadas.

Tabela 3.1: Amostras confeccionadas e suas respectivas concentrações.

Amostras	Concentração g/L
C1	0,320
C2	0,440
C3	0,680
C4	0,740

As soluções preparadas foram reservadas em eppendorfs até que pudessem ser armazenadas em cubetas.

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DA LENTE TÉRMICA

A técnica da lente térmica tem sido bastante utilizada, por exemplo, em estudos de soluções com baixas concentrações de impurezas (Gordon *et al.*, 1965). A Figura 3.2 representa o arranjo experimental da técnica de LT.

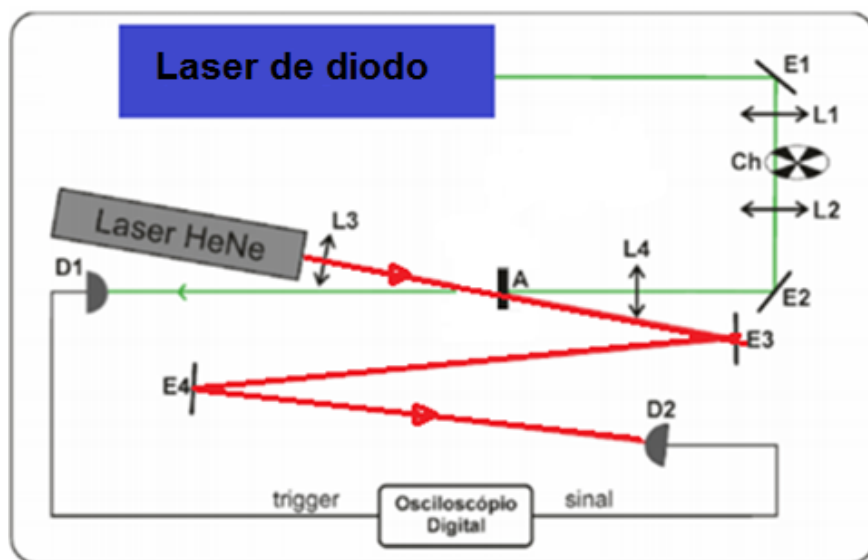


Figura 3.2: Aparato experimental da técnica da Lente Térmica. Ref. (Andrade, 2002).

O arranjo experimental apresentado na Figura 3.2 apresenta a configuração do modo descasado. Como descrito anteriormente na secção 2.1.3, neste modo um feixe tem a função de excitar a amostra, o feixe de excitação, e o outro chamado feixe de prova faz o monitoramento da formação da lente térmica.

Foi utilizado como feixe de excitação o laser de diodo operando a 405 nm e como feixe de prova, o laser de HeNe operando a 632,8 nm. O feixe do laser de diodo (excitação) incide sobre os espelhos E1 e E2, respectivamente, e em seguida é refletido por estes espelhos e focalizado pela lente convergente L4 sobre a amostra A. A amostra está localizada na cintura do feixe de excitação onde a intensidade é máxima. Entre as lentes convergentes L1 e L2 encontra-se o Chopper (ch) que é um modulador mecânico que controla o tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação. A frequência do chopper é ajustada conforme o tempo de resposta da amostra. Ao passar pela amostra, o feixe de excitação é direcionado sobre o detector D1 e o sinal é lido por este detector. Ele é normalmente usado como “trigger” no osciloscópio digital. O feixe de prova do laser de HeNe é então focalizado por L3 (lente convergente) e a amostra A é posicionada à frente do foco de modo que ele apresenta uma cintura de feixe maior do que a do feixe de excitação. O feixe de prova deve ser alinhado de forma que cruze na cintura do laser de excitação, havendo uma diferença mínima do ângulo entre os feixes. O feixe de prova após ser transmitido pela amostra deve percorrer uma longa distância, pois assim apenas o centro do feixe do laser irá atingir o detector D2. O osciloscópio digital irá armazenar o sinal lido pelo detector e posteriormente transferi-lo ao computador onde é feita a análise dos dados (Andrade, 2002).

Para a montagem deste experimento, primeiro foi preciso determinar as posições das cinturas dos feixes de prova e excitação. Após isso, calculou-se z_{cp} e então foi determinado a partir de $V= 1,73$ a posição de z . Em seguida, a lente de prova foi movida até a posição determinada e a amostra posicionada na cintura do feixe de excitação, para então calcular ω_p e m . Após essa montagem, foram feitas medidas de calibração para encontrar a posição exata em que a amostra deveria ser posicionada (Andrade, 2002).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os dados experimentais obtidos através da técnica da lente térmica, bem como aqueles resultantes a partir da lei de Lambert-Beer.

Nas amostras preparadas, ou seja, nas soluções coloidais de dióxido de Silício, SiO_2 , em álcool (etanol), foram realizadas medidas utilizando a técnica de LT e a partir disso obteve-se o coeficiente de absorção do meio. Posteriormente foi calculado o coeficiente de extinção e assim foi possível obter o coeficiente de espalhamento das amostras. De acordo com a literatura, o coeficiente de absorção da Sílica é muito pequeno para comprimentos de onda diferentes das regiões do infravermelho e do ultravioleta (Nishi e Doering, 2000). Portanto, foi possível observar que a Sílica, enquanto partícula espalhadora de luz, praticamente não é um bom absorvedor da mesma. Logo, o álcool foi o grande responsável por todo o processo de absorção, uma vez que por apresentar baixa condutividade térmica é um excelente absorvedor.

4.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO

Para a faixa de comprimento de onda relativa aos feixes de excitação e de prova, utilizados, foi elaborado o gráfico 4.1 do espectro de absorção para o álcool e as amostras de concentrações 0,320 g/L, 0,680 g/L e 0,740 g/L, respectivamente.

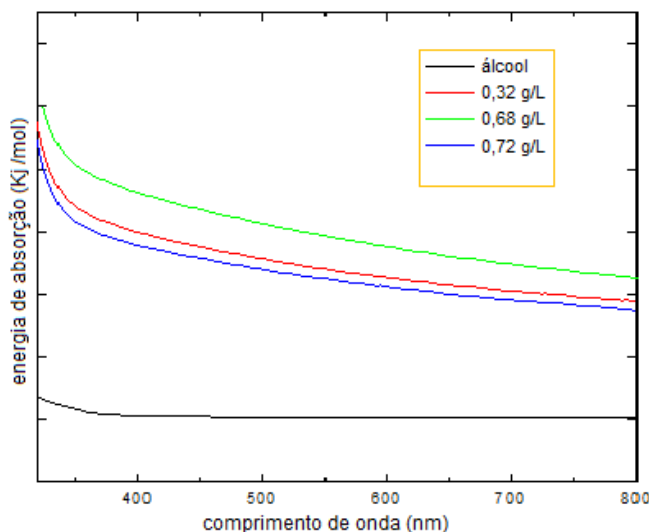


Figura 4.1: Espectro de absorção do álcool, da cubeta vazia e das amostras C1, C3 e C4. O gráfico está em escala, porém as unidades do eixo da energia de absorção estão em ordem arbitrária, ou seja, decrescente

No gráfico da figura 4.1, as unidades correspondentes ao eixo da energia de absorção estão em ordem decrescente. A partir dele, podemos observar que, para a faixa de comprimento de onda entre 405 nm e 632,8 nm, o álcool apresenta a maior absorção, o que mais uma vez comprova que praticamente todo o processo está voltado para o solvente e que amostras com altas concentrações apresentam a absorção de energia comprometida pela presença da sílica.

4.2 DETERMINAÇÃO DA CINTURA DO FEIXE DO LASER

O raio do feixe de prova e de excitação na posição da amostra, para um feixe do tipo gaussiano é dado por:

$$\omega = \omega_o \sqrt{1 + V^2} \quad (4.1)$$

O ponto de maior intensidade axial está localizado ω_o , que representa a cintura do feixe. O valor de ω_o é calculado medindo em diversas posições o raio do feixe de prova ou do feixe de excitação. Estas medições são realizadas em frente à lente que focaliza o feixe de prova e a lente que focaliza o feixe de excitação, passando pelo foco e indo um pouco mais adiante. Obtêm-se uma parábola do gráfico do quadrado dos valores de ω obtido com um medidor de cintura de feixe, em função da distância. Essa parábola pode ser ajustada pela equação $y = a + bz + cz^2$, cujos valores de a , b e c são as constantes fornecidas pelo gráfico obtido. A posição que apresenta o menor raio do feixe é dada por $z_1 = -b/2c$ que corresponde ao centro da parábola. Além disso, tem-se que $z_1 \approx f$ em que f é a distância focal da lente.

O valor de z_c , que representa o parâmetro confocal do feixe, é determinado primeiramente diminuindo o valor da posição, z_1 , da cintura do laser, dos valores das abscissas do gráfico, ou seja, tornando a posição de cintura mínima igual a 0. Posteriormente deve ser feito um novo gráfico de ω^2 em função da posição e um novo ajuste com a equação da parábola. O parâmetro confocal do feixe então é dado por $z_c = \sqrt{\frac{a}{c}}$.

Usando o valor de z_{cp} referente ao feixe de prova (HeNe) pode-se então determinar o raio da cintura do feixe na posição do foco ω_{op} e o mesmo deve ser feito para determinar o raio do feixe de excitação ω_e (Andrade, 2002).

Os valores experimentais para o raio do feixe do laser de HeNe, feixe de prova, com um comprimento de onda igual a 632,8 nm, estão representados na Figura 4.2. A parábola do gráfico do quadrado dos valores de ω_p , em função da distância, foi ajustada pela equação $y = a + bz + cz^2$ e a partir de $z_1 = -b/2c$, correspondente ao centro da parábola, foi possível obter a posição da cintura do laser de prova (HeNe) que é igual a $z_1 = z_0 = 29,86$ cm. Além disso, uma vez que $z_1 \approx f$, temos que $f_p = z_0 = 29,86$ cm.

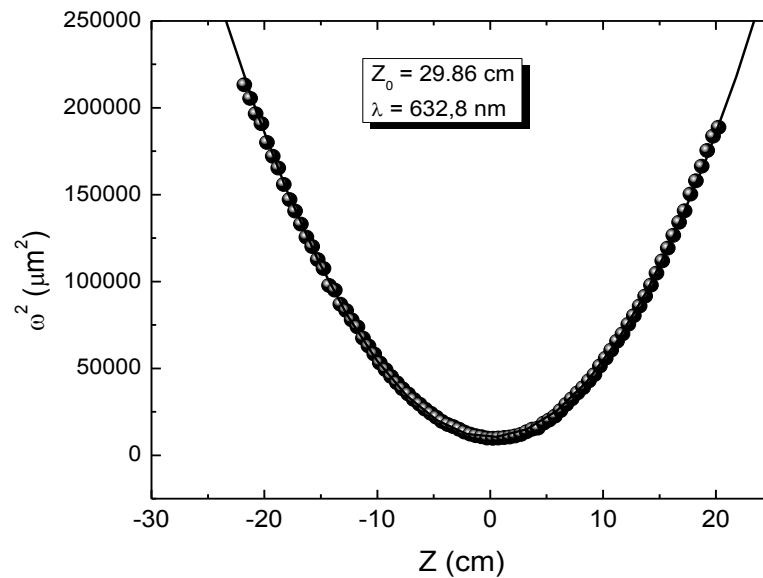


Figura 4.2: Quadrado do raio do feixe de laser de HeNe em função da distância da lente convergente.

Para determinarmos o valor do parâmetro confocal, utilizamos $z_c = \sqrt{\frac{a}{b}}$. Logo, para o feixe de prova (HeNe) obtemos $z_{cp} = 1,99$ cm. Em seguida, usando este valor e a equação 2.5 determinamos o raio da cintura do feixe na posição de foco $\omega_{op} = 99,06$ μm.

Na Figura 4.3 foi utilizado o mesmo artifício para obtenção dos valores experimentais para o raio do feixe do laser de diodo, utilizado como feixe de excitação. A partir disso encontramos a posição da cintura do feixe como sendo $z_0 = 15,75$ cm e, portanto, temos que $f_e = z_0 = 15,75$ cm. Também encontramos o valor para o raio da cintura do feixe de excitação como sendo $\omega_e = 50,65 \mu m$.

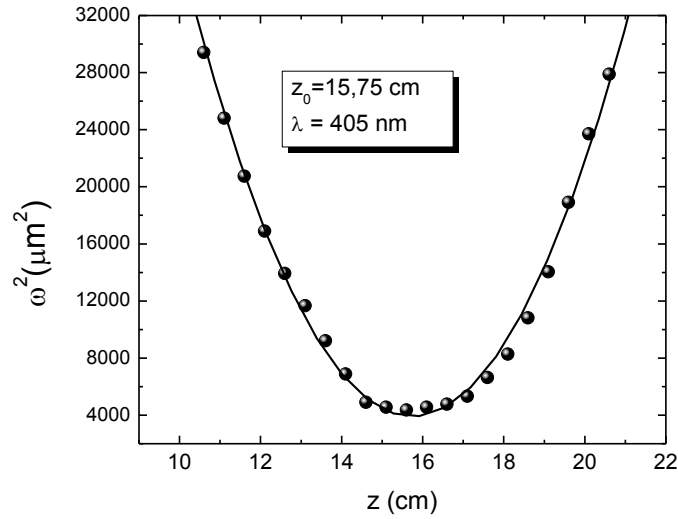


Figura 4.3: Quadrado do raio do feixe de laser de diodo em função da distância da lente convergente.

Uma vez que obtivemos os valores de ω_e e ω_{op} , calculamos através da equação 2.3 o valor do parâmetro m . Além disso, é importante ressaltar que utilizamos $V = 1,73$ devido a otimização do sinal de LT (Sheldon *et al.*, 1982).

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros utilizados nas medidas da LT .

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros usados nos experimentos de LT.

λ (nm)	405	632,8
Z_c (cm)	1,99	4,87
V	1,73	1,73
ω_e (10^{-3} cm)	5,06	—
ω_{op} (10^{-3} cm)	—	9,91
m	14,88	14,88

4.3 DETERMINAÇÃO DO SINAL DA LENTE TÉRMICA E DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS

A técnica da LT possibilita a obtenção de uma importante propriedade termo-ótica, a difusividade térmica. A figura 4.4 mostra o transiente de Lente térmica excitando em 405 nm a amostra C3= 0,68g/L.

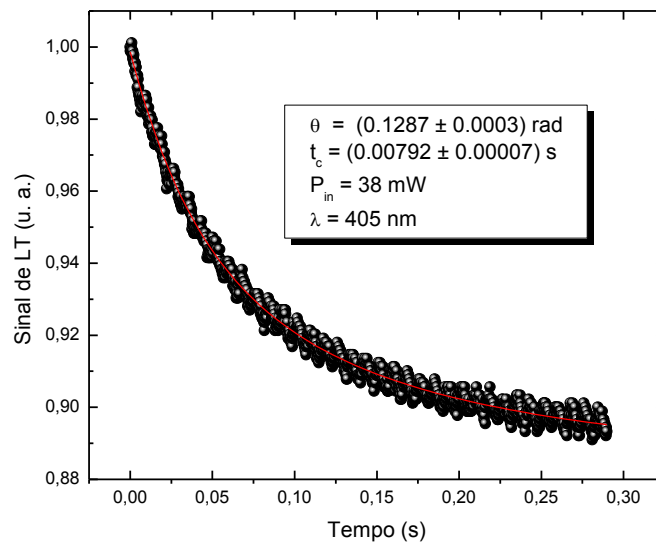


Figura 4.4: Sinal de lente térmica em função do tempo para o feixe de excitação com comprimento de onda $\lambda = 405 \text{ nm}$, correspondente a amostra C3.

Do sinal decrescente podemos inferir que a lente gerada é negativa, pois a intensidade no centro do feixe diminui com o tempo. Através de um ajuste teórico realizado na equação 2.2, encontramos os seguintes parâmetros: $\theta = (0.1287 \pm 0.0003) \text{ rad}$ e $t_c = (0.00792 \pm 0.00007) \text{ s}$. Utilizando a equação $t_c = \omega_{oc}^2 / 4D$, uma vez que já temos o valor de t_c , calculamos a difusividade térmica $D = 0,809 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, da amostra C3, que apresenta grande proximidade com o valor encontrado na literatura $D = 0,89 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Koechner e Bass, 2003).

Também devemos destacar o fato de que o sinal da LT deve ser linear com a potência, pois a mudança da temperatura na amostra é proporcional à potência do laser de excitação. Portanto foram realizadas as medidas de potência do feixe luminoso após este atravessar a amostra, que estão apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Relação entre as potências de entrada e saída para cada medida das amostras.

Amostra C1		Amostra C2		Amostra C3		Amostra C4	
P _{in} (mW)	P _{out} (mW)	P _{in} (mW)	P _{out} (mW)	P _{in} (mW)	P _{out} (mW)	P _{in} (mW)	P _{out} (mW)
37,51	11,04	37,1	26	37,52	14,05	37,86	11,6
36,28	11,16	32,6	21,7	34,34	9,8	33,85	10,6
26,54	8,75	24,3	19,4	26,97	7,94	26,15	8,37
21,24	7,32	19,3	13,7	21,08	6,93	20,17	6,58
9,0	3,01	9,7	6,07	8,32	2,84	8,03	2,83
5,07	1,83	5,4	4,0	5,21	1,88	5,06	1,82

Essas medidas foram feitas com o intuito de aplicar, a Lei de LB para calcular os coeficientes de extinção e os coeficientes de espalhamento das amostras, e a técnica da LT para o cálculo do coeficiente de absorção. Este último foi calculado fazendo o uso da equação 2.14, na qual adotamos como condutividade do álcool $k = 0,169 \text{ W/K cm}$ e $dn/dt = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Weber, 2002).

Os valores dos coeficientes de absorção podem ser encontrados na tabela 4.3.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE EXTINÇÃO E ESPALHAMENTO DAS AMOSTRAS

Como exposto na seção 2.2.2, podemos encontrar através da lei de Lambert-Beer, ou seja, utilizando a equação 2.10 e conhecendo a espessura da cubeta, que neste experimento equivale a $L = 2,0 \pm 0,05 \text{ mm}$, o coeficiente de extinção das amostras. Na equação 2.10, para o cálculo de κ , que corresponde a reflexão da luz, fizemos uso da equação 2.11, que por sua vez apresenta R como o coeficiente de reflexão na interface entre dois meios. Para o cálculo

de R, usamos como índice de refração para o álcool, $n_{\text{álcool}}=1,36$ e para o vidro $n_{\text{vidro}}=1,55$ (Weber, 2002).

A figura 4.5 apresenta os valores das potências medidas para as diferentes amostras.

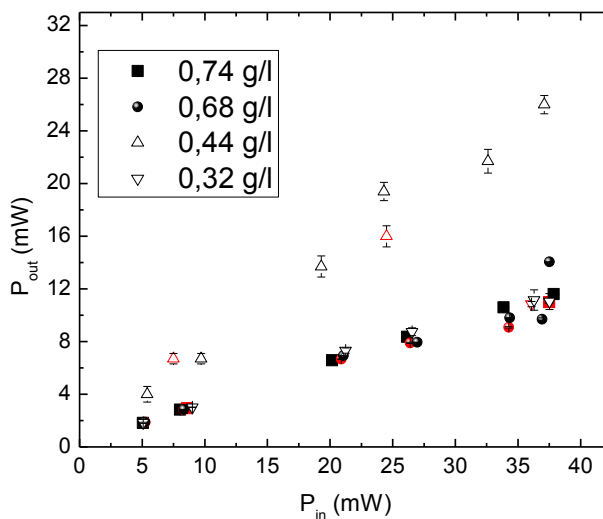


Figura 4.5: Gráfico das medidas de potências de entrada e saída nas amostras, cujas concentrações são: C1= 0,320g/L, C2= 0,440g/L, C3= 0,680g/L e C4=0,740g/L.

A Figura 4.6 apresenta o gráfico dos coeficientes de extinção, absorção e espalhamento em função da concentração de partículas das amostras:

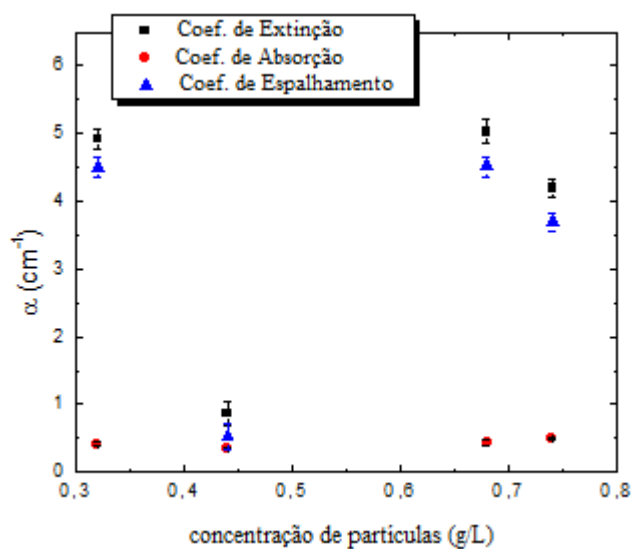


Figura 4.6: Gráfico dos coeficientes de extinção, absorção e espalhamento em função da concentração de partículas das amostras.

O coeficiente de extinção é portanto conhecido a partir da Lei de LB. E finalmente, a partir da equação 2.7 encontramos o coeficiente de espalhamento de cada amostra. Todos os coeficientes (absorção, espalhamento e extinção) estão mostrados na figura 4.6.

A tabela 4.3 apresenta os valores dos coeficientes de extinção, absorção e de espalhamento para as diferentes amostras. Nela podemos observar que a amostra C2= 0,44 g/L sofre um grande desvio no seu coeficiente de espalhamento em relação as outras amostras e portanto o gráfico da Figura 4.6 também resulta em um menor coeficiente de extinção. É possível verificar esta divergência, porque de acordo com a lei de Lambert-Beer apresentada na seção 2.2.2, se a amostra C2 apresenta concentração molar maior que a amostra C1= 0,32 g/L, então ela deveria apresentar o coeficiente de extinção maior, no entanto de acordo com o gráfico da Figura 4.6, o coeficiente de extinção da amostra C1 é maior do que o da amostra C2. Essa alteração pode ser explicada devido a problemas ocasionados durante o intervalo de tempo entre preparação das amostras e a utilização da técnica da LT, no qual elas ficaram em repouso. Devido a alta volatilidade do álcool associada a fatores externos, possivelmente ocorreu a evaporação da solução em questão alterando, portanto, a proporção soluto/solvente e tornando a amostra não homogênea.

Tabela 4.3: Coeficientes de extinção, absorção e espalhamento das amostras confeccionadas.

Amostras	Coeficiente de extinção (cm^{-1})	Coeficiente de absorção (10^{-1} cm^{-1})	Coeficiente de espalhamento (cm^{-1})
C1	$4,9 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$
C2	$0,9 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$
C3	$5,0 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,1$
C4	$4,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$

Na mesma tabela também verificamos uma incompatibilidade do que esperávamos para o coeficiente de extinção para a amostra C4= 0,74 g/L. De maneira semelhante ao que descrevemos anteriormente para a amostra C2, era esperado que a amostra C4 apresentasse um coeficiente de extinção maior do que os das outras amostras, pois como possui a maior concentração molar deveria exibir a maior relação de intensidade $P_{\text{out}}/P_{\text{in}}$ no gráfico da figura 4.5 e consequentemente o maior coeficiente de extinção no gráfico da figura 4.6, porém o que observamos é que esta amostra possui uma relação de intensidade e um coeficiente de extinção menor do que as amostras C1 e C3. Isso pode ser explicado devido ao fenômeno de

aglutinação da amostra, uma vez que a massa do soluto (dióxido de Silício) é muito maior que o volume da solução (dióxido de Silício + etanol), quando comparado as outras amostras.

O que aconteceu com as amostras C2 e C4 está relacionado ao fato da não homogeneidade de ambas que produz uma qualidade ótica não muito boa, sendo esta uma propriedade importante que provoca uma alteração de até aproximadamente 20% nos resultados da difusividade térmica (Andrade, 2002).

Assim as amostras C1 e C3 de concentrações 0,32 g/L e 0,68 g/L, respectivamente, são as únicas que apresentaram um comportamento esperado, de acordo com a lei de LB. Aqui a amostra C3 de concentração molar maior que a amostra C1, também apresenta a relação de intensidade P_{out}/P_{in} e os coeficientes de espalhamento, absorção e extinção maiores. Portanto, para tais amostras a ordem de grandeza mantém-se a mesma, o que nos dá confiança para a utilização delas na análise proposta.

Independente de fenômenos como evaporação ou aglutinação, que interferem nos valores esperados dos coeficientes, é possível notar que nestas amostras o coeficiente de espalhamento é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o coeficiente de absorção. Uma comparação entre os coeficientes de extinção e absorção traduz a dificuldade em se aplicar apenas a técnica de LB numa amostra espalhadora. Como diversos tecidos orgânicos apresentam uma característica fortemente espalhadora, qualquer técnica de diagnóstico ou tratamento que dependa de dados obtidos via da lei de LB pode estar fortemente comprometidos. Além disso, quando se necessita quantificar as contribuições da absorção e espalhamento ao processo de extinção de luz se faz uso de cálculos complexos que requerem informações sobre o tamanho e a natureza das partículas (Cole *et al.*, 2009). Assim, a utilização de técnicas fototérmicas, como a lente térmica, como um complemento ao uso da LB, pode prover um conjunto mais completo de informações sobre a forma como a radiação luminosa está sendo distribuída dentro da amostra. Por isso, entendemos que dentro do escopo deste trabalho, apesar das divergências encontradas quanto à preparação das amostras, demonstramos a utilidade do uso conjunto das técnicas de LT e LB para uma caracterização mais completa de propriedades ópticas das amostras.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Durante o desenvolvimento deste projeto foi possível concluir com precisão que a aplicação da técnica da LT juntamente com o uso da lei de LB é eficiente para o estudo das propriedades termo-ópticas de materiais espalhadores de luz, uma vez que consegue distinguir os efeitos de absorção da luz e os de espalhamento desses meios.

Também foi estudado o caso onde o solvente absorve a radiação luminosa, mas o soluto não. Dando mais um passo na compreensão dos fenômenos envolvidos e esperando estudar um sistema mais parecido com um sistema biológico, propomos a aplicação das técnicas de LT e LB a um sistema onde ambos o soluto e o solvente absorvam a radiação incidente. Assim, neste sistema teremos duas contribuições para a absorção e uma para o espalhamento. Este é um sistema muito mais próximo de um sistema biológico real e pode levar ao estudo da utilização de lasers de baixa intensidade (LBI) voltado para o tratamento de processos inflamatórios.

O valor da difusividade térmica encontrado para a amostra C3 foi de $D = 0,809 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e está bem próximo daquele encontrado na literatura. Isto demonstra que a inserção das micropartículas de SiO_2 não muda drasticamente as propriedades térmicas do solvente.

Assim, verificamos com precisão que a utilização das técnicas fototérmicas, tal como a lente térmica, como um complemento ao uso da LB, nos fornece um conjunto mais completo de informações sobre a maneira como a radiação luminosa está sendo distribuída dentro da amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. A. **Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados**. 2002. 155p. Tese (Doutorado em Física) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

COSTA, G. G. G. **Espectrometria de Lente Térmica: Teoria e Aplicações**. 2005. 120p. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SILVA, R. Geometria Otimizada para a Espectroscopia de Lente Térmica: aplicações em óleos Vegetais e Líquidos Transparentes. 2010. 171p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2010.

DE MAGALHÃES, A. C. **Estudo da distribuição de luz vermelha e infravermelha em sangue humano diluído para circulação extracorpórea**. 2011. 108p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física Médica, Física Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FILHO, J. C. S. **ESTUDO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA LUMINESCÊNCIA DOS VIDROS PAN: Nd³⁺ E PANK: Nd³⁺ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**. 2015. 50p Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciado em Física). Instituto de Física, UFU, Uberlândia.

BAESSO, M.; SHEN, J.; SNOOK, R. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. **Journal of applied physics**, v. 75, n. 8, p. 3732-3737, 1994.

BIALKOWSKI, S. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**. John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0471574678.

COLE, J. R. et al. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12090-12094, 2009. ISSN 1932-7447.

FALCÃO, E. et al. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes (The utilization of the thermal lens technique for the analysis of thermal properties of transparent materials). **Cerâmica**, v. 55, p. 337-340, 2009.

GORDON, J. P. et al. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3-8, 1965. ISSN 0021-8979.

TERRA FILHO, M.; SANTOS, U. D. P. Silicosis. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 32, p. S41-S47, 2006. ISSN 1806-3713.

MARCANO, A. et al. Optimizing and calibrating a mode-mismatched thermal lens experiment for low absorption measurement. **JOSA B**, v. 23, n. 7, p. 1408-1413, 2006. ISSN 1520-8540.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014. ISBN 1482208687.

NISHI, Y.; DOERING, R. **Handbook of semiconductor manufacturing technology**. CRC Press, 2000. ISBN 0824787838.

GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. Tradução: Heloisa Coimbra: São Paulo: Editora Pearson, ed 2011.

HECHT, E. Optics, 4th. **International edition, Addison-Wesley, San Francisco**, v. 3, 2002.

KOECHNER, W.; BASS, M. **Solid-State Lasers: A Graduate Text**. New York: Springer, 2003.

PETER W. ATKINS, J. D. P. **Físico Química** 9th. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

SKOOG, D. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. **Skoog, DA**, p. 0-50,

SNOOK, R. D.; LOWE, R. D. Thermal lens spectrometry. A review. **Analyst**, v. 120, n. 8, p. 2051-2068, 1995.

SOKOLIK, I. **Basic radiometric quantities. The Beer-Bouguer-Lambert law. Concepts of extinction (scattering plus absorption) and emission. Schwarzschild's equation** 2005.

HU, C.; WHINNERY, J. R. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. **Applied Optics**, v. 12, n. 1, p. 72-79, 1973/01/01 1973. Disponível em: < <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-12-1-72> >. Acesso em: 14 Abril 2017.

SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied Optics**, v. 21, n. 9, p. 1663-1669, 1982/05/01 1982. Disponível em: < <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-21-9-1663> >. Acesso em: 14 Abril 2017.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, v. 165, n. 2-3, p. 385-396, 9/15/1992. ISSN 0301-0104. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030101049287053C> >. Acesso em: 14 Abril 2017.

WEBER, M. J. **Handbook of Optical Materials**. CRC Press, 2002. 536p Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=6VpQDoef05wC> >. Acesso em: 20 Abril 2017.