



# **Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido Oleico/Beta Caroteno**

**Mestrando:** João Paulo Rocha dos Passos

**Orientador:** Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

## Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido oléico/Beta Caroteno

**Mestrando:** João Paulo Rocha dos Passos

**Orientador:** Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

### **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Presidente e Orientador)

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Membro Externo)

Prof. Dr. Petrus Agrippino Alcantara Junior (Membro Interno)

Prof. Dr. Klaus Cozzolino (Suplente)

Aos meus pais Wanda e Benedito Passos, à minha irmã Ana Paula e a minha avó Fabriciana Rocha (in memorian).

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, por ter me dado a família maravilhosa que tenho, e por ter me dado à oportunidade de chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, pelo qual tenho um carinho especial, pela orientação e dedicação para o desenvolvimento desse trabalho, assim como na redação deste texto e as lições profissionais e de vida transmitidas durante a nossa convivência nestes anos.

Ao Prof. Dr. Petrus A. Alcântara Junior, pelo apoio e pela ajuda com discussões que me ajudaram neste trabalho.

A minha namorada Lene, que apesar do pouco tempo de convivência, já faz parte do meu coração e espero que nunca mais deixe de estar ao meu lado.

Ao meu grande amigo profissional e pessoal Frederico Bicalho, que muito me ajudou desde a época da graduação até os dias de hoje em todos os momentos que precisei da sua sincera amizade.

Aos meus grandes amigos pessoais Anderson Moraes e Adriano Rocha, pela força que sempre me deram esses grandes companheiros de luta.

Aos Professores da Pós-Graduação, em especial ao prof. Dr. Sérgio Vizeu Lima Pinheiro, que possibilitaram a minha formação, assim como as lições de profissionalismo e de vida dadas durante as disciplinas.

Ao amigo do Laboratório de Materiais da Amazônia Edson Carlos, pela ajuda em várias medidas e pelas discussões que foram importantes para a conclusão desse trabalho.

Aos amigos do Grupo de Física de Materiais da Amazônia e do Laboratório de Pesquisa, em especial, Ezequiel Belo, Marcel Ferreira, Elaine Palheta, Armando Neto, Eliane Epifane, Alex Cabral, Wagner Ormanes e Mizael Lima. E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu chegasse até esta formação. Muito obrigado de coração.

## **SUMÁRIO**

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	13
<b>CAPÍTULO 1 - PROPOSTA DE TRABALHO E DESCRIÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO E DO BETA CAROTENO</b>	<b>14</b>
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	16
1.3 OBJETIVOS	17
1.4 ÁCIDO OLÉICO	18
1.5 BETA CAROTENO	20
1.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	22
REFERÊNCIAS	24
<b>CAPÍTULO 2 - TEORIA DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA</b>	<b>26</b>
2.1 INTRODUÇÃO	26
2.2 O LASER COMO FONTE LUMINOSA	28
2.3 ABSORÇÃO DE LUZ	30
2.4 LENTE TÉRMICA	31
2.4.1 Modelo Aberrante	33
2.4.2 Mudança no índice de refração	33
2.4.3 Cálculo da diferença de fase	37
2.4.4 Modelo aberrante para LT de dois feixes	38
2.4.5 Intensidade do laser de prova no detector	42
2.4.6 Simulações do sinal de lente térmica	47
REFERÊNCIAS	51
<b>CAPÍTULO 3 - MONTAGEM EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
3.1 DETERMINAÇÃO DA CINTURA DO FEIXE DO LASER	53
3.2 GEOMETRIA DO ARRANJO EXPERIMENTAL DE LT	58
3.3 MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	60
3.3.1 Processo de obtenção de $n(T)$	62
3.4 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA	63
REFERÊNCIAS	67
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>68</b>
4.1 ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS	68
4.2 VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA	69
4.3 SINAL DE LENTE TÉRMICA	73
4.4. SINAL DE LT PARA CADA UM DOS LASERS EM SEPARADO	75
4.5 SINAL DE LT EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO	77

4.6 SINAL DE LT PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE CUBETAS	84
4.7 SINAL DE LT PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE BC:AO	88
4.8 ANÁLISE DA MAGNITUDE DO SINAL DE LT E DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO	91
4.8.1 Amostra de concentração 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO	91
4.8.2 Amostra de concentração 46,87 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO	95
4.8.3 Amostra de concentração 2,43 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO	96
4.8.4 Amostra de concentração 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO	97
4.9 MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE EM TEMPOS CURTOS	97
4.10 MEDIDAS DE ABSORÇÃO NÃO LINEAR	100
REFERÊNCIAS	101
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>103</b>
REFERÊNCIAS	106

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo na mistura formada pelo beta-caroteno diluído em ácido oleico (BC:AO) em diferentes concentrações, usando-se para isso a técnica fototérmica chamada de Lente Térmica. Procuramos variar os diferentes parâmetros de controle como: a espessura da amostra, a sua concentração, a potência do laser de excitação, etc. Aplicamos o modelo aberrante desenvolvido por Shen para encontrar a difusividade térmica, a variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), e a magnitude do sinal de lente térmica, nas amostras. Verificamos, com base no modelo teórico apresentado no capítulo 2, que se o aumento da potência e da concentração é muito grande e atinge um certo valor, parâmetros como difusividade térmica passam a apresentar distorções nos valores medidos. Observamos também que a mistura BC:AO apresenta absorção não linear, mesmo para potências pequenas do laser de excitação usado.

As contribuições apresentadas neste trabalho são inéditas e devem contribuir para um melhor entendimento das propriedades térmicas do sistema BC:AO ou de sistemas similares como alguns óleos vegetais que são ricos em ácido oleico e beta-caroteno.

## **ABSTRACT**

In this work we present a study in the mixture formed by the beta-carotene diluted in oleic acid in different concentrations being used for that the technique called of Thermal Lens. We tried to vary the different control parameters as: the thickness of the sample, his/her concentration, the potency of the excitation laser, etc. We applied the aberrant model developed by Shen to find the thermal diffusivity, the variation of the refraction index with the temperature ( $dn/dT$ ), and the magnitude of the sign of thermal lens, in the samples. We verified, with base in the theoretical model presented in the chapter 2, that if the increase of the potency and of the concentration it is very big and it reaches a certain value, parameters as thermal diffusivity start to present distortions in the measured values. We also observed that the mixture BC:AO presents nonlinear absorption, even for small potencies of the excitation laser used.

The contributions presented in this work are unpublished and they should contribute to a better understanding of the thermal properties of the system BC:AO or of similar systems as some vegetable oils that are rich in acid oleic and beta-carotene.

## **LISTA DE FIGURAS**



Figura 1.1 - Molécula de ácido oleico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico).....	19
Figura 1.2 - Molécula de ácido oleico na forma trans (trans-9-ácido octadecanóico).....	19
Figura 1.3 - Fórmula estrutural do caroteno.....	20
Figura 1.4 - Fórmula estrutural do BC.....	21
Figura 1.5 - Esquema da produção das amostras de BC:AO.....	22
Figura 1.6 – Fotografia das amostras estudadas.....	23
Figura 2.1 - Representação esquemática de um feixe laser com simetria cilíndrica.....	29
Figura 2.2 - Redução máxima de um feixe laser limitada pela difração.....	30
Figura 2.3 - Representação esquemática da absorção de parte da intensidade do laser ao atravessar a amostra.....	31
Figura 2.4 - Gráfico da variação de temperatura em função da relação entre $r$ e $\omega_1$ para diferentes valores de $t$ .....	36
Figura 2.5 - Variação de temperatura em função do tempo para valores de $r$ .....	36
Figura 2.6 - Representação esquemática das frentes de onda do feixe laser de prova.....	37
Figura 2.7 - Representação dos dois feixes na amostra para a configuração de modo descasado. A amostra fica na cintura do laser de excitação ( $Z_1$ ), e na posição confocal ( $Z_c$ ) do laser de prova.....	39
Figura 2.8 - Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função do tempo para valores de $m$ .....	40
Figura 2.9 - Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função de $m$ .....	41
Figura 2.10 - Diagrama representando as frentes de onda após a saída da amostra até o plano de entrada do detector.....	42
Figura 2.11 – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo $\ln$ para $\theta = 0,2$ .....	47
Figura 2.12 – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo $\ln$	

para $\theta = 0,4$ .....	48
Figura 2.13 – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo $\ln$ para $\theta = 0,2$ e $m = 50$ .....	48
Figura 2.14 – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo $\ln$ para $\theta = 0,4$ e $m = 50$ .....	49
Figura 2.15 – Sinal de LT para diferentes valores de $t_c$ .....	50
Figura 2.16 – Sinal de LT para diferentes valores de $\theta$ .....	50
Figura 3.1 – Representação esquemática da montagem utilizada para a obtenção das cinturas dos feixes de excitação e de prova.....	54
Figura 3.2 - Medida da potência normalizada do feixe laser em função da posição da lâmina.....	55
Figura 3.3 - Quadrado da cintura do feixe do laser de estado sólido em função da distância da lente convergente de foco $f = 20$ cm.....	56
Figura 3.4 - Quadrado da cintura do feixe do laser de estado sólido, com o centro da parábola em $z = 0$ .....	57
Figura 3.5 - Representação do arranjo experimental de LT no modo descasado utilizado.....	59
Figura 3.6 - Refratômetro de Abbé acoplado a um banho térmico de temperatura controlada.....	60
Figura 3.7 - Campos visuais do microscópio de leitura da ocular de focalização.....	61
Figura 3.8 - Fotografias do monocromador.....	64
Figura 3.9 - Vista lateral do arranjo experimental da Absorbância.....	65
Figura 3.10 - Vista superior do arranjo experimental da Absorbância.....	65
Figura 4.1 - Espectro de absorvância das amostras com diferentes concentrações de BC:AO.....	69
Figura 4.2 – Variação do índice de refração com a temperatura para a amostra com concentração de $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO na faixa de $20$ a $60$ °C.....	70
Figura 4.3 – variação do índice de refração com a temperatura para	

a amostra de concentração de 46,87 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO na faixa de 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$ .....	71
Figura 4.4 – variação do índice de refração com a temperatura para a amostra de concentração de 2,43 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO na faixa de 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$ .....	71
Figura 4.5 – variação do índice de refração com a temperatura para a amostra de concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO na faixa de 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$ .....	72
Figura 4.6 - Na vertical à esquerda temos o $dn/dT$ e à direita temos o índice de refração ambos em função da concentração de BC:AO.....	73
Figura 4.7 – Sinal de LT gerado na amostra com concentração de 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	74
Figura 4.8 – Sinal de LT gerado na amostra com concentração 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO. A linha em violeta representa a curva de aquecimento que foi redesenhada com concavidade para baixo.....	75
Figura 4.9 – Sinal no detector do laser de prova ao passar pela amostra com uma concentração de 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	76
Figura 4.10 – Sinal do laser de excitação ao passar pela amostra de concentração de 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	77
Figura 4.11 - Sinal de típico de LT.....	78
Figura 4.12 - Sinal mostrando a formação da LT (aquecimento) e em seguida o retorno ao equilíbrio térmico.....	79
Figura 4.13 - Sinal alternado gerado por vários pulsos de LT sucessivos.....	79
Figura 4.14 - Simulação mostrando uma série de pulso de calor com um período menor que o tempo necessário para o retorno ao equilíbrio térmico de cada pulso.....	80
Figura 4.15 - A linha em verde representa o sinal de LT para um primeiro pulso de calor. As linhas de 1 à 8 representam o pulso seguinte que pode ser disparado antes de haver a formação completa do primeiro pulso.....	81
Figura 4.16 - (a) Sinal alternado gerado por um conjunto de pulsos de LT sucessivos em função da frequência. (b) O mesmo que em (a), porém em uma escala logarítmica.....	82
Figura 4.17 - dependência do sinal de LT com a frequência de modulação retirada da referência [4.5].....	82
Figura 4.18 - sinal fotoacústico em função da modulação da frequência	

retirada da referência [4.7].....	83
Figura 4.19 – Sinal de LT para a amostra com a concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO para diferentes caminhos ópticos.....	85
Figura 4.20 – Parâmetro de ajuste da amostra com concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO em função das diferentes espessuras da cubeta.....	86
Figura 4.21 - $\theta$ em função da espessura da cubeta para a concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	87
Figura 4.22 - Sinal de LT em função das diferentes concentrações de BC:AO.....	89
Figura 4.23 – Difusividade térmica em função das diferentes concentrações de BC:AO.....	90
Figura 4.24 - $\theta$ em função da potência do laser de excitação para a amostra com concentração de 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO. A figura inserida é uma ampliação na região de baixa potência.....	92
Figura 4.25 – Sinal de LT para a amostra de concentração 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO onde a potência do laser de excitação foi de 60, 4 mW.....	93
Figura 4.26 – Difusividade Térmica da amostra com concentração de 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO em função da potência do laser de excitação. A figura interna é uma ampliação na região entre 3.1 mW e 6 mW.....	94
Figura 4.27 - $\theta$ em função da potência do laser de excitação para uma concentração de 46,87 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.;.....	95
Figura 4.28 - $\theta$ em função da potência do laser de excitação para uma concentração de 2,43 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	96
Figura 4.29 - $\theta$ em função da potência do laser de excitação para uma concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	97
Figura 4.30 - sinal de LT em função do tempo para a concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO.....	98
Figura 4.31 – Difusividade térmica para a amostra com concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO em função dos vários conjuntos de pontos de tempo.....	99
Figura 4.32 – Medida de absorção não linear para a amostra com concentração de 1,17 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO para $P_{le} \approx 60$ mW.....	100

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Quantidade de ácido oleico em alguns alimentos.....	16
Tabela 1.2 - Propriedades físicas e químicas do ácido oleico.....	20
Tabela 3.1 - Valores dos parâmetros usados nos experimentos de LT.....	58

# CAPÍTULO 1

## Proposta de Trabalho e Descrição do Ácido Oleico e do Beta caroteno

### 1.1 INTRODUÇÃO

As propriedades físicas de óleos vegetais extraídos da flora amazônica têm sido, nos últimos anos, muito investigadas [1.1,1.2] devido às vastas possibilidades de aplicações e importância dos mesmos nas áreas alimentícias, de cosméticos e fármacos [1.3,1.4]. Entre os mais conhecidos temos, por exemplo, o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.), extraído do fruto de uma palmeira conhecida popularmente como buritizeiro, e o azeite de andiroba (*Carapa guineensis*), amplamente utilizado pela população da região amazônica no tratamento de luxações. Em 1996, o Grupo de Física dos Materiais da Amazônia (GFMA)<sup>1</sup> do Departamento de Física da UFPA iniciou seus trabalhos com óleos vegetais na tentativa de caracterizar os mesmos através das medidas de suas propriedades físicas.

No primeiro trabalho publicado pelo grupo, A. V. de Moraes [1.5] realizou um estudo experimental sobre propriedades físicas de diversos óleos vegetais da Amazônia (andiroba, copaíba, babaçu e buriti) em sua forma natural (óleo bruto). As medidas realizadas foram de índice de refração, coeficiente óptico de extinção e

<sup>1</sup> O grupo ainda não tem este nome nesta época.

constante dielétrica em função da temperatura. Embora essas medidas tenham sido pioneiras, os resultados experimentais eram muito difíceis de serem interpretados, uma vez que a natureza multicomponente complexa dos óleos, formados basicamente por carotenóides, tocoferóis e ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias longas, não permitia identificar a causa das respostas desses materiais às excitações ópticas e elétricas aplicadas. Em seguida, Garcia-Quiroz e colaboradores [1.6] apresentaram um estudo do óleo de buriti associando às medidas da constante dielétrica ( $\kappa$ ) dependente de temperatura (T), técnicas de cromatografia em fase gasosa e calorimetria de varredura diferencial, dando uma interpretação para as diferentes transições de fase presentes na curva  $\kappa \times T$ , na faixa de temperaturas entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tal interpretação, apesar de satisfatória, não esclarecia ainda, o papel dos diferentes componentes formadores do óleo. Tornou-se, portanto, importante uma correlação entre as medidas feitas nos óleos in natura (bruto) e em suas substâncias constituintes em separado.

M.L.S. Albuquerque e colaboradores [1.2,1.7], em 2003, procederam uma investigação sobre os espectros de absorção do óleo de buriti nas regiões do infravermelho e, separadamente, de seus principais constituintes em ácidos graxos, carotenóides e tocoferóis, correlacionando os espectros e mostrando o efeito de cada um dos componentes nos espectros do óleo. Verificou-se, posteriormente, que os espectros de absorção óptica do óleo de palma (azeite de dendê), outro óleo vegetal de muita relevância no Estado do Pará, estão diretamente relacionados com os teores de ácido oleico (AO) e beta-caroteno (BC) em sua composição [1.8,1.9].

Para caracterizar fisicamente estes óleos e seus constituintes, a comunidade científica tem utilizado as mais variadas técnicas experimentais e entre elas destacamos: Espectroscopia óptica [1.8,1.9], medidas de constante dielétrica [1.10], de índice de refração [1.11], lente térmica [1.12], fotopiroelétrica [1.13] entre outras. Neste trabalho, nosso interesse será focado em dois materiais: o ácido oleico (AO) e o beta-caroteno (BC). O primeiro destaca-se por ser um dos ácidos graxos mais abundantes na natureza e por ser encontrado em praticamente todos os óleos e gorduras vegetais [1.14] (ver tabela 1.1). Já o segundo, é um carotenóide muito comum em vegetais e essencial em animais por ser precursor da síntese de Vitamina A nos organismos.

<b>Alimento</b>	<b>Quantidade de ácido oleico (g/100 da porção comestível)</b>
Azeite de Oliva	<b>72</b>
Óleo de Amendoim	<b>46</b>
Banha	<b>41</b>
Óleo de farelo de arroz	<b>39</b>
Azeite de dendê	<b>38</b>
Gordura de Cacau	<b>38</b>
Sebo bovino	<b>36</b>
Castanha de caju	<b>26</b>
Óleo de milho	<b>25</b>
Óleo de soja	<b>23</b>
Manteiga	<b>20</b>
Ovo de galinha	<b>6</b>
Leite humano	<b>1</b>
Leite de vaca	<b>0,9</b>

**Tabela 1.1** - quantidade de ácido oléico em alguns alimentos.

## **1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: este primeiro capítulo traz uma introdução ao trabalho, assim como os objetivos gerais e específicos do mesmo, e descreve, de uma forma simplificada, os materiais estudados e suas importâncias, mostrando suas estruturas moleculares e algumas de suas propriedades físicas, em especial algumas propriedades térmicas e ópticas. No



segundo capítulo, é descrita a teoria da técnica de Lente Térmica (LT), a qual foi utilizada para a investigação das propriedades térmicas das amostras estudadas. As metodologias experimentais usadas são mostradas no terceiro capítulo. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos no quarto capítulo e no quinto capítulo; e no último apresentam-se as conclusões finais da pesquisa e algumas sugestões sobre temas para trabalhos futuros.

### 1.3 OBJETIVOS

#### **Objetivos Gerais:**

- Estudar as teorias envolvidas sobre a difusão do calor, especificamente as aplicadas a técnica de LT;
- Montar no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará o aparato capaz de medir a difusividade térmica por LT.

#### **Objetivos Específicos:**

- Apresentar os resultados de Difusividade Térmica ( $D$ ) para diferentes concentrações do sistema BC:AO;
- Apresentar os resultados da variação do Índice de Refração com a Temperatura ( $dn/dT$ ) para diferentes concentrações do sistema BC:AO;
- Observar a validade do modelo aberrante de LT através da comparação das medidas com diferentes concentrações do sistema BC:AO;
- Observar a validade do modelo aberrante de LT através da comparação das medidas com diferentes espessuras para as cubetas e com o tempo de medida.

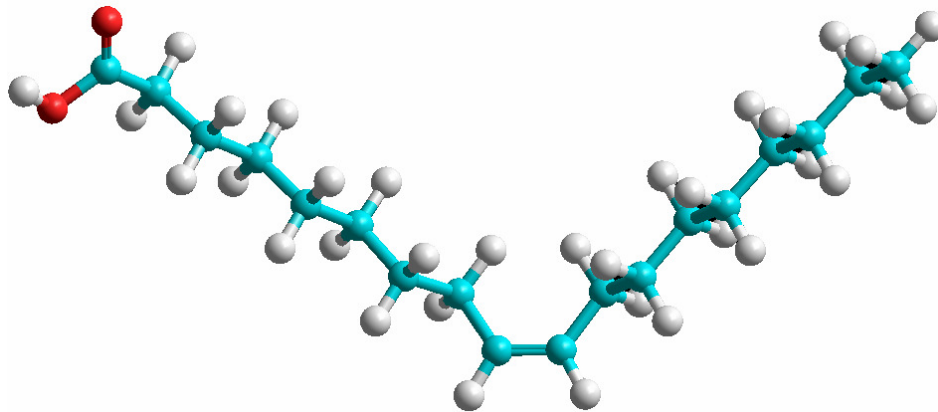
Fizemos uso, para isso, como já mencionado anteriormente, da técnica de LT levando-se em conta as variantes acima citadas. A idéia básica desta técnica consiste em relacionar a medida da variação da intensidade no centro do feixe no campo distante com a variação do índice de refração da amostra. Esta técnica se

destaca por sua simplicidade na montagem experimental, pela alta sensibilidade e por ser uma técnica não destrutiva.

#### 1.4 ÁCIDO OLEICO

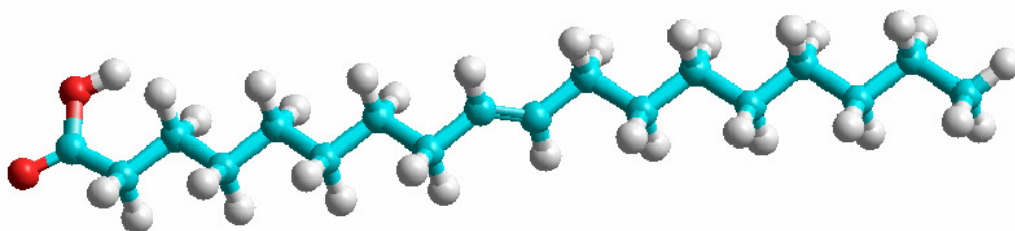
O ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura e por possuir uma dupla ligação no nono carbono de sua cadeia, é chamado de ácido graxo mono-insaturado. É também um ácido carboxílico por possuir um grupo funcional COOH. Ele se encontra em uma classe de compostos orgânicos chamados de lipídios, os quais são vitais na construção da membrana celular, estando presente na epiderme, a qual protege e faz parte da barreira da pele evitando a sua desidratação por perda de água transepidermica. Principalmente nas áreas de nutrição e bioquímica, há uma tendência de agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como Ômega ( $\omega$ ) e o AO faz parte da família Omega 9, essencial na participação do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios.

O AO é um isômero geométrico que ocorre naturalmente em sua forma *cis*, como mostrada na figura 1.1, onde os átomos de hidrogênio estão ligados no mesmo lado do plano que contém as ligações duplas entre os carbonos. As bolinhas azuis representam átomos de carbono, as brancas representam os átomos de hidrogênio e as vermelhas, os átomos de oxigênio. O AO possui em uma das extremidades uma ligação C=O e uma hidroxila e em consequência disso é uma molécula polar. Devido à sua dupla ligação ele possui uma curvatura na cadeia, o que dificulta o rearranjo das moléculas, enfraquecendo as interações entre moléculas vizinhas (interação de Van der Waals). Sendo assim, à temperatura ambiente, o ácido oleico encontra-se na fase líquida.



**Figura 1.1** - Molécula de ácido oleico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico).

É possível através de um processo de hidrogenação (rançosidade auto-oxidativa, catálise metálica ou aquecimento prolongado) um átomo de hidrogênio mover-se para o lado oposto do plano que contém a dupla ligação, fazendo com que a molécula adquira uma nova forma isomérica denominada *trans* (ver figura 1.2), fugindo, portanto da ocorrência natural do AO na forma isomérica *cis*. Esses processos de hidrogenação, normalmente realizados por indústrias de alimentos, têm como intuito dar maior consistência aos seus produtos como, por exemplo, biscoitos de chocolate, margarinas e outros. Contudo, produtos desta natureza são altamente prejudiciais à saúde, pois podem aumentar os riscos de doenças coronárias, susceptibilidade a câncer (seio e próstata), diabetes e obesidade.



**Figura 1.2** - Molécula de ácido oleico na forma trans (trans-9-ácido octadecanóico).

O ácido oleico, através da eliminação de hidrogênio e aumento da cadeia carbônica, funciona como precursor para os ácidos da família  $\omega$ -9 com 18, 20 e 22 átomos de carbono contendo duas e três ligações duplas [1.14]. Mostramos na

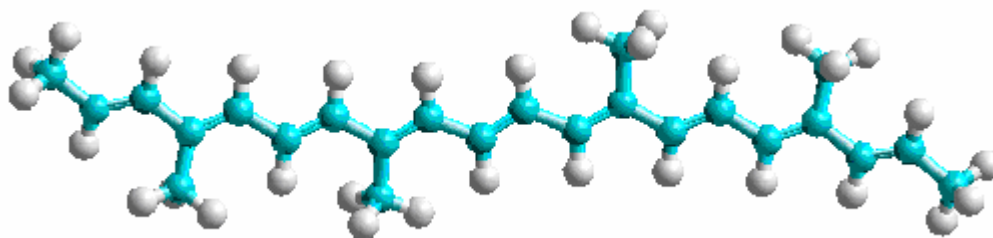
tabela 1.2 algumas propriedades físicas e químicas de ácido oleico com mais de 99% de pureza, na sua forma *cis*.

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
<b>Massa molar</b>	282,47 g/mol
<b>Densidade</b>	0,891 g/cm <sup>3</sup>
<b>Índice de refração</b>	1,4595
<b>Ponto de fusão</b>	16 -17 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	286 °C

**Tabela 1.2** - Propriedades físicas e químicas do ácido oleico.

### 1.5 BETA CAROTENO

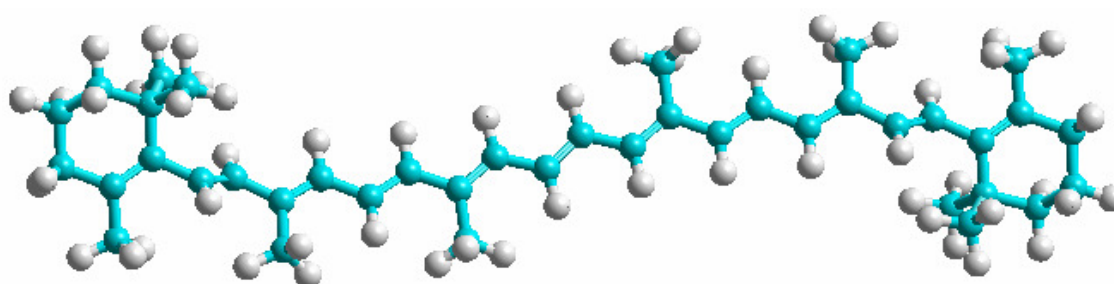
Os carotenos são pigmentos orgânicos encontrados nas plantas e microrganismos como algas e fungos. São essenciais para a vida e nenhum animal pode sintetizá-los, por isso devem ser ingeridos na dieta. Quimicamente são membros da família dos terpenóides, e são formados por quarenta átomos de carbono. São moléculas de estrutura isoprenóide, ou seja, moléculas que podem contêm um número variável de duplas ligações conjugadas. Isto lhes confere à propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda, desde 380 até 550 nm, e são amplamente empregados como corantes.



**Figura 1.3** - Fórmula estrutural do caroteno.

Podemos, pela teoria de Huckel [1.15], relacionar o número de duplas ligações com a captação de comprimentos de ondas, sendo que, quanto maior for o número de duplas ligações, mais largos são os comprimentos de ondas captados (mais para o vermelho). Assim, com somente três ligações conjugadas, o fitoeno só pode captar luz ultravioleta (sendo, portanto, incolor), e o licopeno (coloração vermelha do tomate), com onze duplas ligações conjugadas, absorve desde o ultravioleta até o vermelho. Além destes, existem ainda carotenos de cor verde como o zeta-caroteno, laranja como a neurosporaxantina e de cor amarelada como o beta-caroteno (que é o carotenóide em estudo). É importante ressaltar que os carotenóides podem apresentar anéis, os quais também influenciam na absorção dos comprimentos de onda.

Os carotenos são classificados na família chamada de carotenóides que são hidrocarbonetos, oxidáveis com coloração amarela, alaranjada ou vermelha, solúveis em gordura (lipossolúveis). Dos mais de 600 tipos de carotenóides conhecidos, o beta-caroteno (BC) é o mais ativo. O BC é a substância que apresenta a maior capacidade de transformar-se em vitamina A, sendo também denominado de pró-vitamina A. Na figura 1.4 temos a representação estrutural do BC, o qual possui 40 carbonos, 56 hidrogênios, 11 duplas ligações e 2 ciclos alcênicos nas suas extremidades.



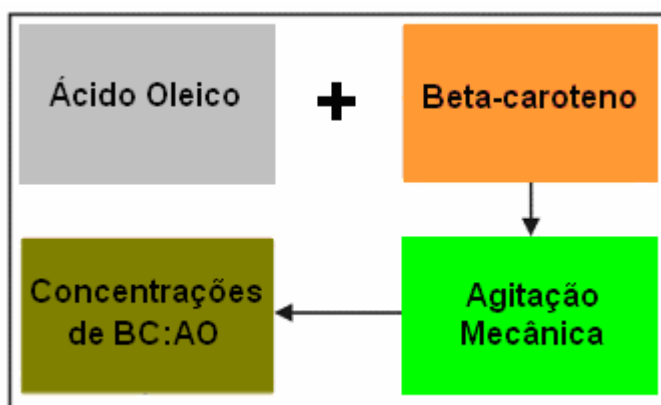
**Figura 1.4** - Fórmula estrutural do BC.

O BC possui propriedades antioxidantes que ajudam a neutralizar os radicais livres, que podem danificar os lipídios nas membranas celulares, bem como o material genético das células, gerando danos que levam ao desenvolvimento do

câncer. Além disso, possuem grandes afinidades (facilidade de reação) com radicais de oxigênio e pode diminuí-los por hiperoxidação dos lipídeos. Este carotenóide pode extinguir o *oxigênio singlete*, que é uma molécula reativa que é gerada, por exemplo, na pele, por exposição à luz ultravioleta e que pode induzir alterações pré-cancerígenas nas células. O oxigênio singlete tem a capacidade de iniciar inúmeras reações em cadeia, as quais produzem os chamados radicais livres.

## 1.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará. Foram obtidas, a partir da diluição de Beta-caroteno (BC) em Ácido Oleico (AO), as seguintes concentrações de BC:AO:  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $46,87 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $2,43 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  e  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Para a homogeneização das amostras foi realizada agitação mecânica durante 15 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente  $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na figura 1.5 temos uma representação esquemática da produção das amostras de BC:AO.



**Figura 1.5** – Esquema da produção das amostras de BC:AO.

Na figura 1.6 temos as fotografias das amostras em ordem decrescente de concentrações de BC:AO. A cor alaranjada exibida pelas concentrações é devido ao fato de que esta é a cor característica do BC, enquanto que a cor do AO é transparente. Para produzir estas concentrações, primeiramente foi produzida a amostra de maior concentração ( $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) e a partir desta, a próxima concentração ( $46,87 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) foi produzida através da diluição da anterior com a adição de AO. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção das outras concentrações ( $2,43 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  e  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). Percebemos que à medida que a quantidade de AO aumenta em relação à quantidade de BC nas concentrações, a cor alaranjada das amostras, que como já dissemos, é característica do BC, vai se tornando mais clara, tendendo para a transparência.



**Figura 1.6** – Fotografia das amostras estudadas.

## REFERÊNCIAS

- [1.1]. RODRIGUES, J.E.; ARAUJO, M.E.; AZEVEDO, F.F.M.; MACHADO, N.T. **Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide.** Journal of Supercritical Fluids 34 (2): 223-229, 2005.
- [1.2]. ALBUQUERQUE, M.L.S; GUEDES, I.; ALCANTARA P.A., et al. **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil,** Vibrational Spectroscopy 33 (1-2), 2003.
- [1.3]. FORTINI, L.B.; RABELO, F.G.; ZARIN, D.J. **Mixed potential for sustainable forest use in the tidal floodplain of the Amazon River,** Forest Ecology and Management 231 (1-3): 78-85, 2006.
- [1.4]. SILVA, A.; CABRAL, E.; GONZALO, E. **Biodiversidade da Amazônia: Usos e Potencialidades dos mais Importantes Produtos Naturais do Pará.** Belém: NUMA/UFPA, 2003.
- [1.5]. MORAES, A.V. **Caracterização dos óleos de andiroba, copaíba, babaçu e buriti através das suas propriedades dielétricas e ópticas.** Dissertação de Mestrado, DF/UFPA, Belém (PA), 1996.
- [1.6] GARCÍA-QUIROZ, A.; MOREIRA, S.G.C. ; MORAIS, A. V.; SILVA, A.S.; ROCHA FILHO, G.N. ; ALCANTARA, P. **Physical and chemical analysis of dielectric properties and differential scanning calorimetry techniques on buriti oil.** Instrumentation science & technology 31 (1): 93-101, 2003.
- [1.7] ALBUQUERQUE, M.L.S. **Caracterização espectroscópica do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.).** Dissertação de Mestrado, DF/UFC, Fortaleza (CE), 2003.
- [1.8]. OLIVEIRA, G. C. A. **Espectroscopia óptica aplicada à análise do azeite de dendê produzido e comercializado no estado do Pará.** Trabalho de Conclusão de Curso, DF/UFPA, Belém (PA), 2004.
- [1.9]. SILVA, R. **Estudo das Propriedades Ópticas de Absorção e Fotoluminescência do Ácido Oléico Dopado com Beta-caroteno,** Dissertação de mestrado, PPGF/UFPA, Belém (PA), 2004.



[1.10]. SOUZA, F. F. **Propriedades Dielétricas do Óleo de Palma Extraído no Estado do Pará e Determinação do Momento de Dipolo do Ácido Oléico**, Dissertação de mestrado, PPGF/UFPA, Belém (PA), 2005.

[1.11]. NUNES, E.C.B. **Caracterização óptica de óleos extraídos dos frutos da palmeira *elaeis guineensis***, Trabalho de conclusão de curso, DF/UFPA, Belém (PA), 2006.

[1.12]. PASSOS, J.P.R. **Estudo do efeito de lente térmica**, Trabalho de conclusão de curso, DF/UFPA, Belém (PA), 2004.

[1.13]. BELO, E.A. **Estudo de propriedades térmicas através da técnica fotopiroelétrica**, Trabalho de conclusão de curso, DF/UFPA, Belém (PA), 2006.

[1.14]. MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, São Paulo, Livraria Varela, 1998.

[1.15]. VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004.

# CAPÍTULO 2

## Teoria do efeito de lente térmica

### 2.1 Introdução

As técnicas experimentais que envolvem a geração de calor a partir da absorção luminosa constituem um grupo chamado de espectroscopias fototérmicas. A utilização destas técnicas tem se mostrado bastante eficiente, ao longo dos anos, para a caracterização dos materiais. Elas constituem uma classe de técnicas espectroscópicas ultra-sensíveis, capazes de determinar traços e medidas de absorbância extremamente baixas [2.1]. Tais técnicas têm como base o aumento de temperatura induzido na amostra pela absorção luminosa. A luz absorvida por um meio, não perdida por emissões subseqüentes, resulta na geração de calor. Como conseqüência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem. Apesar de estas técnicas terem em comum a detecção do calor gerado na amostra após a absorção de luz, elas se diferenciam pela forma de detecção. A partir delas podemos obter parâmetros térmicos e ópticos de diferentes materiais, já que cada uma das técnicas é particularmente apropriada para a investigação de certos tipos dos mesmos (amostras opacas, transparentes, sólidas, líquidas etc).

O fato de a absorvância de uma amostra ser medida indiretamente confere aos métodos fototérmicos maior sensibilidade do que aqueles tradicionais por transmitância. A principal razão para isso está no fato de um efeito fototérmico amplificar o sinal óptico medido. Assim, a absorvância de uma amostra pode não ser detectável por transmitância (ou sua detecção se tornar inviável pelo ruído), enquanto que o efeito do calor gerado no meio é facilmente observado por alterações nas propriedades térmicas e ópticas da amostra.

Devido à absorção de luz podemos ter efeitos distintos: um provocado pela própria absorção dos fótons de luz e como consequência, mudanças de níveis de energia sofridas pelos elétrons, produzindo mudanças nas propriedades ópticas do meio absorvedor. Outro efeito seria o de mudanças nas dimensões da amostra e consequentes mudanças em parâmetros como a densidade do meio, o que pode indiretamente alterar as propriedades ópticas macroscópicas medidas. No caso específico da lente térmica (LT), técnica utilizada neste trabalho, observamos o efeito da mudança do índice de refração da amostra, devido ao aquecimento da mesma por absorção de luz, que normalmente acontece em algumas dezenas ou centenas de milisegundos enquanto que a absorção dos fótons em si acontece numa fração bem menor de tempo (alguns pico ou micro segundos). Se o experimento for realizado num tempo muito curto, antes que o calor produza seus efeitos indiretos, como, por exemplo, à expansão térmica, estaremos medindo as mudanças no índice de refração causadas pelo campo elétrico da luz. Porém, se realizarmos a medida num intervalo de tempo maior, onde poderemos monitorar o efeito de geração e propagação do calor, estamos diante do efeito de LT.

Nesta dissertação, exploramos, portanto, a técnica de LT, a qual está intimamente ligada as mudanças na densidade e na polarizabilidade eletrônica do meio estudado em função do aumento de temperatura. Esta mudança pode ser detectada por variações no índice de refração. Neste capítulo, descrevemos este efeito, mostrando, desde um breve histórico até a configuração experimental mais sensível utilizada e o modelo matemático conhecido como modelo aberrante, o qual se fundamenta na teoria de difração de Fresnel. Precisamos antes, porém, dar ênfase à importância do laser como fonte luminosa utilizada nas técnicas fototérmicas.

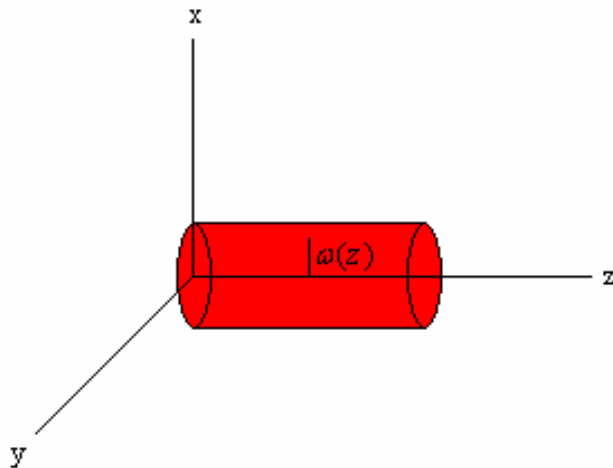
## 2.2 O LASER COMO FONTE LUMINOSA

O laser pode ser descrito, de uma maneira simplificada, como sendo uma fonte luminosa que utiliza a luz emitida por um átomo ou molécula para estimular a emissão de mais luz por outros átomos ou moléculas, e, neste processo, amplificar a luz original. Esses átomos ou moléculas são previamente excitados para energias mais altas. Ao perderem a energia armazenada o fazem pela emissão de luz que inicia todo o processo em cadeia.

Por ser uma fonte de luz coerente, concentrada (especialmente falando) e de alta energia, o laser é a fonte de luz mais comumente usado nas espectroscopias fototérmicas. Aqueles que operam no modo fundamental gaussiano, TEM<sub>00</sub> (modo transversal eletromagnético 00), são comumente preferidos por sua simples descrição matemática, o que facilita a descrição matemática dos experimentos fototérmicos. Para estes lasers, o perfil de intensidade,  $I$ , é dado por [2.2]:

$$I(x, y, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (2.1)$$

onde  $P$  é potência total do feixe laser,  $z$  é a direção de propagação,  $x$  e  $y$  são direções perpendiculares entre si e a  $z$  ao mesmo tempo, e  $\omega(z)$  é o diâmetro do feixe ao longo do eixo de propagação. A simetria azimutal da propagação deste laser torna conveniente a substituição das coordenadas cartesianas por coordenadas cilíndricas:  $x^2 + y^2 = r^2$ , logo  $I(x, y, z) = I(r, z)$ .



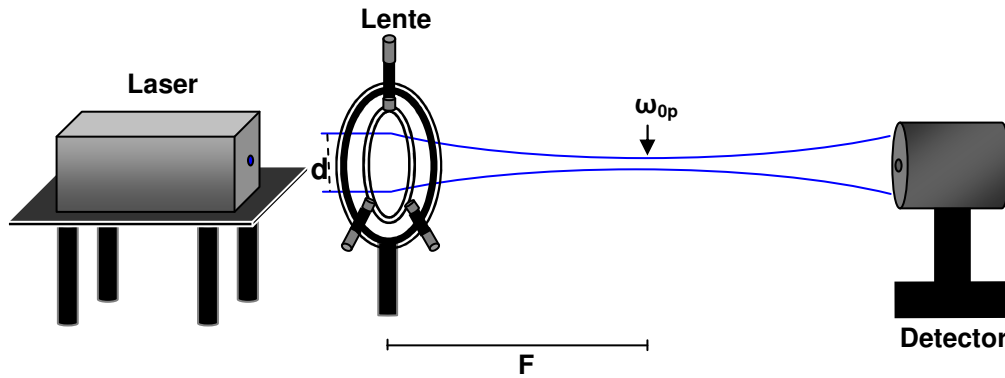
**Figura 2.1** - Representação esquemática de um feixe laser com simetria cilíndrica.

O diâmetro de um feixe de luz gaussiano é definido no plano xy como o dobro da distância entre a posição de maior intensidade e uma outra posição qualquer aonde a intensidade seja  $1/e^2$  menor. Como a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude, podemos repetir a afirmação anterior substituindo a palavra “intensidade” por “amplitude” e trocando o fator para  $1/e$ .

Lentes podem reduzir o diâmetro de um feixe laser até um valor limitado pela difração e é dado por [2.2]:

$$\omega_0 = \frac{4\lambda F}{\pi d} \quad (2.2)$$

onde  $\omega_0$  é a menor cintura do feixe possível de se obter com uma lente de distância focal  $F$  à qual incide-se um feixe colimado com diâmetro  $d$ , e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe.



**Figura 2.2** - Redução máxima de um feixe laser limitada pela difração.

O diâmetro de um feixe após a lente e ao longo de sua trajetória pode ser escrito como [2.2]:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

onde  $Z_c$  é o comprimento Rayleigh, também conhecido como distância confocal, posição em que o raio de curvatura das frentes de onda de um feixe laser é mínimo:

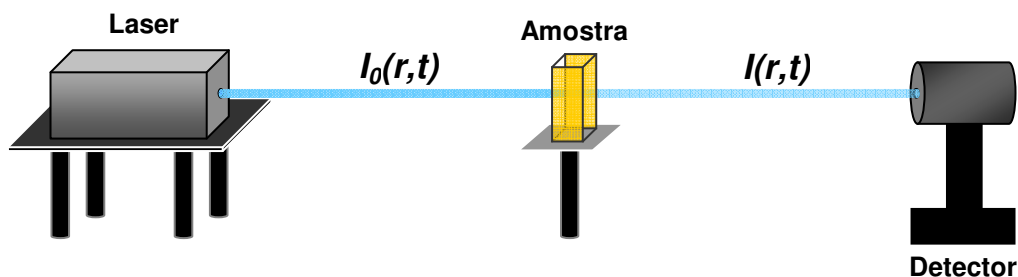
$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (2.4)$$

### 2.3 ABSORÇÃO DE LUZ

Ao atravessar uma determinada amostra um feixe laser pode ou não ser parcialmente absorvido. A Lei de Lambert – Beer da absorção óptica nos diz que a variação na intensidade do laser,  $\Delta I(r, t)$ , após atravessar uma determinada amostra pode ser descrita, em termos matemáticos, como

$$\Delta I(r, t) = I_0(r, t) - I(r, t) = I_0(r, t)(1 - e^{-A}) \quad \square I_0(r, t)A + [O^2] \quad (2.5)$$

onde  $I_0(r,t)$  é a intensidade do feixe ao penetrar a amostra,  $r$  é a distância radial em relação ao centro do feixe,  $I(r,t)$  é a intensidade do feixe ao deixar a amostra,  $A$  é o coeficiente de absorção,  $l$  o caminho óptico na amostra e  $O^2$  indica que a expansão foi truncada nos termos de segunda ordem, ou seja, em primeira aproximação a intensidade absorvida é diretamente proporcional ao caminho óptico.



**Figura 2.3** - Representação esquemática da absorção de parte da intensidade do laser ao atravessar a amostra.

## 2.4 LENTE TÉRMICA

Em janeiro de 1965 [2.3], J.P. Gordon, R.S. Moore, J.R. Whinery, e os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto publicaram o primeiro trabalho sobre o efeito de lente térmica (LT). Com um arranjo experimental projetado para o estudo da espectroscopia Raman em líquidos, ao introduzir corante na cavidade de um laser de He-Ne, os pesquisadores observaram que a intensidade no centro do laser, no detector, sofria variação na escala de milissegundos. Descoberto nos laboratórios da Bell Telephone, o efeito foi observado acidentalmente por J.P. Gordon em 1964, que deduziu uma expressão para a distância focal da LT formada numa amostra localizada dentro da cavidade de um laser.

Em 1973, o efeito extracavidade foi observado e C. Hu e J.R. Whinery [2.4] mostraram que o efeito de LT poderia ser amplificado focalizando-se o feixe laser e colocando a amostra na posição de menor raio de curvatura do feixe ( $Z_c$ ). A partir daí, percebeu-se que esta técnica tinha uma alta sensibilidade. Nestes dois primeiros modelos, os autores propuseram uma aproximação segundo a qual o perfil

do índice de refração que atua como uma lente na amostra seria parabólico, podendo, a lente formada na amostra, ser considerada uma perfeita lente fina, ideal e livre de aberrações. Entretanto este modelo não se mostrou preciso, pois não previa os anéis de interferência e nem considerava aberrações esféricas observados experimentalmente na LT [2.5].

Sheldon e colaboradores [2.6] propuseram, então, um modelo mais realístico que o modelo parabólico, fundamentando-se na teoria de difração de Fresnel. O modelo proposto por Sheldon considera a LT formada na amostra como uma lente de natureza aberrante. Do ponto de vista térmico, as mesmas condições de contorno do modelo parabólico são mantidas. A partir deste modelo, diversas configurações experimentais da técnica foram surgindo, até chegar a mais sensível delas conhecida como modo descasado, na qual se utiliza um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação.

O efeito de LT é gerado através da excitação de uma amostra com um laser de perfil gaussiano. A energia do feixe laser de excitação, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada, e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada na amostra, produzindo uma variação no índice de refração em função do aquecimento, e conseqüentemente variando o caminho óptico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser que atingirá a amostra para verificar a formação dessa lente, o laser de prova. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica ( $A$ ), a variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), a condutividade ( $k$ ) e a difusividade térmica ( $D$ ). A liberação de calor no meio ocorre pelo decaimento não radiativo das moléculas da amostra levadas ao estado excitado. Este efeito pode ocorrer tanto em gases, como em líquidos e em sólidos.

A formação da LT ocorre através de um transiente que é da ordem de milissegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico, ou seja, o estado estacionário, seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada [2.7]. Neste caso,  $dn/dT$  é negativo e a LT formada na amostra provocará



divergência do feixe laser. Em sólidos,  $dn/dT$  pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra.

### 2.4.1 Modelo Aberrante

Historicamente o primeiro modelo teórico de lente aberrante foi desenvolvido por Sheldon, porém este modelo não deixou explícito no seu desenvolvimento teórico o uso de dois feixes no experimento. Em função das observações experimentais de que o sinal de LT no detector cresce com o aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra, J. Shen [2.7,2.8] propôs um modelo considerando os dois feixes na amostra com diâmetros diferentes. Descreveremos, a partir daqui, este modelo teórico, até chegarmos na equação da intensidade do laser de prova no detector, a qual usamos para ajustar os dados experimentais e obter alguns parâmetros que veremos mais na frente.

### 2.4.2 Mudança no índice de refração

A variação no índice de refração da amostra pode ser escrita em função do aumento de temperatura ( $\Delta T$ ):

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \left( \frac{dn}{dT} \right) \Delta T(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

sendo  $(dn/dT)$  é a taxa de mudança do índice de refração com a temperatura.

O aumento local  $\Delta T(r, t)$  de temperatura é determinado pela solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico [2.10]:

$$C_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(\vec{r}, t)] + k \nabla^2 [\Delta T(\vec{r}, t)] = Q(r, t) \quad (2.7)$$

onde  $C_p$  é o calor específico a pressão constante,  $\rho$  é a densidade e  $k$  é a condutividade térmica da amostra.

Por considerarmos a amostra um meio infinito tanto na direção radial como na direção axial e utilizarmos também a simetria cilíndrica (para amostras de baixos coeficiente de absorção óptica), a resolução da equação anterior resume-se a encontrar a solução para o aumento de temperatura apenas na direção radial ( $\Delta T(\vec{r}, t) = \Delta T(r, t)$ ).

O calor gerado pela absorção óptica da amostra por unidade de área e unidade de tempo na posição  $r$  é dado pela seguinte equação [2.3]:

$$Q(r, t) = 2\pi r A I(r) \quad (2.8)$$

onde  $Q(r, t) = 0$  para  $t < 0$ ,  $A$  é o coeficiente de absorção da amostra e  $I(r)$  é a intensidade do feixe incidente. Reescrevendo a equação (2.1) em função da coordenada radial temos:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi \omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_1^2}\right) \quad (2.9)$$

onde  $\omega_1$  é o raio do feixe na amostra (a intensidade cai a  $1/e^2$  quando  $r = \omega_1$ ).

As condições de contorno consideradas pelo modelo são:  $\Delta T(\infty, t) = 0$  para  $t > 0$  e  $\Delta T(r, 0) = 0$  para  $r < \infty$ . A solução da equação de difusão do calor,  $\Delta T(r, t)$ , para o termo de fonte e as condições de contorno acima, é dada por [2.9]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (2.10)$$

sendo a função de Green  $G(r, r', t')$  dada por [2.9]:

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.11)$$

onde  $D = \frac{k}{\rho C}$  é a difusividade térmica da amostra,  $I_0$  é a função de Bessel modificada de ordem zero  $[I_n(x) = i^{-n} J_n(ix)]$ . Substituindo a eq. (2.11) na eq. (2.10) obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= \int_0^t \int_0^t 2\pi r' A \frac{2P}{\pi \omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r'^2}{\omega_1^2}\right) \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dt' dr' \\ \Delta T(r, t) &= \frac{PA}{\pi k \omega_1^2} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) dt' \int_0^\infty r' \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_1^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr' \end{aligned}$$

Usando a formula de recorrência [2.4]:

$$\int_0^t J_0(ar') \exp(-p^2 r'^2) r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp(-a^2 / 4p^2)$$

onde

$$a = \frac{ir}{2Dt'} \quad e \quad p^2 = \left(\frac{2}{\omega_1^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)$$

e substituindo as equações anteriores na expressão de  $\Delta T(r, t)$  temos

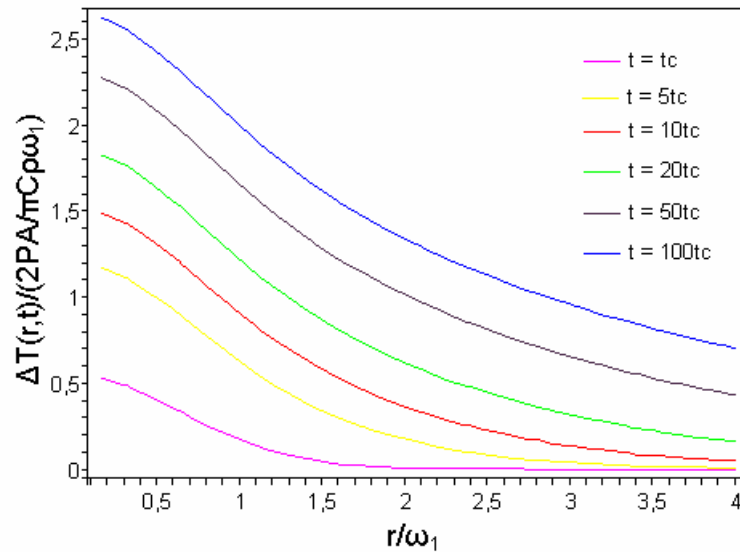
$$\Delta T(r, t) = \frac{2PA}{\pi C \rho \omega_1^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2 / \omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.12)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_1^2}{4D} \quad (2.13)$$

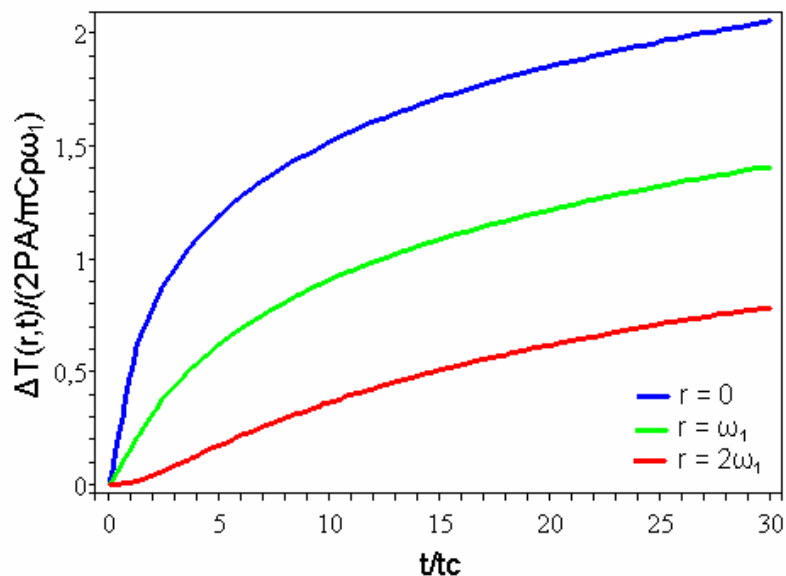
sendo  $t_c$  a constante característica de tempo térmico. Esta constante representa o tempo de formação da LT, ou seja, o tempo que o calor leva para atingir a posição  $r = \omega_1$  na amostra. Na figura 2.4 apresentamos a distribuição de temperatura em função da relação  $r/\omega_1$  calculada com o auxílio do programa *Maple 9.5*. Percebemos

que o aumento de temperatura é maior no centro do feixe, tendendo a zero para valores de  $r/\omega_1$  bem maiores que unidade.



**Figura 2.4** - Gráfico da variação de temperatura em função da relação entre  $r$  e  $\omega_1$  para diferentes valores de  $t$ .

A variação de temperatura em função da relação  $t/t_c$  é vista na figura 2.5. Percebemos que a taxa de aumento da temperatura diminui à medida que a relação  $t/t_c$  cresce, mostrando, portanto, que a temperatura tende ao estado estacionário para valores de  $t/t_c$  relativamente grandes.



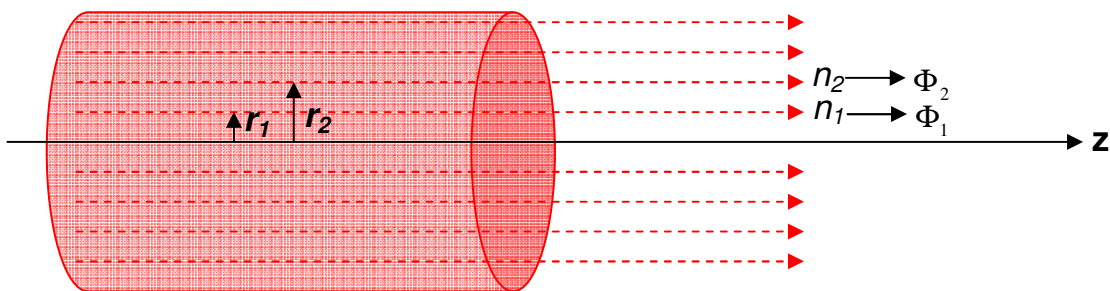
**Figura 2.5** - Variação de temperatura em função do tempo para valores de  $r$ .

A variação do índice de refração na amostra, obtida pela substituição direta da equação (2.12) em (2.6), será, portanto dada pela expressão:

$$n(r,t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{2PA}{\pi C \rho \omega_1^2} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1+2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.14)$$

### 2.4.3 Cálculo da diferença de fase

O princípio básico do modelo aberrante é a mudança de caminho óptico sofrida pelo feixe de prova, devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra. Na figura 2.6 temos uma representação das frentes de onda do feixe laser de prova, onde as setas vermelhas representam as frentes de onda do feixe. Em uma posição  $r_1$  temos uma frente de onda com defasagem  $\Phi_1$  em relação ao centro do feixe, enquanto que uma frente de onda numa posição  $r_2$  a defasagem será  $\Phi_2$ , onde  $n_1$  e  $n_2$  são os respectivos índices de refração destas frentes de onda nas posições  $r_1$  e  $r_2$ .



**Figura 2.6** - Representação esquemática das frentes de onda do feixe laser de prova.

Já que uma mudança no índice de refração  $n$  altera a velocidade da luz no meio de acordo com a equação  $v = c/n$ , conseqüentemente teremos uma diferença de fase entre as frentes de onda do feixe laser de prova que pode ser encontrada por meio da seguinte expressão [2.10]:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r_1, z, t) - n(0, z, t)] dz \quad (2.15)$$

Substituindo a equação (2.14) na expressão anterior temos

$$\Phi(r_1, t) = \frac{4P_{le}ALdn/dT}{C_p\rho\omega_1^2\lambda_p} \left[ \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left( 1 - \exp\left( -\frac{2r_1^2/\omega_1^2}{1+2t'/t_c} \right) \right) dt' \right] \quad (2.16)$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do laser de prova e  $P_{le}$  é a potência do laser de excitação na posição  $Z_1$ . Para simplificar a expressão anterior, usamos a seguinte expressão:

$$\theta = -\frac{P_{le}AL}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (2.17)$$

onde  $\theta$  representa a magnitude da lente térmica formada. Podemos, portanto, reescrever a equação (2.16) da seguinte forma:

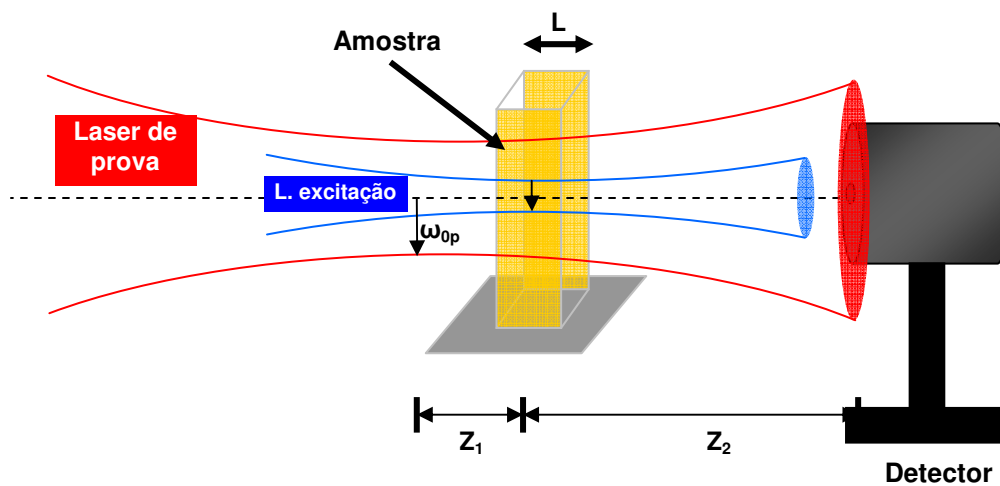
$$\Phi(r_1, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left( 1 - \exp\left( -\frac{2r_1^2/\omega_1^2}{1+2t'/t_c} \right) \right) dt' \right] \quad (2.18)$$

#### 2.4.4 Modelo aberrante para LT de dois feixes

J. Shen, similarmente ao modelo de S.J. Sheldon, considerou a amostra localizada na posição  $Z_1$ , geralmente dada por  $\sqrt{3Z_c}$  (a origem em  $z$  está na cintura do feixe de prova), local em que o sinal de TL é maior. A diferença entre os dois modelos está na introdução de uma mudança de variável conveniente, considerando os dois feixes na amostra realizada por J. Shen [2.8,2.9]. Deste modo, seu modelo

apresentou uma expressão para a mudança de fase mais geral que a expressão de Sheldon. Temos ainda que o modelo aberrante de Shen representa o modelo de feixe único, desde que os diâmetros do laser de excitação e do laser de prova na amostra sejam idênticos. Neste caso estamos na configuração casada.

Na figura 2.7, temos uma disposição esquemática para os dois feixes na configuração descasada, onde  $\omega_{0p}$  é o raio do laser de prova na cintura do feixe,  $\omega_1$  é o raio do laser de excitação na amostra (normalmente a amostra é colocada na posição da cintura do feixe de excitação:  $(\omega_1 = \omega_e)$  e  $\omega_{lp}$  é raio do laser de prova na posição  $Z_1$ .



**Figura 2.7** - Representação dos dois feixes na amostra para a configuração de modo descasado. A amostra fica na cintura do laser de excitação ( $Z_1$ ), e na posição confocal ( $Z_c$ ) do laser de prova.

Tomando-se a seguinte razão para representar a relação entre os raios dos feixes do laser de prova e do laser de excitação na amostra

$$m = \left( \frac{\omega_{lp}}{\omega_1} \right)^2 \quad (2.19)$$

e

$$g = \left( \frac{r}{\omega_{lp}} \right)^2 \quad (2.20)$$

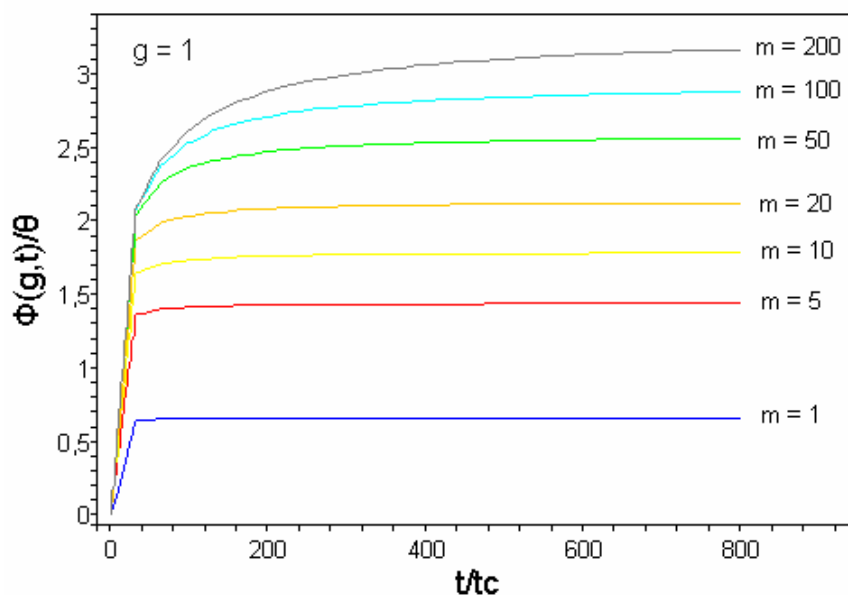
para representar a relação entre uma posição radial da amostra e o raio do feixe laser de prova, obtemos através da multiplicação das mesmas a seguinte expressão

$$mg = \left(\frac{\omega_p}{\omega_1}\right)^2 \left(\frac{r}{\omega_p}\right)^2 = \left(\frac{r}{\omega_1}\right)^2 \quad (2.21)$$

Substituindo a equação (2.21) na equação (2.18) temos a seguinte expressão para a diferença de fase

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[ \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left( 1 - \exp\left(-\frac{mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) dt' \right] \quad (2.22)$$

A equação (2.22) nos mostra que a diferença de fase induzida nas frentes de onda do laser de prova, devido à dependência radial do índice de refração, depende explicitamente do parâmetro  $m$  e do tempo  $t$ . Vemos na figura 2.8 que a fase aumenta em função do valor de  $m$ , refletindo um aumento na sensibilidade da LT com respeito ao tamanho do raio do laser de prova incidente na amostra. O acréscimo na diferença de fase em função de  $m$  se desenvolve com o aumento do diâmetro do laser de prova em relação ao diâmetro do laser de excitação no interior da amostra, de modo que as frentes de onda mais externas do feixe de prova sofrem maior mudança na fase, se comparada à do centro do feixe.

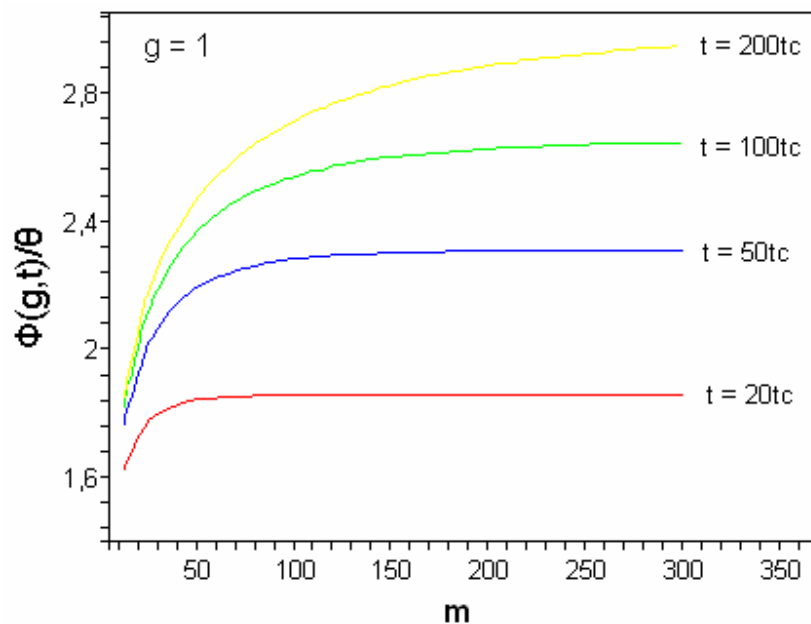


**Figura 2.8** - Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função do tempo para valores de  $m$ .



Outra informação que podemos obter na fig. 2.8 é o tempo de aquisição de dados no experimento de LT. Observa-se que para  $m = 50$  necessitamos de aproximadamente um tempo  $t = 100 t_c$  para atingir 90% do valor da fase no estado estacionário, enquanto que para  $m = 1$  necessitamos somente de  $t = 10 t_c$ . Isto nos mostra que à medida que  $m$  aumenta, o tempo para atingir a condição de estado estacionário é maior. Isto ocorre porque a área da amostra que é provada é tanto maior quanto maior for o valor de  $m$ . Por outro lado, tais tempos de aquisição de dados são válidos somente quando não ocorre fluxo axial de calor da amostra para o meio exterior. Observa-se ainda, que a taxa de aumento da fase fica maior à medida que os valores de  $m$  tornam-se muito grandes.

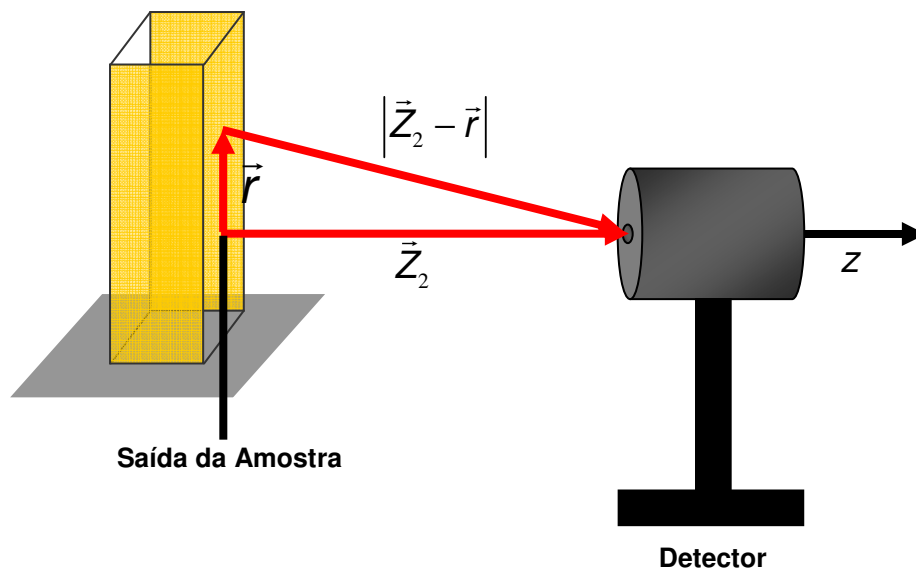
Já na figura 2.9, verifica-se que pequenas variações no valor de  $m$  devem induzir variações no sinal da lente térmica, ou seja, a sensibilidade do experimento para qualquer distúrbio tanto no diâmetro do laser de prova como no diâmetro do laser de excitação, devido a fluxos de ar ou pequenas vibrações na amostra é maior quando  $m$  é pequeno.



**Figura 2.9** - Variação da fase nas frentes de onda do laser de prova em função de  $m$ .

### 2.4.5 Intensidade do laser de prova no detector

Nesta seção desenvolvemos, teoricamente, a obtenção do valor da intensidade de luz no centro de um detector colocado a certa distância da amostra. Na figura 2.10 temos a representação esquemática para o caminho óptico percorrido pelo laser de prova, do plano de saída da amostra até o plano de entrada no detector.



**Figura 2.10** - Diagrama representando as frentes de onda após a saída da amostra até o plano de entrada do detector.

A amplitude complexa do campo elétrico do laser de prova antes de incidir na amostra é dada por [2.2]:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_p} \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( 2Z_1 + \frac{r^2}{R_{lp}} \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right] \quad (2.23)$$

onde  $P_p$  é a potência do laser de prova e  $R_{lp}$  e  $\omega_{lp}$  são o raio de curvatura das frentes de onda e o raio do feixe laser de prova na posição  $Z_1$ . O efeito da LT formada na amostra é alterar a fase das frentes de onda do laser de prova. A amplitude

complexa do campo elétrico no plano de saída da amostra pode ser representada pela seguinte equação [2.11]:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_p} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_p} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_p^2}\right] \quad (2.24)$$

onde  $\Phi$  é a diferença de fase induzida pela lente térmica. A amplitude complexa de campo elétrico, incidente no detector é uma superposição das ondas provenientes de todos os pontos do plano de saída da amostra, sendo dada por [2.7]:

$$U_p(t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, Z_1) \left(\frac{1+\cos\alpha}{2}\right) \frac{\exp\left(-i(2\pi/\lambda_p)|\bar{Z}_2 - \vec{r}|\right)}{|\bar{Z}_2 - \vec{r}|} r dr d\theta \quad (2.25)$$

que representa a integral de difração (Fresnel – Kirchoff), onde o fator  $U_p(r, Z_1)$  é a amplitude complexa de campo elétrico da onda, no plano de saída da amostra. O termo  $\left(\frac{1+\cos\alpha}{2}\right)$  é o fator de inclinação da onda e o terceiro termo é a atenuação da amplitude e a variação da fase após percorrer a distância  $|\bar{Z}_2 - \vec{r}|$ .

Desde que  $Z_2 \gg r$ , podemos fazer as seguintes aproximações:

$$|\bar{Z}_2 - \vec{r}| \approx Z_2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{Z_2^2}\right) \approx Z_2 \quad (2.26)$$

$$\left(\frac{1+\cos\alpha}{2}\right) \approx 1 \quad (2.27)$$

e o termo exponencial da equação (2.25) pode ser escrito como

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\bar{Z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2}\right) \quad (2.28)$$

Substituindo a equação (2.28) na (2.25) ficamos com a seguinte expressão para a integral de difração:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \frac{1}{Z_2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, Z_1) \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \right] r dr d\theta \quad (2.29)$$

Integrando a equação anterior em  $\theta$ , obtemos

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right] \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{r^2}{Z_2} \right) \right] r dr \quad (2.30)$$

Substituindo a equação (2.24) no integrando da equação (2.30) obtemos a amplitude complexa do campo elétrico resultante incidente no centro do detector:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty \exp \left[ -i \left( \frac{\pi^2}{\lambda_p Z_2} + \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{lp}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right] r dr \quad (2.31)$$

onde

$$C_1 = i \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_p} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \quad (2.32)$$

Se fizermos a seguinte mudança de variável

$$g = \left( \frac{r}{\omega_p} \right)^2 \quad (2.33)$$

$$dg = \frac{2r}{\omega_p^2} dr \quad (2.34)$$

podemos reescrever a equação (2.31) da seguinte forma

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C_2 \int_0^\infty \exp \{ -g - i[Vg + \Phi] \} dg \quad (2.35)$$

onde

$$V = \frac{\pi}{\omega_p} \left( \frac{\omega_p^2}{R_{lp}} + \frac{\omega_p^2}{Z_2} \right) \quad (2.36)$$

e

$$C_2 = \frac{1}{2} \omega_p^2 C_1 \quad (2.37)$$

Reescrevendo as equações (2.3) e (2.4) da óptica de propagação de feixes gaussianos, temos [2.2]

$$\omega_p^2 = \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.38)$$

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.39)$$

e também da referência [2.2] temos

$$R_p = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (2.40)$$

Substituindo as equações (2.38), (2.39) e (2.40) na equação (2.36) podemos fazer a seguinte simplificação:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.41)$$

Considerando o detector na posição  $Z_2 \gg Z_c$ , temos que:

$$V \cong \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2.42)$$

o que nos permite simplificar a integral de difração<sup>2</sup> na seguinte forma

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C_2 \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] \exp[-i\Phi] dg \quad (2.43)$$

<sup>2</sup> A solução desta integral não é trivial, a resolvemos analiticamente fazendo uma aproximação na exponencial da fase.

Se  $\Phi \ll 1$  podemos fazer a seguinte expansão

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad (2.44)$$

Substituindo as equações (2.44) e (2.22) na integral de difração (2.43), obtemos

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C_2 \int_0^\infty \left\{ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \times \right. \\ \left. \times \left( 1 - \exp\left(-\frac{mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right) \right\} \exp[-(1 + iV)g] dg dt' \quad (2.45)$$

Realizando a integração primeiro em  $g$  e depois em  $t'$ , obtemos a seguinte expressão para  $U_p$ :

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{C_2}{1 + iV} \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] + \right. \\ \left. i \frac{\theta}{4} \ln \left[ \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right] \right\} \quad (2.46)$$

A intensidade total no centro do detector é dada pelo módulo quadrado do campo elétrico resultante  $I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2$  e nos dá a seguinte expressão para descrever a variação de intensidade no centro do laser de prova no detector:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2 + \right. \\ \left. \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left[ \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right] \right]^2 \right\} \quad (2.47)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C_2}{1 + iV} \right|^2$$

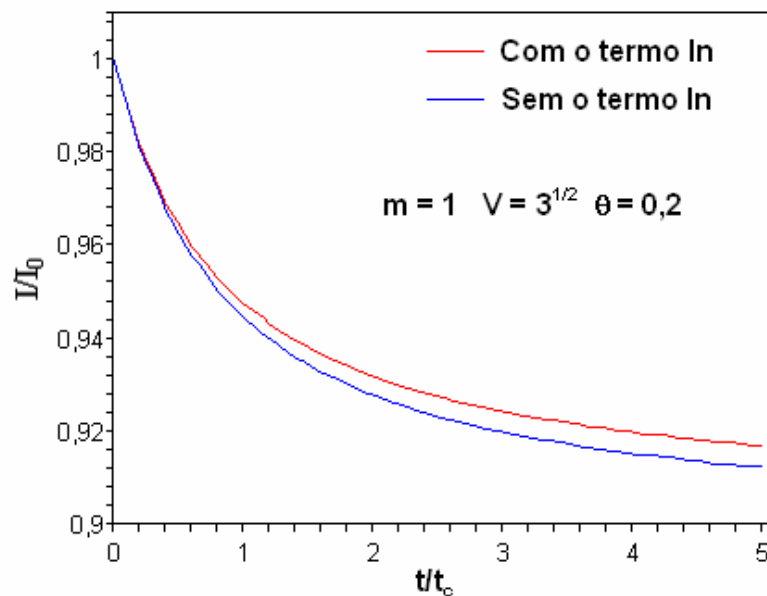
é a intensidade do laser de prova no detector antes da formação da LT na amostra.

Constata-se experimentalmente que a equação (2.47) ajusta os pontos experimentais somente quando o segundo termo é desconsiderado, principalmente para valores de  $m > 1$  [2.10]. Deste modo ficamos com a seguinte expressão para ajuste dos dados experimentais para a configuração descasada

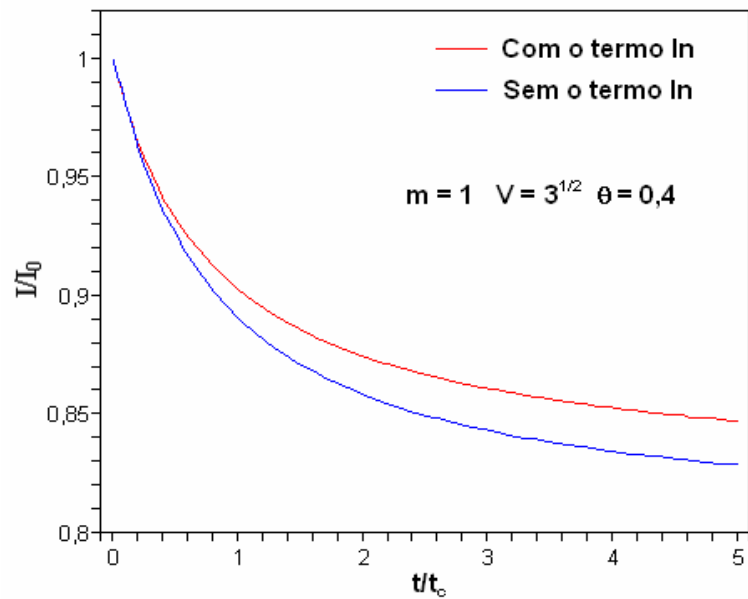
$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2 \right\} \quad (2.48)$$

### 2.4.6 Simulações do sinal de lente térmica

Com o auxílio das equações (2.47) e (2.48), podemos simular através do programa *Maple 9.5*, gráficos do comportamento de  $I$  em função do tempo. Percebemos que para pequenos valores de  $m$ , a diferença entre o comportamento das curvas descritas pelas equações citadas acima é pequena. Nas figuras 2.11 e 2.12 representamos estas curvas para valores de  $m=1$ .

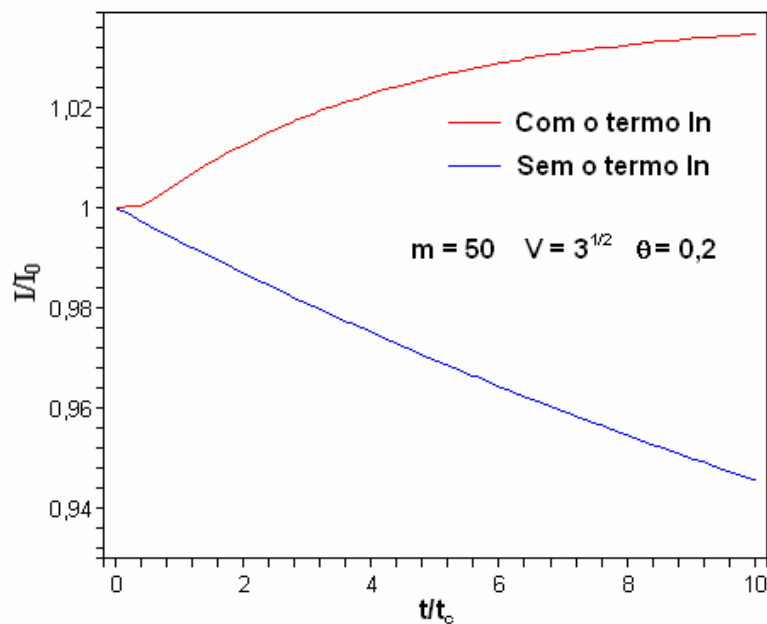


**Figura 2.11** – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo  $\ln$  para  $\theta = 0,2$ .



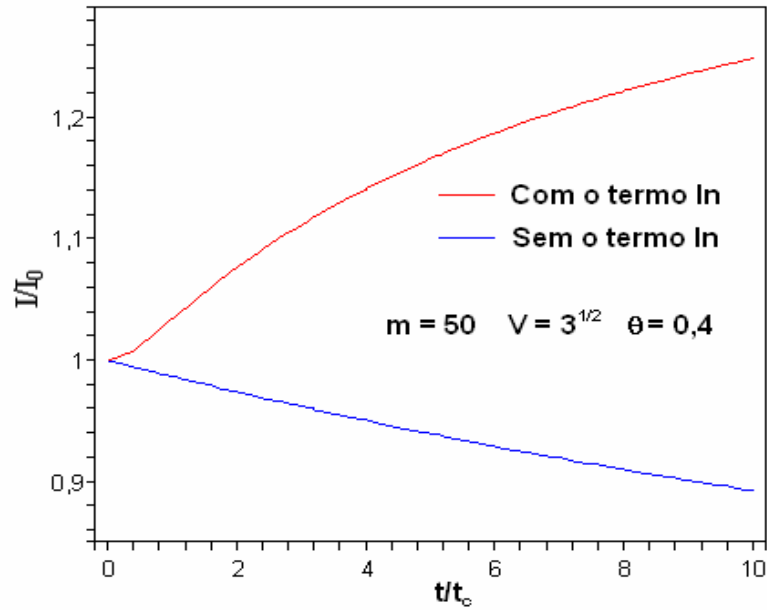
**Figura 2.12** – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo ln para  $\theta = 0,4$ .

Porém, para valores de  $m$  relativamente grandes, as curvas passam a ter diferenças consideráveis e a curva descrita pela equação (2.47) torna-se totalmente diferente do sinal de LT observado experimentalmente. Nas figuras 2.13 e 2.14 percebemos que as curvas para a equação com o termo de ln tornam-se de concavidade para baixo, em desacordo com a teoria.



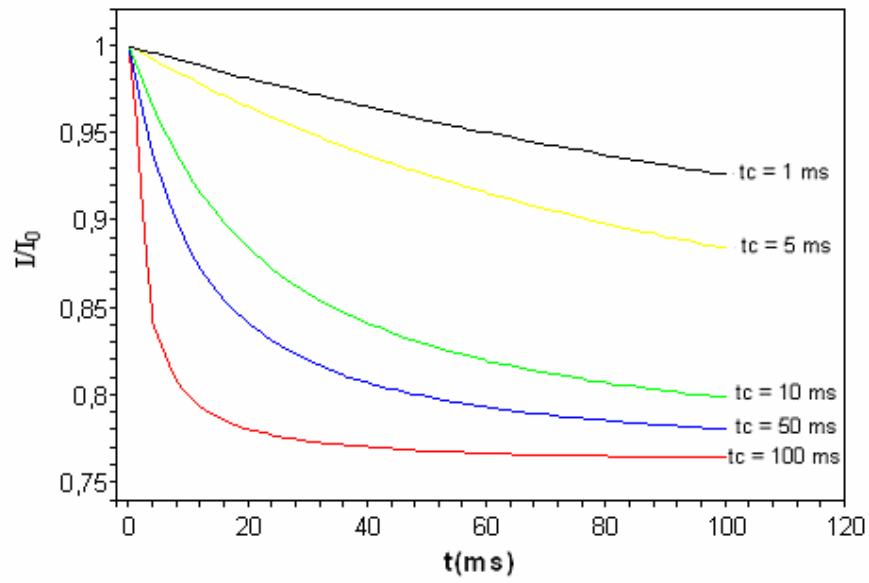
**Figura 2.13** – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo ln para  $\theta = 0,2$  e  $m = 50$ .



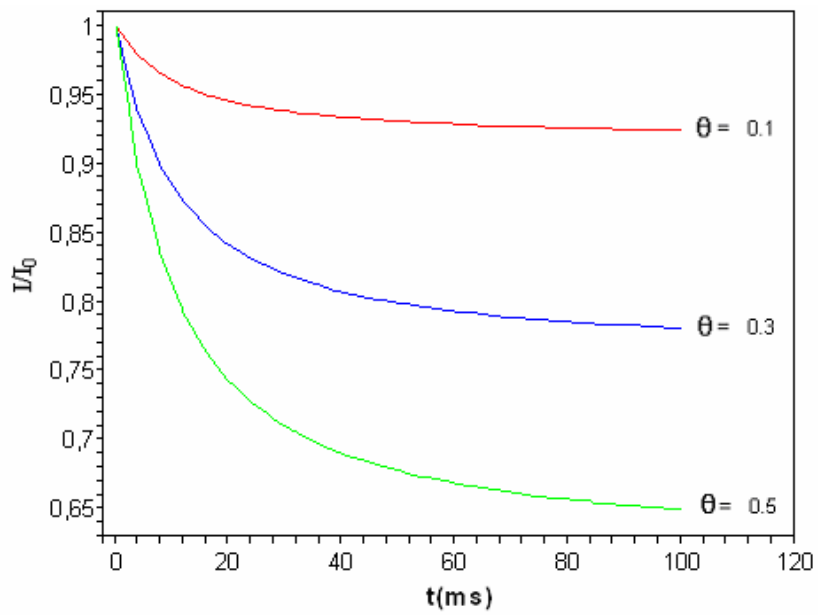


**Figura 2.14** – Intensidade do feixe de prova com e sem o termo ln para  $\theta = 0,4$  e  $m = 50$ .

Podemos também analisar o sinal de LT em função de  $t_c$ . Na figura 2.15 temos diversas curvas para diversos valores de  $t_c$  e percebemos que quanto menor for a valor do mesmo, mais rápido ocorre à formação da LT. Por conseqüência, o nível estacionário é alcançado mais rapidamente. Na figura 2.16 vemos a influência do valor de  $\theta$  no sinal de LT. Quanto maior for o seu valor, maior será a absorção óptica. Isto significa, em outras palavras, num aumento na diferença de fase nas frentes de onda do laser de prova e, portanto, num acréscimo na intensidade no centro do mesmo.



**Figura 2.15** – Sinal de LT para diferentes valores de  $t_c$ .



**Figura 2.16** – Sinal de LT para diferentes valores de  $\theta$ .

## REFERÊNCIAS

- [2.1]. BIALKOWVISKI, S.E., **Photothermal spectroscopy for chemical analysis**. New York: Wiley-Interscience, Chemical Analysis, v. 134, 584p, 1996.
- [2.2]. SIGMAN, A.E., **Introduction to lasers and masers**, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [2.3]. GORDON, J.P., LEITE, R.C.C, MOORE, R.S., PORTO, S.P.S., WHINNERY, J.R., **Long-transient effects in laser with inserted liquid samples**, Journal applied physics 36, 3-8 ,1965.
- [2.4]. HU, C., WHINNERY, J.R., **New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods**, Applied optics, v. 12 (1), p.72-79, 1973.
- [2.5]. AKHMANOV, S.A., KRINDACH, D.P., MIGULIN, A.V., SUKHORUK, A.P., KHOKHLOV, R.V. **Thermal self-actions of laser beams**, IEEE journal of quantum electronics QE, v. 4 (10), p. 568, 1968.
- [2.6]. SHELDON, S.J., KNIGHT, L.V., THORME, J.M., **Laser-induced thermal lens effect - a new theoretical-model**, Applied optics 21 (9), 1663-1669, 1982.
- [2.7]. BAESSO, M.L., SHEN, J., SNOOK, R.D., **Mode-mismatched thermal lens determination of temperature-coefficient of optical-path length in soda lime glass at different wavelengths**, Journal of applied physics, 75 (8), 3732-3737, 1994.
- [2.8]. SHEN, J., SNOOK, R.D., **A radial finite-model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite-model**, Journal of applied physics, v.73 (10), p.5286-5288 Part 1, 1993.
- [2.9]. CARSLAW, H.S., JAERGER, J., **Conduction of heat in solids**, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [2.10]. PEREIRA, J.R.D., **Espectroscopia de Lente Térmica: Propriedades térmicas de cristais líquidos**, Dissertação de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1997.

[2.11]. 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 (2-3), p.385-396, 1992.

# CAPÍTULO 3

## Montagem Experimental

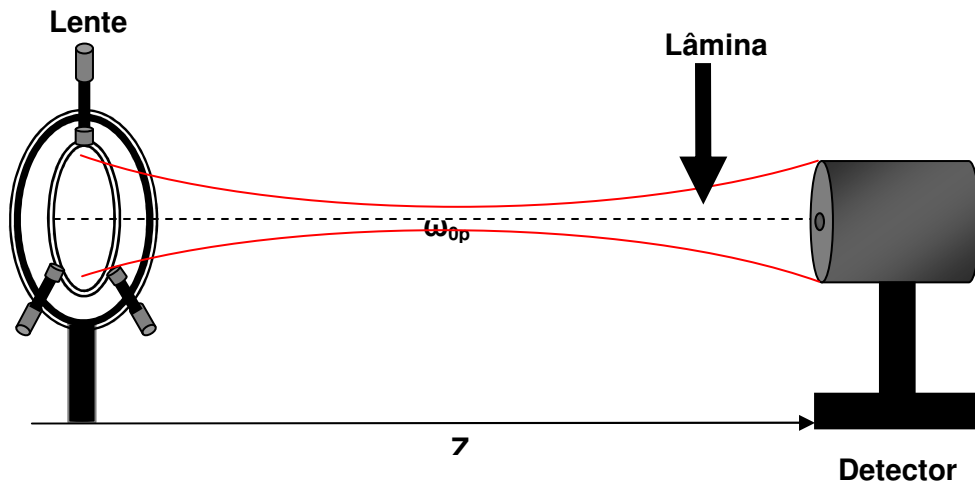
O arranjo experimental utilizado para as medidas de lente térmica foi aquele que possui a configuração de modo descasado (lasers com diâmetros diferentes na amostra). Um feixe laser é utilizado para aquecer a amostra, como já dito anteriormente, chamado de laser de excitação, e outro para monitorar a formação da lente térmica chamado de laser de prova.

Neste capítulo, mostraremos como foram feitas as medidas das cinturas dos feixes lasers de excitação  $\omega_1$  e de prova  $\omega_p$ , as quais nos permitem obter parâmetros como  $Z_1$ ,  $Z_c$ ,  $m$  e  $V$ , fundamentais para os ajustes da equação (2.48) no experimento de LT. Além disso, descreveremos o aparato utilizado para as medidas de variação do índice de refração com a temperatura e a geometria do arranjo experimental de LT utilizada em nossos experimentos.

### 3.1 DETERMINAÇÃO DA CINTURA DO FEIXE DO LASER

Para obter a cintura do feixe do laser e seus parâmetros confocais, utilizamos o método conhecido como “Knife-edge” [3.1], que consiste basicamente

em medir a potência do laser à frente da lente que o focaliza interrompendo-o com um obstáculo até que o mesmo não seja mais percebido pelo detector. Essas medidas são realizadas em várias posições no eixo axial, passando pelo foco da lente e indo até alguns centímetros além deste. A figura 3.1 mostra uma representação esquemática do arranjo utilizado no método “knife-edge”.



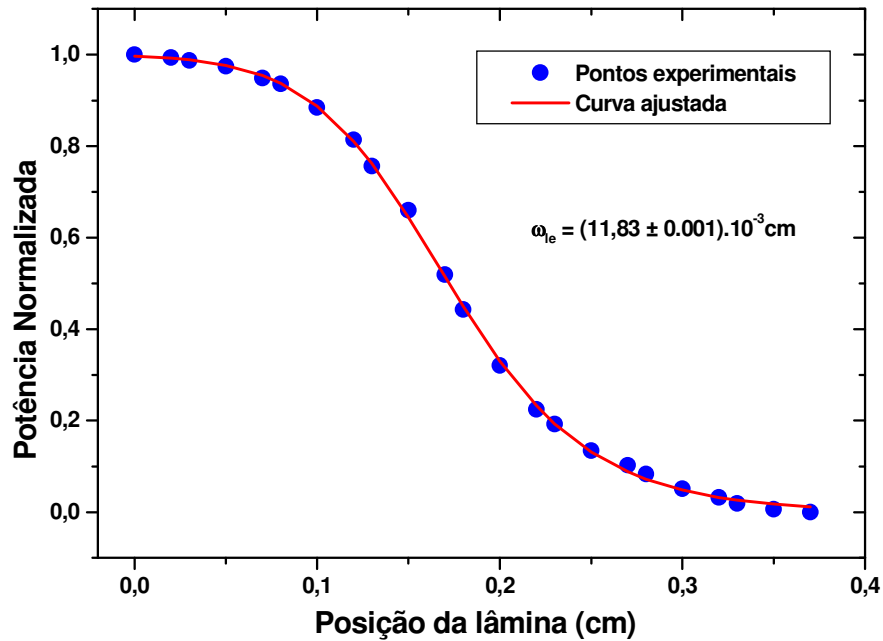
**Figura 3.1** – Representação esquemática da montagem utilizada para a obtenção das cinturas dos feixes de excitação e de prova.

A medida da potência do laser em função da posição de interrupção do obstáculo é dada pela expressão [3.1]:

$$P_N = \frac{1}{1 + \exp[-(a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3)]} \quad (3.1)$$

onde  $P_N$  é a potência normalizada,  $a_0 = - 6,71387 \times 10^{-3}$ ,  $a_1 = - 1,55115$ ,  $a_2 = - 5,13306 \times 10^{-2}$ ,  $a_3 = - 5,49164 \times 10^{-3}$  e  $t = 2\omega/(x - x_0)$ .

Na medida em que o obstáculo se desloca perpendicularmente ao eixo axial, a potência do laser começa a sofrer um decréscimo até não mais ser medida pelo detector quando o feixe é totalmente interrompido pelo obstáculo. Através de ajustes dos dados experimentais, o valor de  $\omega$  é encontrado para cada posição do obstáculo em relação à lente. Na figura 3.2 temos os dados experimentais, para uma determinada posição, ajustados pela equação (3.1).

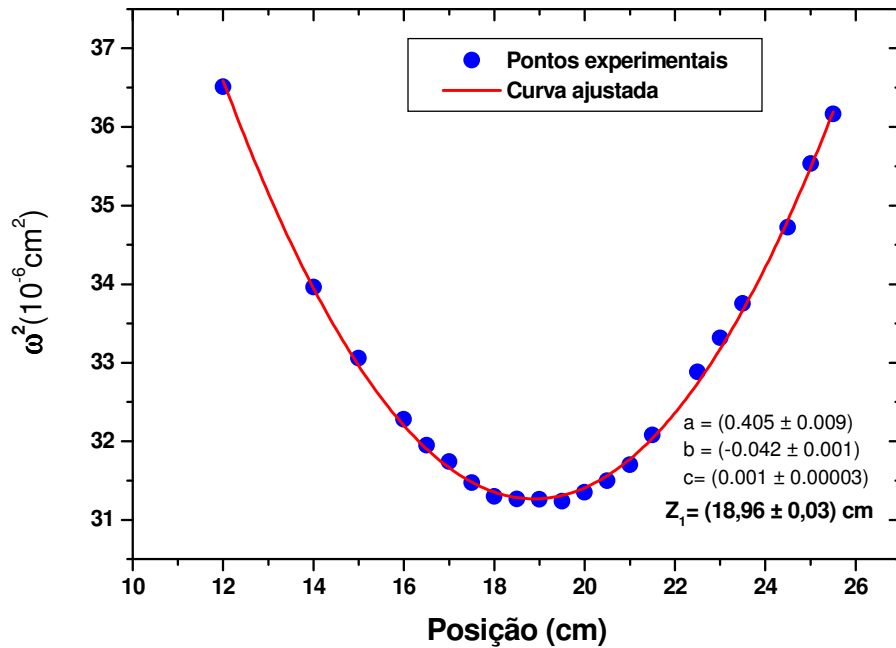


**Figura 3.2** - Medida da potência normalizada do feixe laser de excitação em função da posição da lâmina.

Através destas medidas, como dito anteriormente, obtivemos um valor de cintura para o feixe laser em cada posição do eixo axial. Fazendo o gráfico do quadrado dos valores de  $\omega$  em função da posição, temos uma parábola [3.2], que pode ser ajustada pela equação:

$$y = a + bz + cz^2 \quad (3.2)$$

fornecendo as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$ . O centro da parábola  $\left( Z_1 = -\frac{b}{2c} \right)$  indica a posição de menor cintura do feixe, normalmente em torno da distância focal da lente utilizada. Na figura 3.3 temos a curva ajustada aos valores experimentais para o diâmetro da cintura do feixe laser de *He-Ne* em 632 nm utilizado em nossos experimentos como feixe de prova.



**Figura 3.3** - Quadrado da cintura do feixe do laser de estado sólido em função da distância da lente convergente de foco  $f = 20$  cm.

Para determinar o valor do parâmetro confocal do feixe ( $Z_c$ ), fizemos o seguinte procedimento [2.2]: diminuimos dos valores das abscissas o valor da posição da cintura do laser,  $Z_1$ . Fizemos novamente o gráfico de  $\omega^2$  em função da posição e ajustamos com a equação da parábola (vide figura 3.4). De modo que fazendo:

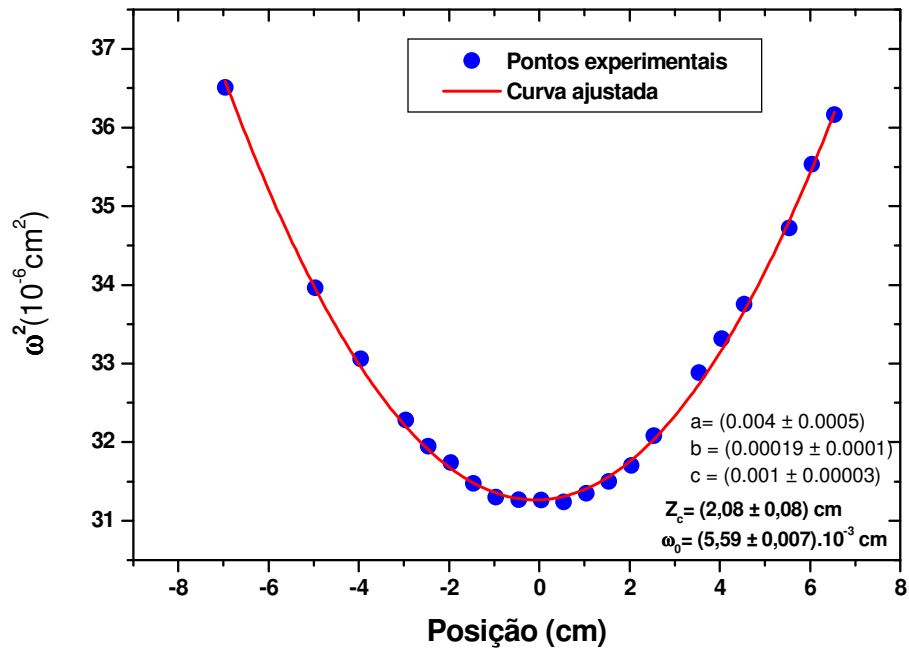
$$z_c = \sqrt{\frac{a}{c}} \quad (3.3)$$

determinamos o parâmetro confocal do feixe.

Para o feixe laser de excitação temos  $Z_c = (2,08 \pm 0,08)$  cm. Utilizando este valor, determinamos o diâmetro da cintura do feixe na posição de foco através do cálculo da equação (2.4). Para este laser obtivemos  $\omega_1 = (5,59 \pm 0,007) \cdot 10^{-3}$  cm. Este mesmo procedimento foi usado para determinar o diâmetro do feixe de prova  $\omega_{lp}$ . Após determinar  $\omega_1$  e  $\omega_{lp}$ , calculamos através da equação (2.19) o parâmetro  $m$  que é utilizado na equação de ajuste (2.48). Em nossas medidas trabalhamos com  $V =$



1,73, onde se tem a otimização do sinal de LT demonstrado por Sheldon e colaboradores [2.7].



**Figura 3.4** - Quadrado da cintura do feixe do laser de estado sólido, com o centro da parábola em  $z = 0$ .

Na tabela 3.1, são mostrados os parâmetros utilizados nas medidas de LT. Os lasers utilizados foram os de 630 e 473 nm de comprimento de onda, estando os mesmos, respectivamente, na região do vermelho e do azul do espectro visível.

	Laser de prova	Laser de excitação
$\lambda(\text{nm})$	630	473
$\omega_i(10^{-3}\text{cm})$	_____	(5,59±0,007)
$\omega_{ip}(10^{-3}\text{cm})$	(15,71±0,04)	_____
$Z_c(\text{cm})$	(3,07±0,09)	(2,08±0,08)
$m$	(7,89±0,03)	(7,89±0,03)
$V$	1,73	1,73

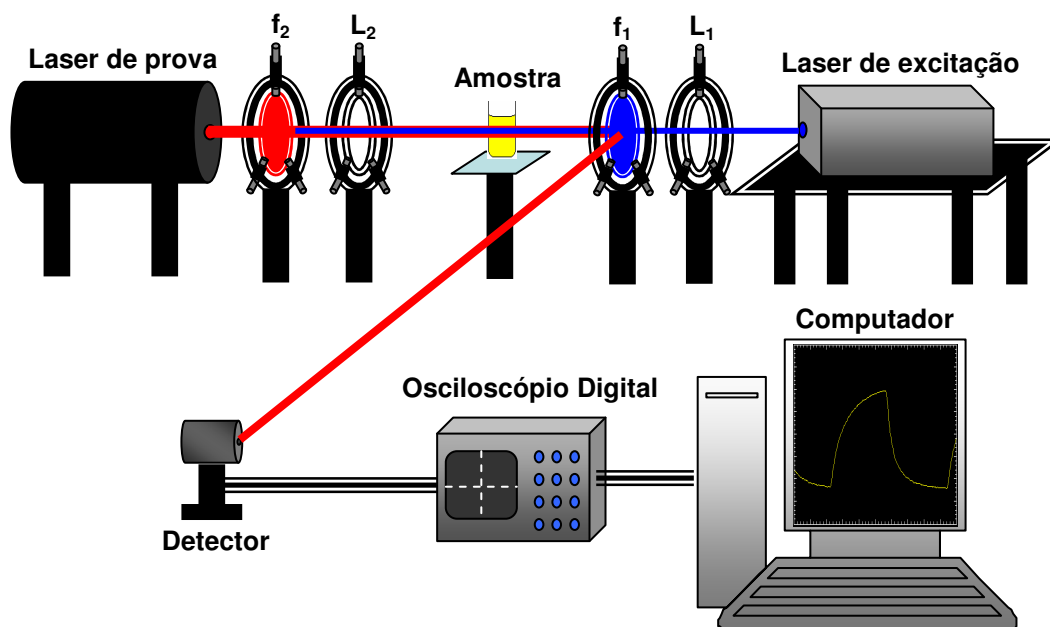
**Tabela 3.1** - Valores dos parâmetros usados nos experimentos de LT.

### 3.2 GEOMETRIA DO ARRANJO EXPERIMENTAL DE LT

Para as medidas de lente térmica utilizou-se um aparato experimental com dois lasers contra-propagantes na configuração descasada representado na figura 3.5. Um laser de estado sólido da marca *Viasho* em 473nm (60 mW) foi utilizado como laser de excitação e focado na amostra com uma cintura de raio  $(5,59\pm 0,007) \cdot 10^{-3}$  cm. Como laser de prova, usou-se um laser de He-Ne da marca *Uniphase* em 630 nm (20 mW) e raio na amostra de  $(15,71\pm 0,04) \cdot 10^{-3}$  cm. O feixe de excitação, em sua propagação através da amostra, foi modulado eletronicamente por um gerador de funções da marca *Hewlett-Packard 33120A* (15 MHz) e posteriormente bloqueado usando-se filtros ópticos para o mesmo não entrar na cavidade do feixe laser de prova, já que a configuração utilizada era a de dois feixes lasers contra-propagantes. É importante ressaltar que o mesmo cuidado foi tomado com o laser de prova, fazendo com que o mesmo fosse interrompido por filtros ópticos para evitar que o feixe do mesmo chegasse até a cavidade do laser de excitação. O sistema para a aquisição do sinal de LT era constituído de um fotodetector FPS10 da marca *Ophir*, no qual era centrada a intensidade máxima do feixe de prova. Esta intensidade, medida na forma de voltagem, era registrada por um osciloscópio digital da marca *Hewlett-Packard 54522A* (500 MHz). Através de

uma interface de comunicação entre uma placa do tipo GPIB da marca *National Instruments* e um computador, pelo programa *HP 34810B BenchLink Scope*, o sinal de lente térmica era arquivado como função do tempo.

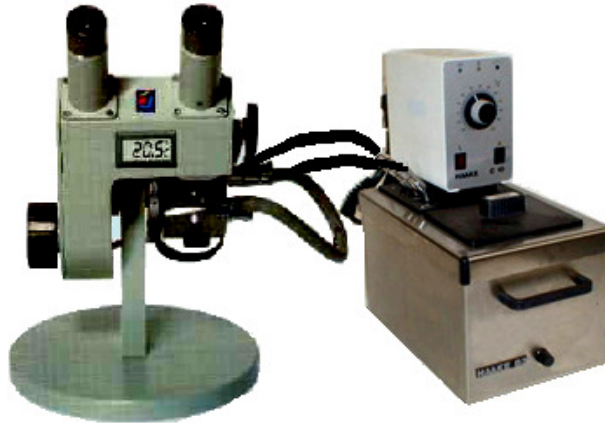
O procedimento básico destas medidas de LT consiste nos seguintes passos: alinhar os dois feixes lasers de maneira que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Nesta fase não precisamos de nenhuma lente no caminho óptico. Coloca-se a lente convergente  $L_1$  (em nossas medidas esta lente tinha um foco de 20cm) com o feixe de excitação passando exatamente no seu centro. Encontra-se visualmente a posição da cintura, posição  $Z_1$  (onde se centraliza a célula da amostra), do feixe de excitação devido à lente  $L_1$ . Após ajustar a posição da lente  $L_1$  acrescenta-se uma lente também convergente  $L_2$  (de foco 10 cm em nosso aparato) entre o laser de prova e a amostra. Finalmente, colocam-se os filtros  $f_1$  e  $f_2$  para impedir que os feixes lasers entrem um na cavidade do outro. É importante destacar que o filtro  $f_1$ , além de ter a função de impedir que o laser de prova entre na cavidade do laser de excitação, também é usado como espelho para refletir o feixe laser de prova na direção em que se encontra o fotodetector.



**Figura 3.5** - Representação do arranjo experimental de LT no modo descasado utilizado.

### 3.3 MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As medidas do índice de refração foram feitas usando-se um refratômetro de Abbé da marca *Jena* acoplado a um banho térmico (*Termo Haake*) com temperatura controlada.



**Figura 3.6** - Refratômetro de Abbé acoplado a um banho térmico de temperatura controlada.

O refratômetro de Abbé tem como princípio de funcionamento a medida do ângulo limite de reflexão interna total em um sistema de prismas contido no em seu interior, sendo que é possível distinguir dois métodos de medição [3.3]: um por transmissão onde a luz incide rasante e outro por reflexão através da reflexão total.

Em métodos que empregam a reflexão total (caso que utiliza o refratômetro), bastam poucas gotas do material caso o mesmo seja líquido ou uma pequena amostra com uma única face polida para o caso de amostras sólidas. Além disso, estes métodos são aplicáveis a líquidos e sólidos não totalmente transparentes, como óleos lubrificantes ou comestíveis (como é o nosso caso) e plásticos.

Quando se fazem observações por este método, o "X" do microscópio (figura 3.7) é colocado na linha de separação mencionada acima.

Os principais componentes do refratômetro de Abbé são o prisma de medição, que mede em uma faixa de índices (para o equipamento disponível no laboratório  $1,300 < n < 1,700$ ), a objetiva de focalização e o círculo graduado de cristal com microscópio de leitura.

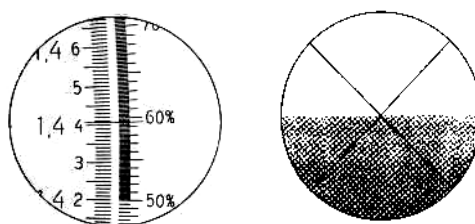
O prisma de Abbé é de um tamanho razoavelmente grande, permitindo que se obtenha uma maior luminosidade em relação a prismas pequenos, mesmo com substâncias bastante turvas. Sua escala é completa, compreendendo toda a faixa dos índices de refração. Existe recurso para iluminação pelo prisma superior, o que ajuda a avaliar substâncias opacas.

O prisma de medição está montado em um sistema que pode girar em torno de um eixo horizontal, juntamente com o prisma de iluminação. As bases dos dois prismas (medida e iluminação) definem um espaço para receber a amostra, e estão presos por uma dobradiça que permite um movimento de abertura. Estes prismas conectados e um termômetro acoplado ao sistema permitem que se faça leituras sempre nas mesmas temperaturas, eliminando assim a necessidade de correção dos valores lidos.

Com a ocular se observa a linha limite entre uma parte clara e outra escura. Um botão compensador serve para eliminar a franja colorida da linha limite, e a escala serve para a medida da dispersão média respectiva ao número de Abbé. O anel graduado possui duas escalas com divisões de 0 a 60.

Para a medição do índice de refração, se gira o corpo de prismas com o botão de acionamento, até ter a linha limite exatamente no ponto de intersecção do retículo na ocular.

A figura 3.7 mostra a ocular de focalização. Ao lado, está o microscópio de leitura, o qual indica diretamente o valor do índice medido sobre o círculo graduado de cristal que está acoplado com o corpo dos prismas.



**Figura 3.7** - Campos visuais do microscópio de leitura da ocular de focalização.

### **3.3.1 Processo de obtenção de $n(T)$**

Neste item será descrito todo o procedimento realizado na determinação do índice de refração das amostras que se deseja medir.

3.3.1.1. Para começar a operação, nos certificamos que o refratômetro estava bem apoiado e com um sistema de elevação ajustamos a fonte de luz ao refratômetro.

3.3.1.2. Tivemos que ajustar o espelho, de modo que iluminasse uniformemente o disco graduado de cristal, para permitir uma boa observação da escala.

3.3.1.3. Giramos a trava do prisma até que fosse possível abrir o conjunto do corpo dos prismas e inclinar a parte superior do aparelho até que a superfície do prisma de medição fique na posição horizontal.

3.3.1.4. Limpamos e secamos bem as superfícies dos dois prismas e as molduras metálicas usando um lenço de papel com um pouco de água destilada ou álcool.

3.3.1.5. Com uma seringa, conta-gotas, ou algo semelhante depositamos de 2 a 6 gotas do líquido a ser medido na superfície do prisma de medição. Com o máximo de cuidado, devemos fechar o bloco movendo para isso o prisma de iluminação até poder travá-lo novamente, evitando deixar bolhas no líquido uma vez que elas reduzem o contraste da linha limite.

3.3.1.6. Aguardamos alguns minutos até o líquido entrar em equilíbrio térmico com o conjunto dos prismas.

3.3.1.7. Foi posicionada uma fonte de luz (lâmpada de filamento de tungstênio de 60W), para que através do espelho fosse possível iluminar a abertura inferior do prisma de iluminação.

3.3.1.8. Procuramos lentamente na ocular de focalização a linha de separação, variando o ângulo de incidência através do botão de acionamento, eliminamos as franjas coloridas da linha de separação por intermédio de um sistema regulador de franjas contido no próprio refratômetro.

3.3.1.9. Com a linha de separação nítida, foi possível posicionar a linha de separação exatamente no ponto de intersecção do retículo.

3.3.1.10. Fizemos as medidas, anotando os valores observados na escala de índices e variando lentamente a temperatura da água com a ajuda do banho térmico (Termo Haake).

### 3.4 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA

O espectro de absorção óptica de uma amostra é o registro obtido da intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda. Em geral, em vez da intensidade da luz absorvida, o que se registra no espectro é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente  $I_0$  e a intensidade da luz transmitida  $I$ . Tal grandeza é chamada de absorbância ( $A_{bs}$ ) ou densidade óptica e é dada pela expressão:

$$A_{bs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.4)$$

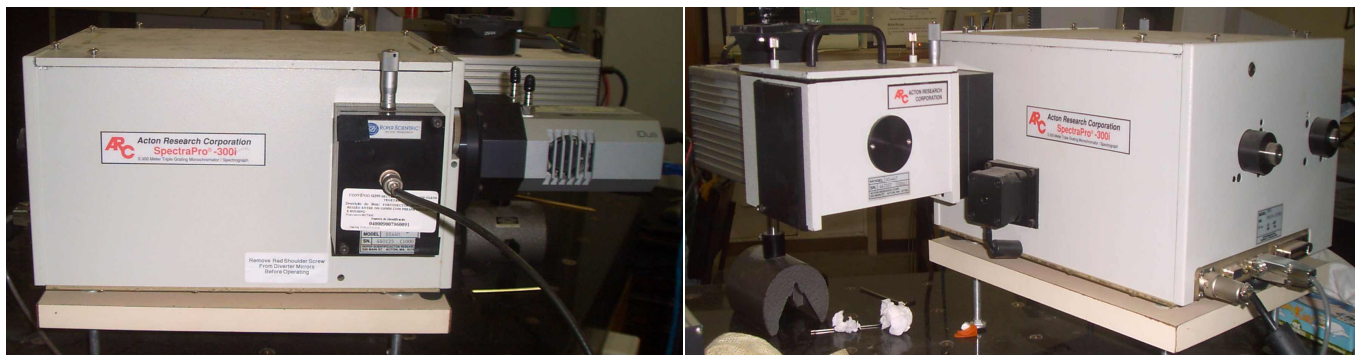
A relação entre  $I$  e  $I_0$  é dada por:

$$I = I_0 \exp(-Ax) \quad (3.5)$$

onde  $A$  é o coeficiente de absorção e  $x$  é a espessura da amostra.

As medidas de absorção óptica foram realizadas no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará à temperatura ambiente (aproximadamente 22,5 °C). Para realizar tais medidas [3.4], utilizamos um monocromador Modelo 300i fabricado pela ACTON, instrumento que é capaz de separar todos os comprimentos de onda de uma radiação incidente com precisão de 0.1 nm e medir a intensidade luminosa de cada um desses comprimentos de onda. O monocromador utilizado é constituído de um conjunto de espelhos cuja finalidade é fazer com que o sinal luminoso chegue até um conjunto de três grades de difração holográficas, responsáveis pela separação do espectro em suas várias

componentes. Cada uma dessas grades de difração faz a decomposição em uma certa faixa do espectro eletromagnético UV, Visível e Infravermelho próximo, podendo abranger a faixa de 200 nm até 2800 nm. A figura 3.8 mostra uma fotografia externa do monocromador.



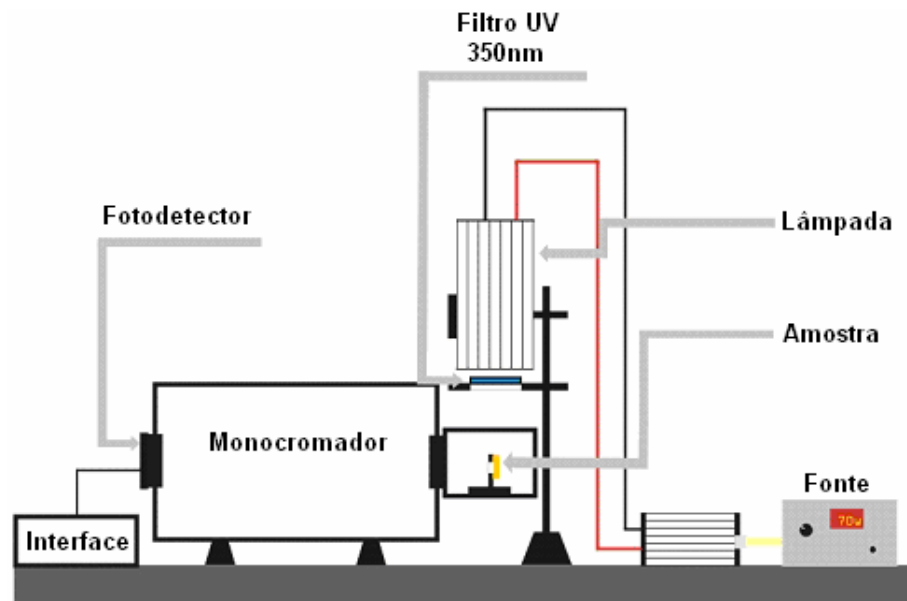
**Figura 3.8** - Fotografias do monocromador.

Todo o controle do monocromador foi feito através da interface NCL específica, fabricada pela *ACTON*, com padrão RS232 e um software apropriado chamado *Spectra Sense*, que é capaz de fazer aquisição da intensidade de luz em função do comprimento de onda ou em função do tempo. Foi necessário ainda estabelecer um tempo de integração (500 ms) onde o equipamento faz uma média das medidas de intensidade de luz resultando num melhor desempenho e eliminando assim quaisquer flutuações e ruídos.

A fonte luminosa utilizada durante o processo experimental consistia de uma lâmpada especial de Xenônio XBO de largo espectro, com uma potência de 75 W, capaz de emitir luz num espectro contínuo com frequências que vão do infravermelho até o ultravioleta.

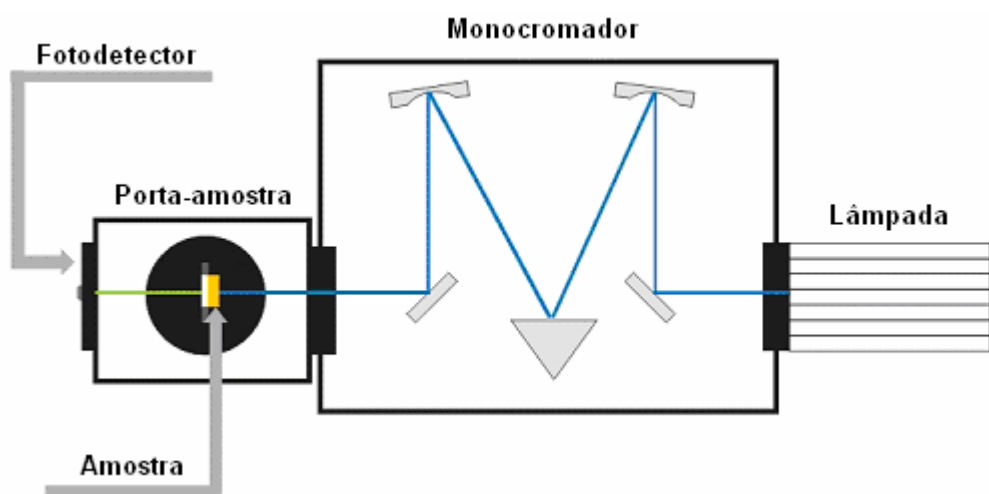
Para a montagem do experimento, inicialmente dispusemos a lâmpada na janela de entrada do monocromador e em seguida afixamos o porta-amostra a janela de saída do mesmo. Um fotodetector de Silício Modelo 440 fabricado pela *ACTON* foi fixado na saída do porta-amostra, de forma que a luz proveniente da fonte e posteriormente transmitida pela amostra em estudo, chegasse até ele. A figura 3.9 mostra uma visão lateral do arranjo experimental para as medidas de absorbância.





**Figura 3.9** - Vista lateral do arranjo experimental da Absorbância.

As amostras foram cuidadosamente colocadas, com auxílio de uma pinça, em um suporte dentro do porta-amostra, sendo que toda luz que vinha do monocromador passava pela amostra antes de chegar no fotodetector. Assim que a amostra era colocada no porta-amostra, esse era cuidadosamente tampado afim de que nenhuma luz externa fosse detectada pelo fotodetector e pudesse alterar o espectro. Na figura 3.10, temos uma vista superior o arranjo experimental e um esquema de como a medida de absorbância é feita.



**Figura 3.10** - Vista superior do arranjo experimental da Absorbância.

De posse desse aparato experimental, realizamos a de medida do espectro da lâmpada, no sistema sem amostras. Esse procedimento foi feito com objetivo de obter o espectro da lâmpada para ser usado como referência no processo de normalização dos espectros de cada concentração de BC:AO. Em seguida, tomando cuidado para que as condições da experiência praticamente não se alterassem, substituíamos as amostra na ordem decrescente das concentrações e tirávamos os espectros de absorbância, usando sempre como referência o espectro da lâmpada.

## REFERÊNCIAS

- [3.1]. BACHMANN, L., ZECELL, D.M., MALDONADO, E.P., **Determination of beam width and quality for pulsed lasers using the knife-edge method**, Instrumentation science & technology, v. 31 nº1, p. 47-52, 2003.
- [3.2]. ANDRADE, A.A.C., **Aplicações das técnicas de lente térmica e z-scan ao estudo de sólidos dopados**, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002.
- [3.3]. NUNES, E.C.B., **Propriedades ópticas de óleos derivados do fruto de palma**, Trabalho de conclusão de curso, DF/UFPa, Universidade Federal do Pará, 2006.
- [3.4]. BICALHO, F.S., **Propriedades físicas do poliestireno e poli (metacrilato de metila) modificados com óleo buriti (*Mauritia flexuosa*)**, Dissertação de Mestrado, PPGF/UFPa, Universidade Federal do Pará, 2006.

# CAPÍTULO 4

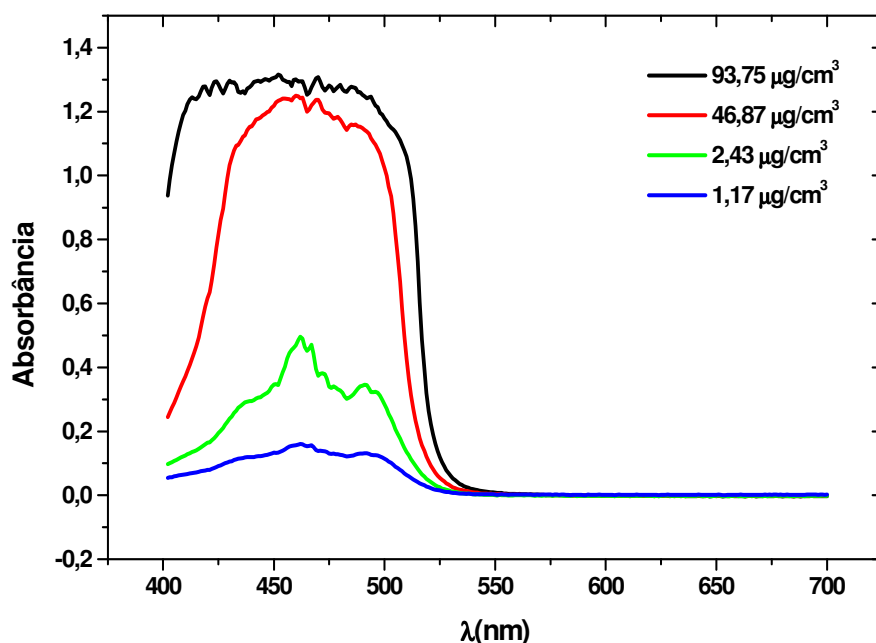
## Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos todos os resultados procurando analisá-los com base na teoria apresentada no capítulo 2 e nas descrições experimentais desenvolvidas no capítulo 3 desta dissertação.

### 4.1 ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

É muito importante, para o efeito de LT, que o laser de prova seja de baixa potência, para que não ocorra o fenômeno de lente térmica adicional devido à absorção de luz do mesmo [4.1], além daquele provocado pelo laser de excitação. Nas amostras estudadas, não houve este problema, já que a linha do laser de prova utilizado não se encontra na região das bandas de absorção da amostra, sendo praticamente transparentes ao mesmo como mostrado na figura 4.1. Percebemos que estas amostras possuem bandas de absorção, na região do espectro visível, entre 400 nm e 550 nm. Como os dois lasers usados têm comprimento de onda  $\lambda_{excitação} = 473$  nm e  $\lambda_{prova} = 630$  nm, vemos que um deles está bem dentro da faixa de absorção enquanto o outro (o de prova) está completamente fora. Isso nos

mostra que para o sistema BC:AO, o espectro de absorção, no visível, se assemelha ao espectro do BC, estando em bom acordo com a literatura [4.2].

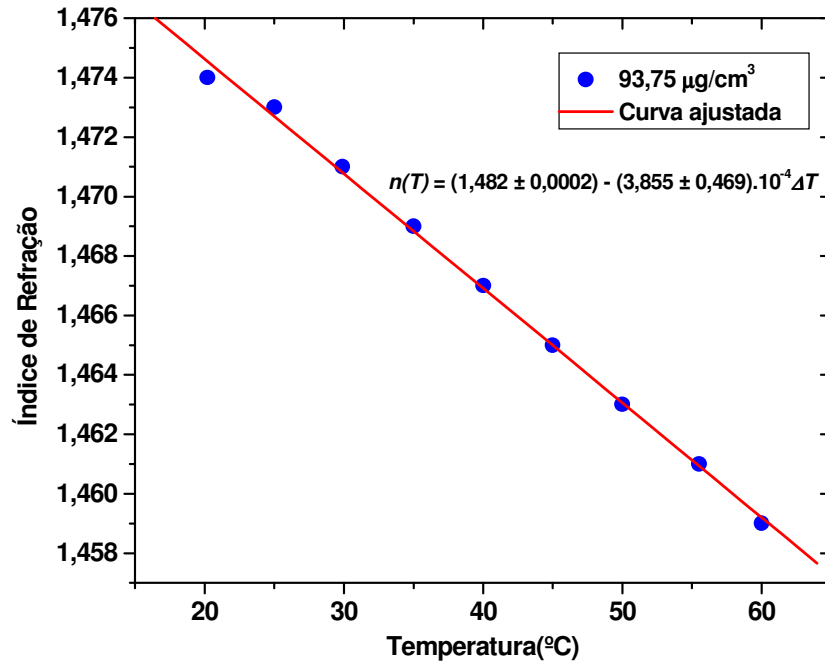


**Figura 4.1** - Espectro de absorbância das amostras com diferentes concentrações de BC:AO.

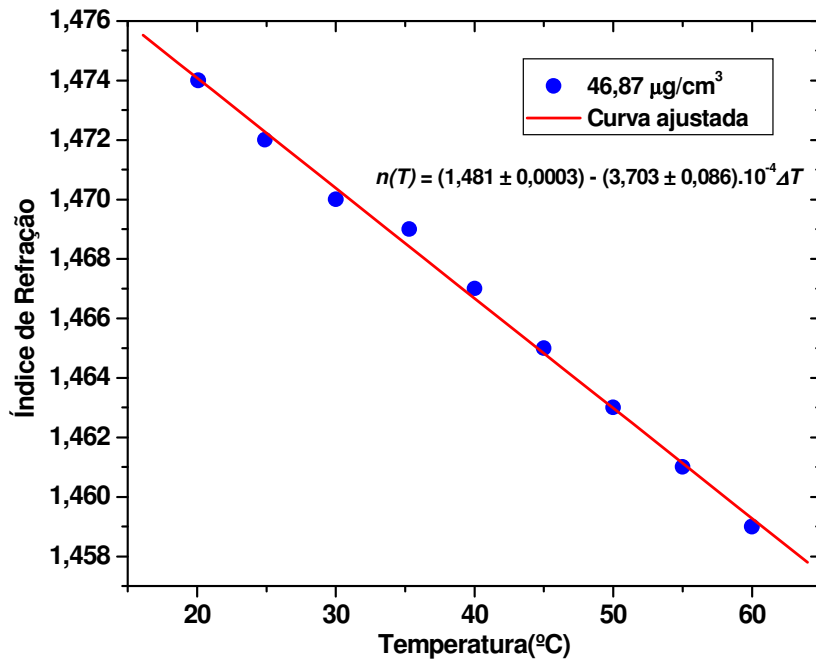
#### 4.2 VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA

Como já foi exposto no capítulo 2, quando uma amostra sofre uma mudança no seu índice de refração devido à variação de temperatura (ver equação (2.6)), a LT formada na amostra pode ser tanto convergente quanto divergente. Sabemos que, para a maioria dos líquidos, o  $dn/dT$  é negativo, gerando uma LT divergente na amostra. Para as amostras utilizadas observamos exatamente esse comportamento. Além disso, investigamos, independentemente, como a temperatura afeta o índice de refração das amostras, usando para isso um refratômetro de Abbé (já apresentado no capítulo 3) na faixa de temperatura de 20 a 60 °C, para todas as concentrações da mistura BC:AO. Nas figuras a seguir, os círculos cheios são os

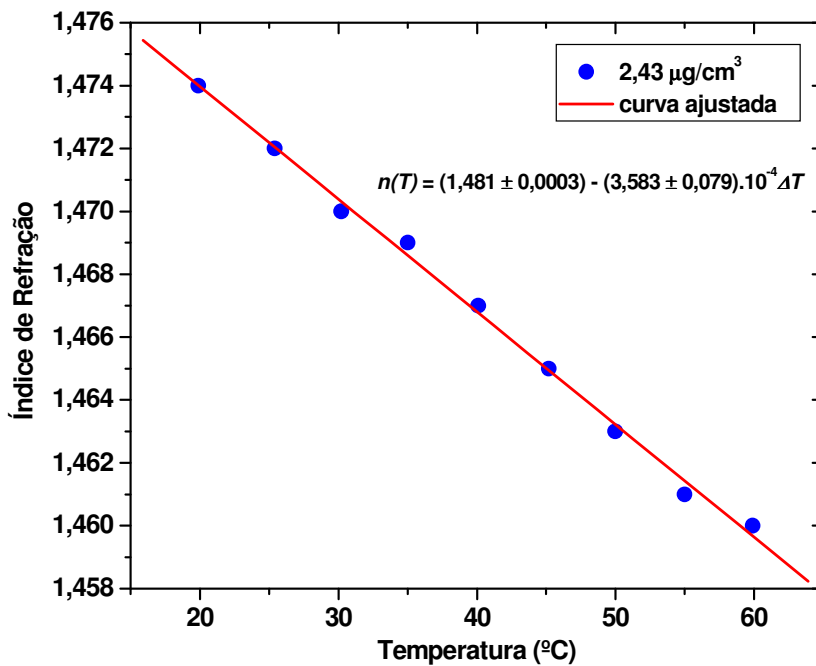
pontos experimentais e a linha em vermelho representa o ajuste linear (equação 2.6).



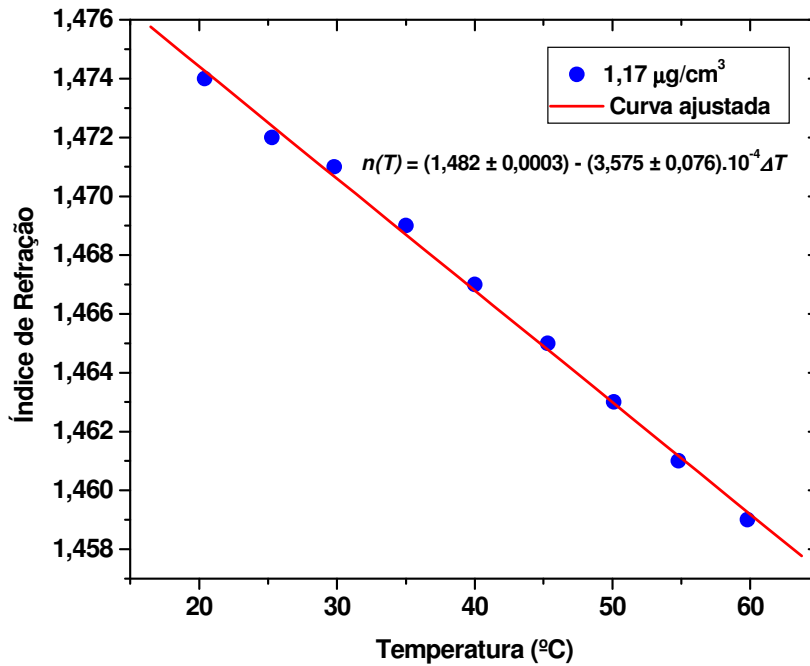
**Figura 4.2** – Variação do índice de refração com a temperatura para a amostra com concentração de 93,75 µg/cm³ de BC:AO na faixa de 20 a 60 °C.



**Figura 4.3** – Variação do índice de refração com a temperatura para a amostra de concentração de 46,87 µg/cm<sup>3</sup> de BC:AO na faixa de 20 a 60 °C.



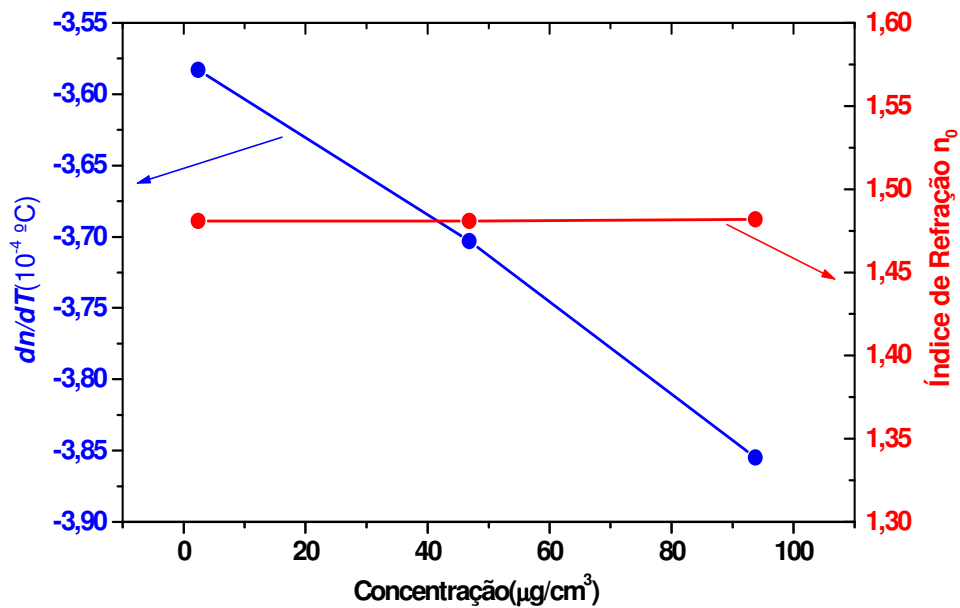
**Figura 4.4** – Variação do índice de refração com a temperatura para a amostra de concentração de 2,43 µg/cm<sup>3</sup> de BC:AO na faixa de 20 a 60 °C.



**Figura 4.5** – Variação do índice de refração com a temperatura para a amostra de concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO na faixa de 20 a 60 °C.

Para as diferentes concentrações de BC:AO, percebemos que as amostras possuem um valor de  $n_o$  praticamente constante (ver figura 4.6), o qual ficou em torno de 1,48. Já o  $dn/dT$  apresentou um decréscimo em relação às concentrações. Esses primeiros resultados sobre as medidas do  $dn/dT$  foram obtidos pelo método de Abbé (descrito anteriormente na seção 3.3). Como já dito, este é um parâmetro muito importante em experimentos de LT e devido esta importância, apresentamos na seção 4.6 outra alternativa para a medida desse parâmetro, usando-se ajustes em dados experimentais de LT.

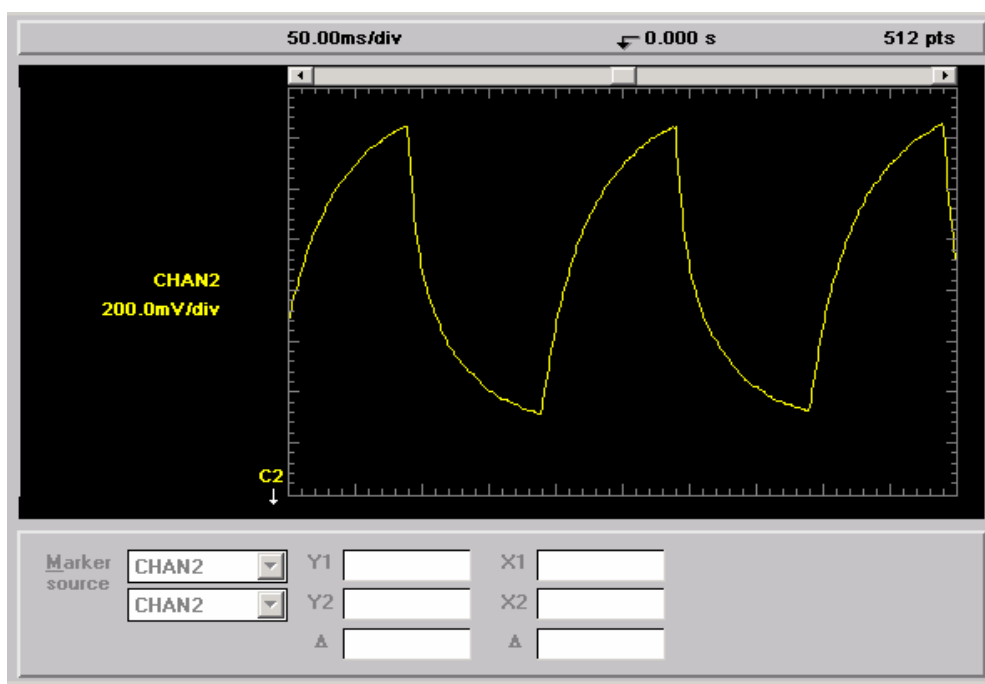




**Figura 4.6** - Na vertical à esquerda temos o  $dn/dT$  e à direita temos o índice de refração, ambos em função da concentração de BC:AO.

### 4.3 SINAL DE LENTE TÉRMICA

O sinal de LT foi obtido conforme está detalhadamente descrito no capítulo 3 desta dissertação. Este sinal é constituído basicamente da intensidade de luz no centro do detector medido em função do tempo (alguns milissegundos). A figura 4.7 mostra um sinal típico obtido com a configuração descasada para uma amostra de ácido oleico contendo beta-caroteno na concentração  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Sabemos que a aquisição do sinal pode ser com a contagem do tempo a partir do momento em que o laser de excitação é ligado ou a partir do momento em que este é desligado.

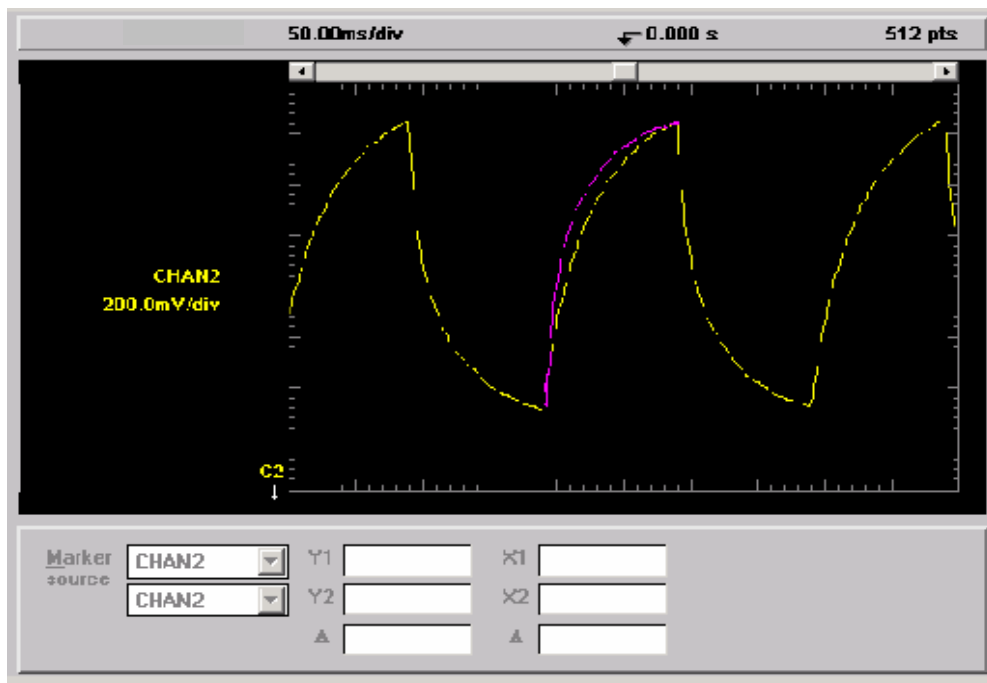


**Figura 4.7** – Sinal de LT gerado na amostra com concentração de  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

Neste resultado consideramos um intervalo de tempo total de 512 ms, tempo este, relativamente longo comparado ao tempo característico que permitiu a formação da LT três vezes. A parte descendente da curva corresponde ao aquecimento da amostra e está ligada com a formação de uma lente térmica convergente. Já a parte ascendente da curva, corresponde ao intervalo de tempo onde o laser de excitação é desligado e o equilíbrio térmico é restabelecido na amostra. Os pulsos seguintes são repetições do primeiro.

A forma como a absorção de luz gera um gradiente de temperatura na amostra, em princípio, é simétrica à forma como o calor se propaga, inversamente, para recuperar a situação inicial de equilíbrio térmico. Embora os resultados de aquecimento e arrefecimento em simulações computacionais sejam simétricos, nossos resultados apresentaram uma pequena distorção entre a propagação do calor no aquecimento e no arrefecimento. Na figura 4.8, recortamos uma parte da própria figura, invertemos essa parte e colamos sobre o seu ponto equivalente no pulso anterior com outra cor (violeta). Dessa forma podemos comparar, facilmente,

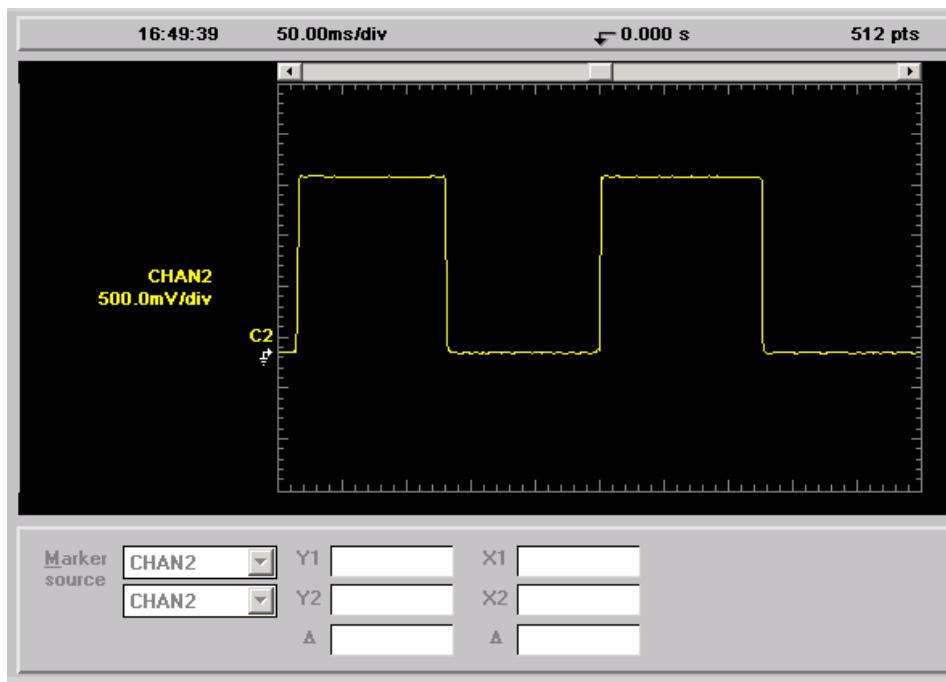
as curvas descendente e ascendente e perceber que há uma pequena diferença entre elas.



**Figura 4.8** – Sinal de LT gerado na amostra com concentração  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO. A linha em violeta representa a curva de aquecimento que foi redesenhada com concavidade para baixo.

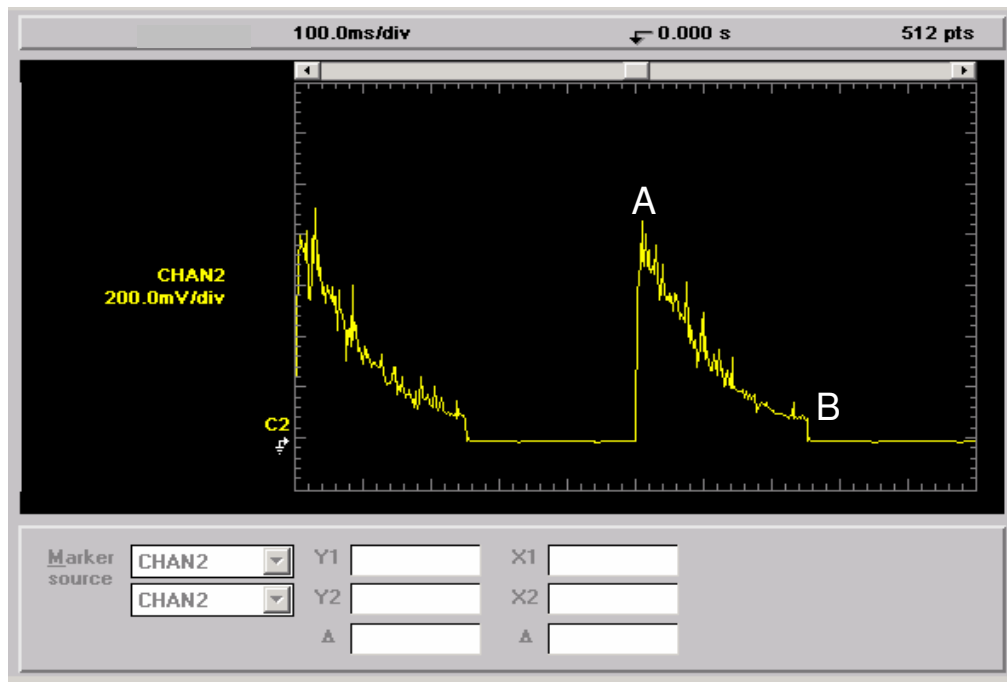
#### 4.4. SINAL DE LT PARA CADA UM DOS LASERS EM SEPARADO

Apesar de já sabermos que nossas amostras não possuem banda de absorção na faixa de absorção da linha do laser de prova, para termos certeza de que não havia LT criada pelo mesmo que fosse detectada pelo nosso sistema, medimos o sinal modulado do mesmo, passando através da amostra. Na figura 4.9 vemos que o sinal gerado no fotodetector é uma onda quadrada, indicando que não houve absorção de luz pela amostra, ou seja, não houve formação de LT.



**Figura 4.9** – Sinal no detector do laser de prova ao passar pela amostra com uma concentração de  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

Realizamos o mesmo procedimento para o laser de excitação. Diferentemente do caso anterior, o sinal detectado (ver figura 4.10), a partir do instante em que o laser é ligado, é bastante intenso (ponto A) e à medida que o tempo passa, sua intensidade no detector vai diminuindo (ponto B). Isso acontece porque, neste caso, a amostra absorve a luz do laser e devido a este aquecimento o índice de refração vai variando, de maneira a produzir diferenças de fase nas frentes de onda. Como resultado deste processo, temos uma diminuição deste sinal, o qual é o conhecido como efeito de LT de feixe único. É importante ressaltar que o ruído no sinal de LT da figura 4.10 é devido ao próprio laser de excitação utilizado.



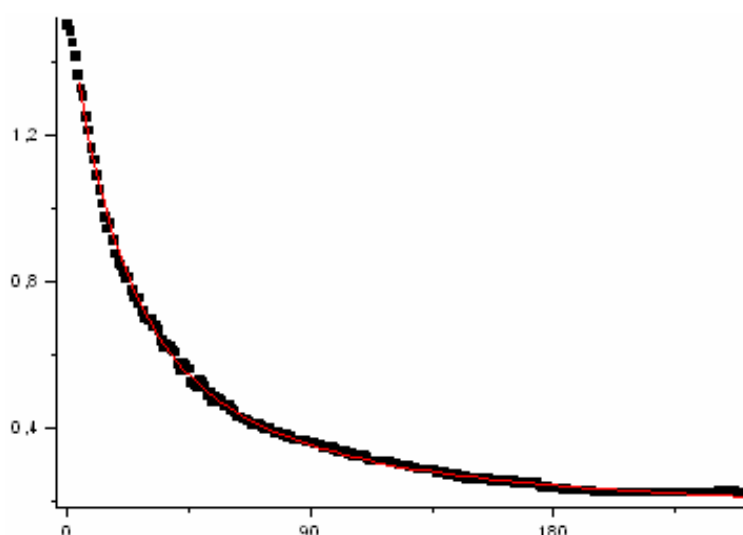
**Figura 4.10** – Sinal do laser de excitação ao passar pela amostra de concentração de  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

Os resultados apresentados nas figuras 4.9 e 4.10 indicam que o laser de prova não induz um efeito de LT observável, mas o laser de excitação sim. Apesar de termos observado o efeito de LT com um único laser essa não é melhor configuração utilizada em experimentos de detecção deste efeito [4.3]. Usamos a configuração de dois lasers com cinturas descasadas, pois esta é a configuração capaz de observar o efeito de LT da forma mais sensível.

#### 4.5 SINAL DE LT EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO

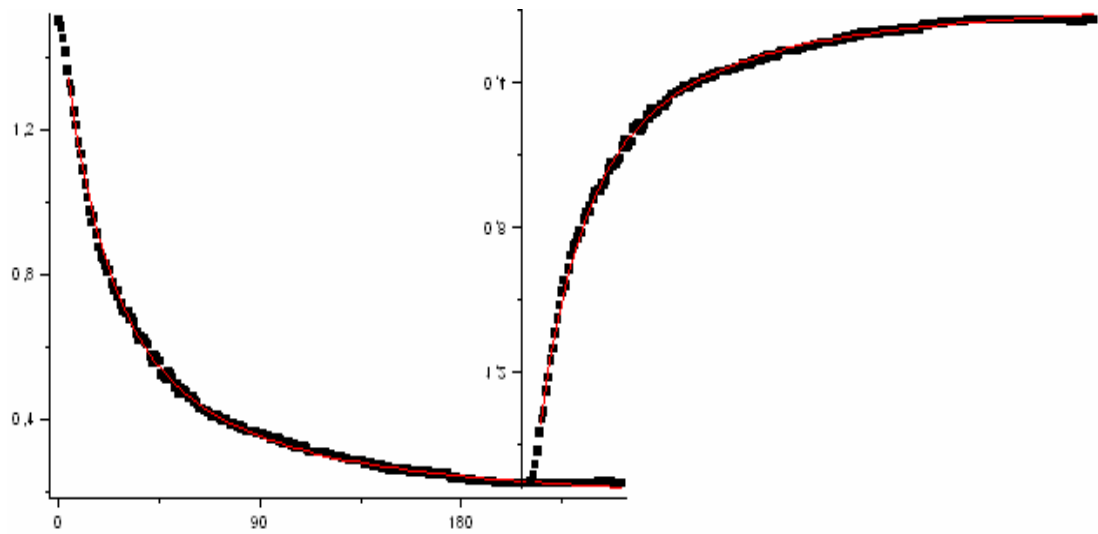
Como já dissemos anteriormente, o sinal de lente térmica foi obtido com auxílio da modulação da luz de um laser. Essa modulação é relativamente baixa (alguns Hertz) e por isso o ideal é que ela seja eletronicamente controlada. Modulações mecânicas (produzidas por chopper mecânico) geralmente são bastante instáveis no tempo, para baixas frequências, gerando uma certa dificuldade para

observação do sinal quando usamos o osciloscópio. Optamos por uma modulação eletrônica que nos garantiu uma instabilidade menor que um centésimo de Hz. Mesmo assim, precisamos tomar um certo cuidado com essa frequência. Quando ela era baixa (de 1 a 5 Hz) a LT se forma e se estabiliza sem problema nenhum. No entanto, quando aumentamos a frequência, atinge-se um estado onde o segundo pulso de calor chega antes que o primeiro tenha se propagado integralmente pela amostra. A partir daí, se continuamos aumentando a frequência, temos uma grande superposição de ondas térmicas que tende a diminuir o sinal alternado formado pelo conjunto de vários pulsos de LT. Para entendermos melhor faremos uma simulação onde geraremos o sinal alternado a partir de um simples sinal de LT ver figura 4.11.

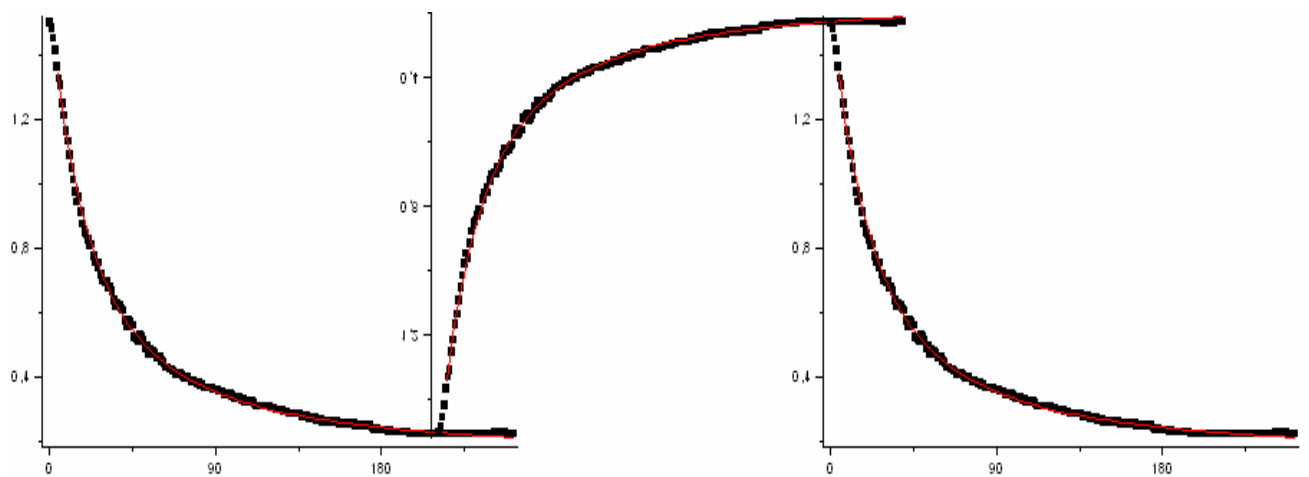


**Figura 4.11** - Sinal de típico de LT.

A figura 4.12 mostra os dois momentos: o de aquecimento e o de retorno ao equilíbrio térmico inicial. Denominaremos, aqui, pulso como sendo o período formado por um aquecimento e um retorno ao equilíbrio térmico.

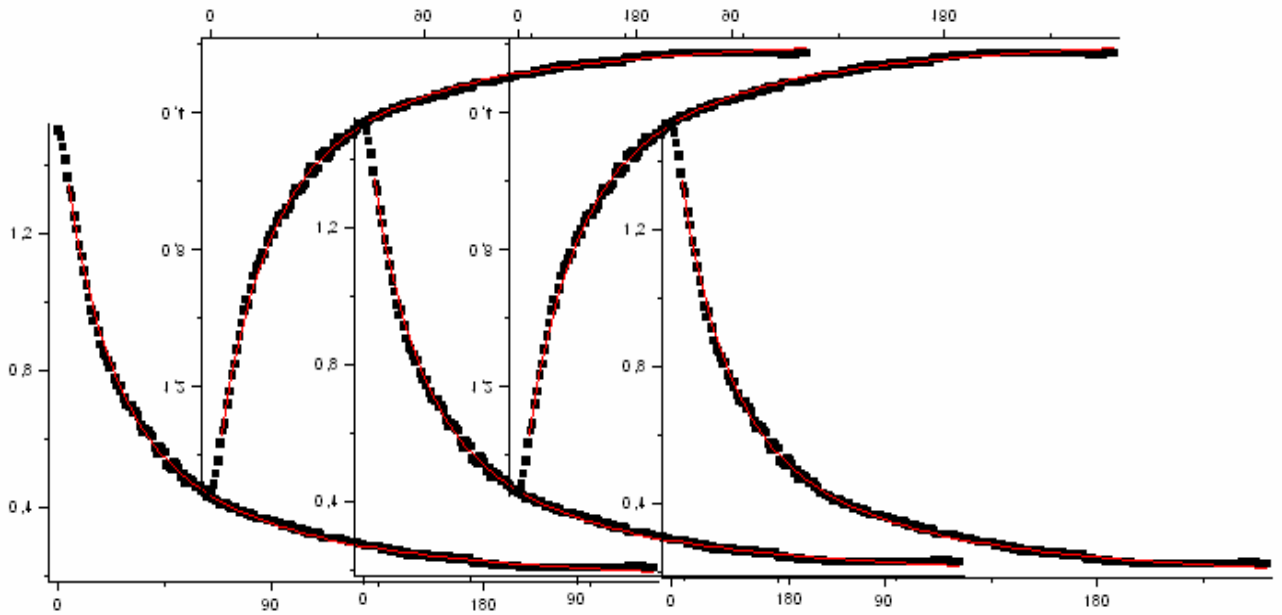


**Figura 4.12** - Sinal mostrando a formação da LT (aquecimento) e em seguida o retorno ao equilíbrio térmico.



**Figura 4.13** - Sinal alternado gerado por vários pulsos de LT sucessivos.

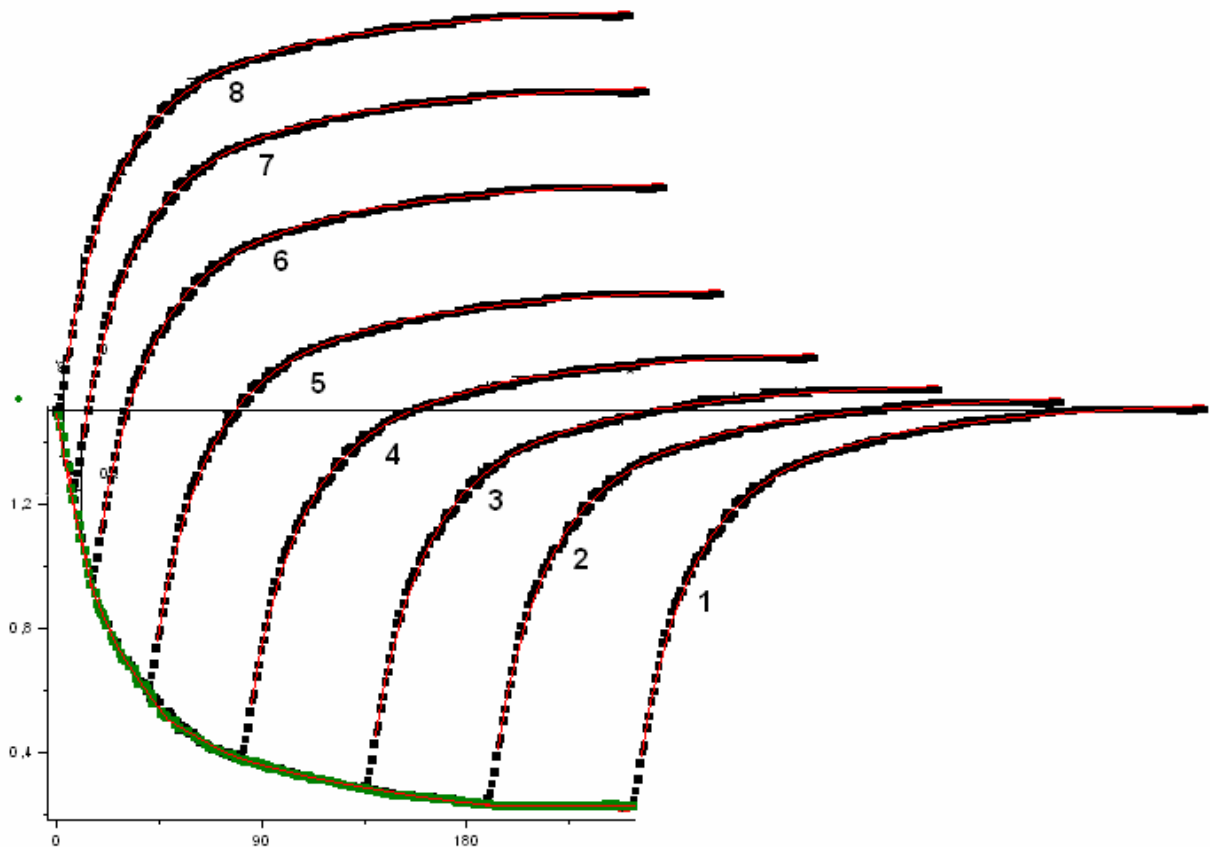
Se o tempo entre pulsos sucessivos de calor começar a diminuir, haverá uma superposição dos pulsos de calor gerado. Veja na simulação apresentada na figura 4.14 abaixo.



**Figura 4.14** - Simulação mostrando uma série de pulso de calor com um período menor que o tempo necessário para o retorno ao equilíbrio térmico de cada pulso.

A figura 4.15 mostra de forma superposta, um primeiro pulso (de cor verde) com um conjunto de situações onde, cada vez mais, um segundo pulso chega antes do primeiro pulso ter formado completamente a LT. Assim, podemos ter as situações numeradas de 1 a 8, onde nesta ordem a frequência, que modula o aquecimento, está aumentando. Podemos também observar, nesta simulação, que a amplitude do sinal alternado por esse conjunto de pulso diminui com o aumento da frequência.



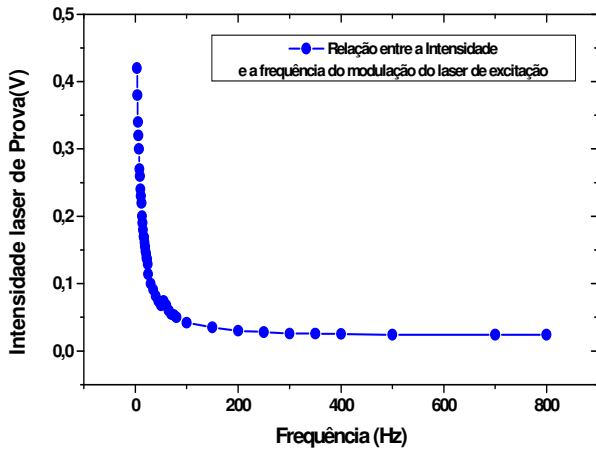


**Figura 4.15** - A linha em verde representa o sinal de LT para um primeiro pulso de calor. As linhas de 1 à 8 representam o pulso seguinte que pode ser disparado antes de haver a formação completa do primeiro pulso

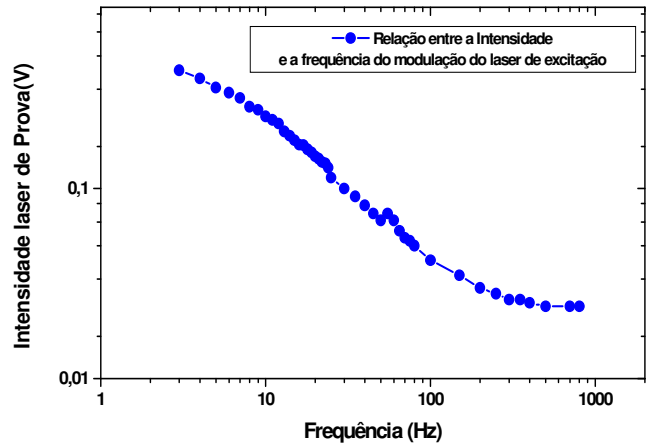
Por causa desta dependência entre o sinal e a frequência, resolvemos sair da simulação e observar experimentalmente o sinal de LT em função da frequência de modulação da luz, usando-se para isso, um multímetro no modo de sinal alternado.

A figura 4.16 (a) mostra a medida observada no multímetro, em função da frequência, até 800 Hz. Vemos que, realmente, a intensidade do laser de prova, medida pelo detector, cai com o aumento da frequência e tende a estabilizar-se para frequências acima de 200 Hz. Um resultado semelhante a este foi mostrado por M. Soltanolkotabi e M. H. Naderi [4.4] onde os mesmos observam um decaimento do sinal de LT com a frequência. Outra referência, interessante, sobre a dependência do sinal de LT em função da modulação do laser de excitação pode ser encontrada no artigo de M. Harada e colaboradores [4.5]. Estes autores também apresentam uma curva semelhante ao nosso resultado, onde o sinal de LT é mostrado em

função da freqüência de modulação do laser, porém em escalas logarítmicas (ver figura 4.17). Na figura 4.16 (b), apresentamos o mesmo resultado apresentado em 4.16(a) só que em escalas logarítmicas.

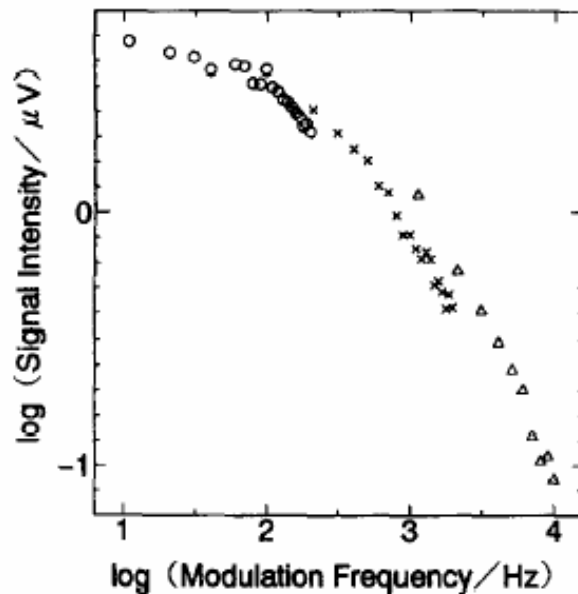


(a)



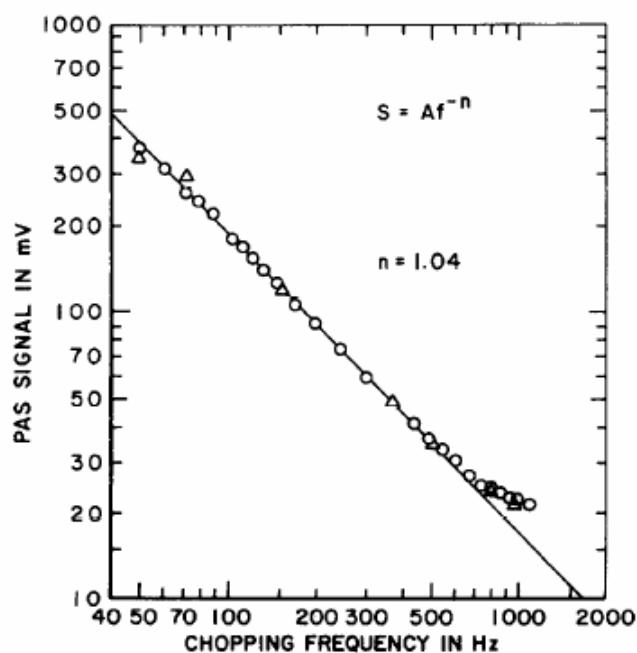
(b)

**Figura 4.16** - (a) Sinal alternado gerado por um conjunto de pulsos de LT sucessivos em função da freqüência. (b) O mesmo que em (a), porém em escalas logarítmicas.



**Figura 4.17** - Dependência do sinal de LT com a freqüência de modulação retirada da referência [4.5].

Em outros experimentos de fototérmica, como a fotopiroelétrica e a fotoacústica, é comum se variar à freqüência da luz modulada incidente sobre a amostra e se detectar a onda térmica produzida (por um sensor piroelétrico ou por um microfone, respectivamente). A solução da equação da difusão do calor para estes sistemas, considerando-se as suas particularidades e condições de contorno, nos leva a uma expressão em que o sinal varia com a freqüência de modulação [4.6-4.8]. A figura 4.18 mostra a queda do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação da luz, retirado da referência [4.7].



**Figura 4.18** - Sinal fotoacústico em função da modulação da freqüência retirada da referência [4.7].

Embora as situações de fotoacústica e fotopiroelétrica sejam geometricamente diferentes, ambas têm em comum o fato de uma parte da amostra ser aquecida (por absorção de luz) e uma onda térmica se propagar na mesma formando um perfil de temperatura. Nestes dois casos o sinal só pode ser detectado (geralmente utiliza-se um lock-in) pela alternância das situações ligado e desligado. Então o que é medido é o sinal alternado gerado pela modulação da luz. No caso da aquisição do sinal de LT, o que geralmente observamos é o processo de aquecimento que é medido durante a formação da mesma. Porém, podemos

também observar o sinal resultante da modulação da luz que produz no fotodetector um sinal alternado.

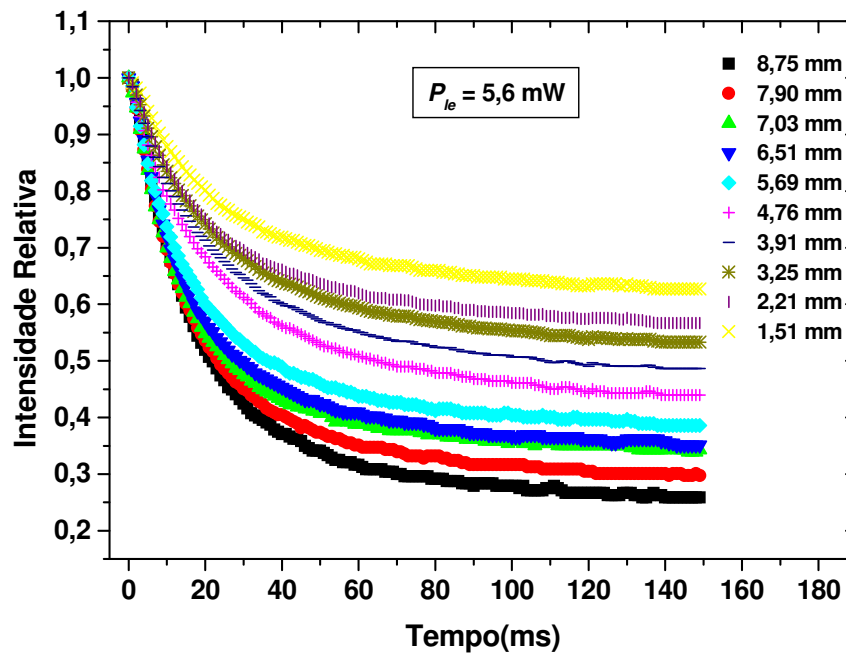
#### 4.6 SINAL DE LT PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE CUBETAS

Com o intuito de analisarmos o comportamento do sinal de LT em função do caminho óptico ( $CO$ ), fizemos uma cubeta (com lâminas de vidro) de espessura variável. A figura 4.19 mostra a aquisição do sinal de LT em função do tempo para diferentes  $CO$  percorridos pela luz do laser. Percebemos que à medida com que a espessura da cubeta diminui, a magnitude do sinal de LT também diminui. Isso se deve ao fato de que a absorção de luz será tão menor quanto menor for a espessura da amostra e este comportamento está em comum acordo com a teoria apresentada

no capítulo 2. Calculamos ainda a difusividade térmica e o parâmetro  $\theta = -\frac{P_{le}AL}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT}$

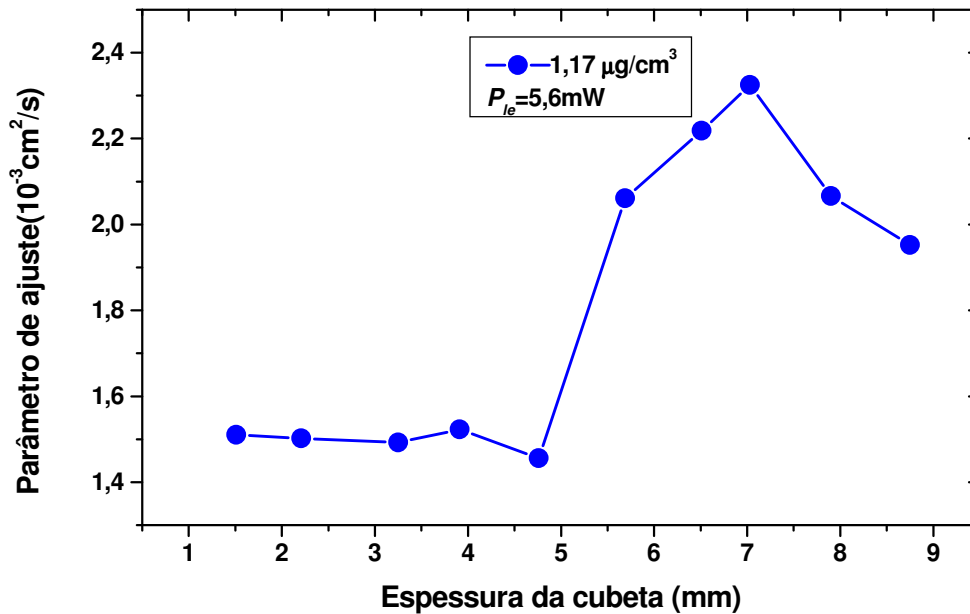
(equação 2.17), através dos ajustes da equação (2.48), para cada curva.

Os sinais de LT apresentados na figura 4.19 (a seguir) foram todos normalizados pelo valor inicial da intensidade  $I_0$ . Esse procedimento é importante porque pode eliminar possíveis flutuações do laser e permite uma melhor comparação entre as curvas obtidas já que todas começam de um mesmo ponto.



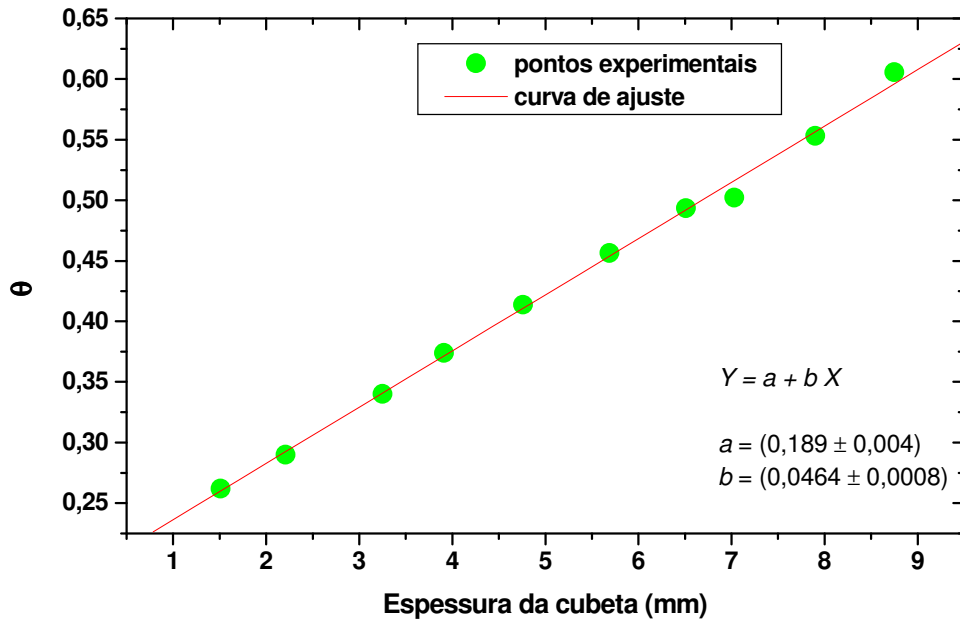
**Figura 4.19** – Sinal de LT para a amostra com a concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO para diferentes caminhos ópticos.

Para cada curva da figura 4.19, com o auxílio da equação (2.13), calculamos o parâmetro de ajuste  $D$  e fizemos um outro gráfico (figura 4.20) que mostra a variação deste parâmetro em função do caminho óptico. Fazendo a média dos valores de  $D$ , obtidos entre as espessuras 1,51 e 4,76 mm, obtivemos um valor de  $(1,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . No entanto, para espessuras acima de 4,76 mm, o comportamento deste parâmetro sofreu grande mudança, assumindo valores entre  $2,06 \cdot 10^{-3}$  e  $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a partir de uma certa espessura (4,7 mm), a absorção de luz aumenta bastante, fugindo do comportamento dado pela equação (2.48) que é deduzida usando-se a aproximação de pequenas absorções. É por este motivo que não estamos nos referindo, na figura 4.20, a difusividade térmica e sim a um parâmetro de ajuste  $D$ . De acordo com o modelo teórico, podemos dizer que a difusividade térmica da amostra está entre as espessuras 1,51 e 4,76 mm, e tem um valor de  $(1,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figura 4.20** – Parâmetro de ajuste com concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO em função de diferentes espessuras da cubeta.

Através do ajuste da equação (2.48) para cada curva da figura 4.19, obtivemos também os valores de  $\theta$  para as diferentes espessuras. Na figura 4.21, mostramos a magnitude  $\theta$  do sinal de LT em função das espessuras da cubeta. Percebemos que  $\theta$  aumenta com a espessura de forma praticamente linear, o que também está em bom acordo com a equação (2.17). A grandeza  $\theta$  está diretamente relacionada com a quantidade de luz absorvida, que evidentemente é proporcional à quantidade de pontos de absorção, isto é, a quantidade de meio absorvedor na amostra (no caso, o BC). E é fácil concluirmos, através da equação (3.5), que esta quantidade de luz absorvida será tão maior, quanto maior for a espessura da amostra.



**Figura 4.21** -  $\theta$  em função da espessura da cubeta para a concentração de 1,17  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

Do ajuste linear da figura 4.21 obtivemos o coeficiente angular  $b$  da curva de ajuste igual a  $(0,0464 \pm 0,0008) \text{ mm}^{-1}$ . Através deste coeficiente é possível se chegar ao valor do  $dn/dT$ , uma vez que:  $P_e = 5,6 \text{ mW}$  e  $\lambda_p = 630 \text{ nm}$ . O valor de  $A$  ( $A = 0,0025 \text{ mm}^{-1}$ ) foi obtido, a partir da figura 4.1, com o auxílio das equações (3.4) e (3.5). Já o valor de  $k$  ( $k = 16,72 \cdot 10^{-5} \text{ J}/\text{mm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ ) foi retirado da referência [4.9]. Comparando a equação (2.17) com o ajuste linear obtido na figura 4.21, podemos escrever a seguinte expressão:

$$b = -\frac{P_e A}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT}$$

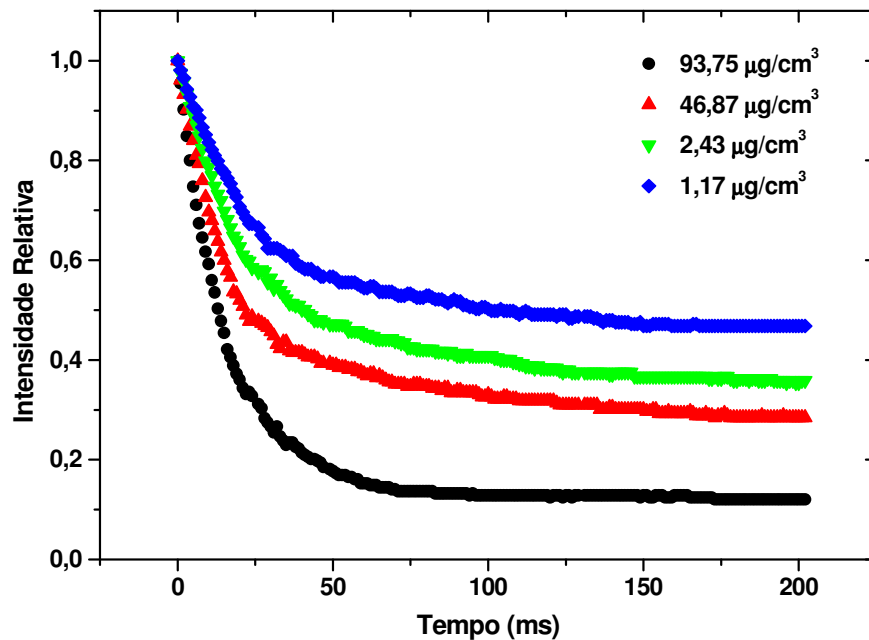
Substituindo os valores citados acima, na expressão anterior, obtivemos um valor para  $dn/dT$  de aproximadamente  $(3,491 \pm 0,004) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Esse valor é muito próximo do valor encontrado quando fizemos a medida do índice de refração em função da temperatura (ver figura 4.6). Isso nos dá uma boa garantia de validade desta metodologia para a determinação de  $dn/dT$ . O conhecimento deste parâmetro

é muito importante, sobretudo, quando estamos aplicando a espectroscopia de LT no estudo de uma determinada amostra. Vários cientistas desenvolveram diferentes metodologias para este fim. Aqui, apresentamos uma proposta muito simples que, no entanto, é limitada a uma situação onde o material estudado deva encontrar-se em uma cubeta de espessura variável.

#### **4.7 SINAL DE LT PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE BC:AO**

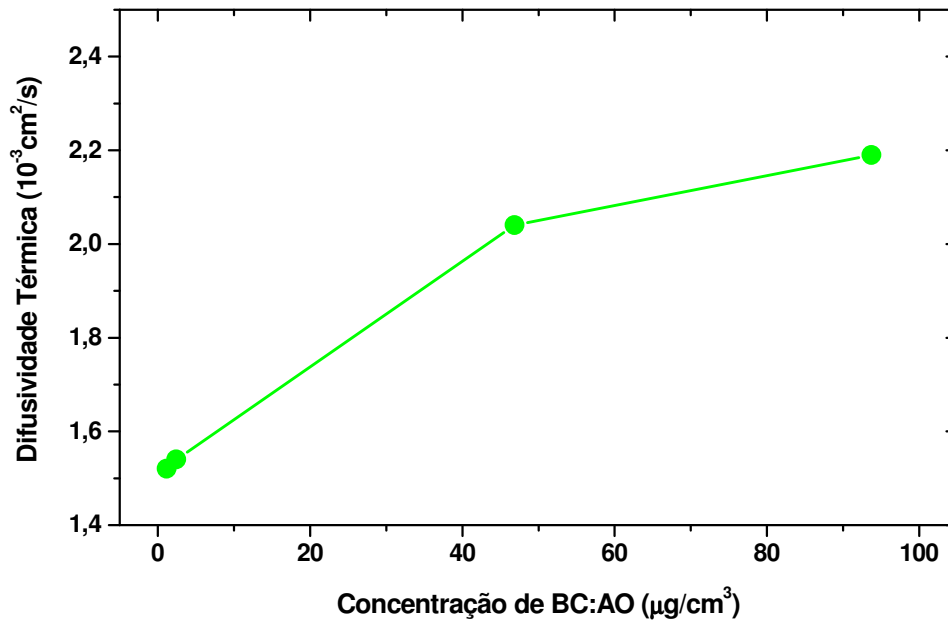
A presença do beta-caroteno diluído no ácido oleico é fundamental no estudo das propriedades ópticas desta mistura porque é exatamente o beta-caroteno que absorve a luz do laser de excitação neste tipo de amostra, sendo o ácido oleico praticamente transparente neste comprimento de onda. Exatamente por isso estudamos o efeito da concentração de beta-caroteno na mistura, nos parâmetros observados através da técnica de LT. Para esta análise, usamos uma cubeta de espessura igual a 5 mm. Este valor está aproximadamente dentro do limite de validade do modelo como vimos na seção anterior. De acordo com a equação (2.17), quanto maior for o coeficiente de absorção da amostra, maior será o valor de  $\theta$ . A figura 4.22 mostra várias curvas de lente térmica, normalizadas, obtidas para diferentes concentrações. Nesta figura percebemos que na medida em que a concentração de BC (meio absorvedor) em AO aumenta, aumentam as intensidades das curvas traçadas pelo sinal dependente do tempo e, evidentemente, as mesmas apresentam uma maior variação em relação ao seu ponto de partida, e, portanto, uma magnitude  $\theta$  também maior.





**Figura 4.22** - Sinal de LT em função das diferentes concentrações de BC:AO.

Esse comportamento expressa que o efeito de LT fica mais intenso com a concentração, no entanto isso é um complicador quando se trata da análise real das medidas, porque o modelo analítico que apresentamos, no capítulo 2 tem limitações para grandes absorções, não descrevendo tais situações corretamente. Por isso temos enfatizado, nos resultados apresentados, uma região onde a absorção é pequena, a qual é bem descrita pelo modelo, e uma outra região que diverge do mesmo. Algumas dessas divergências são mais sutis e outras mais evidentes dependendo do parâmetro observado: espessura, concentração, magnitude, difusividade térmica, etc. Por exemplo, a figura 4.23 apresenta o parâmetro  $D$ , obtido a partir da figura 4.22, para as diferentes concentrações. Para as duas menores concentrações, tomando a média dos valores obtidos, o parâmetro  $D$  encontra-se em torno de  $(1,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Já para as duas maiores concentrações, o valor de  $D$  aumenta abruptamente, tendendo a uma saturação em torno de  $(2,04$  e  $2,19) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Se compararmos esses dados com os apresentados na figura 4.20 vemos que ambos vão para valores próximos de saturação, o que nos indica a não validade do modelo para esta situação.



**Figura 4.23** – Difusividade térmica em função das diferentes concentrações de BC:AO.

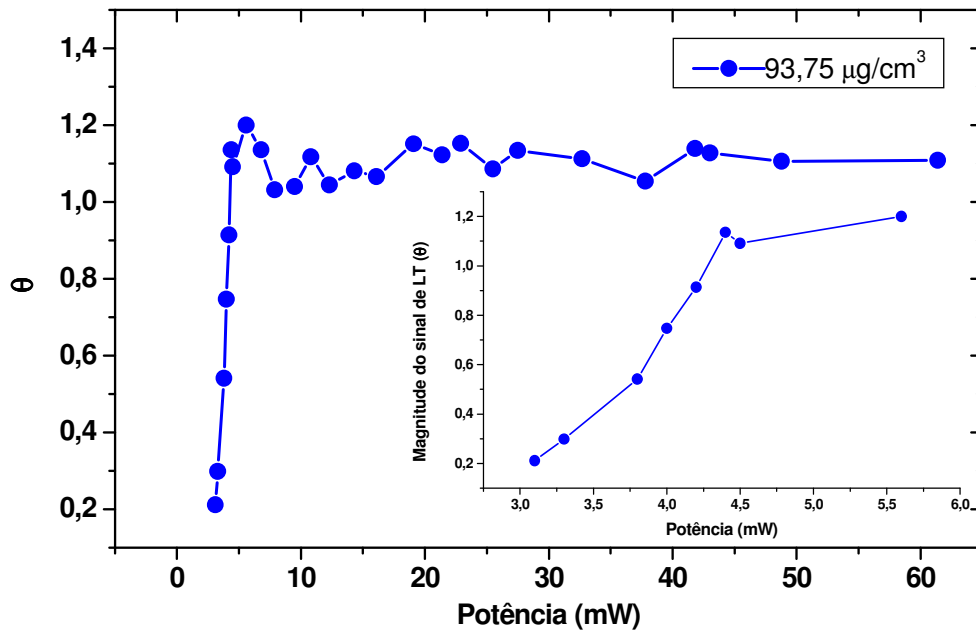
Podemos concluir desse conjunto de medidas que o aumento da espessura aumenta a absorção da luz do laser na amostra, chegando a um ponto onde a quantidade de calor absorvido é suficientemente grande para a não validade do modelo. Quando variamos a concentração de BC, também aumentamos a absorção de luz chegando a um ponto onde o modelo também gera valores para o parâmetro  $D$  distorcidos, tendendo para valores superiores  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Mais uma vez devemos enfatizar que o que interessa para a validade do modelo aberrante de LT é o valor do coeficiente de absorção óptica ( $A$ ) ser pequeno. Como mostramos no capítulo 2, a espessura é um problema prático e tem que ser muito menor que  $Z_c$ .

## 4.8 ANÁLISE DA MAGNITUDE DO SINAL DE LT E DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO

Verificamos também o comportamento dos parâmetros em função da potência do laser de excitação. Isso porque a potência é um parâmetro que altera a quantidade de luz absorvida pela amostra, gerando mais ou menos calor no seu interior, e por consequência, produzindo um efeito maior ou menor de LT. Apresentamos então, nas seções a seguir, os resultados para cada uma das amostras.

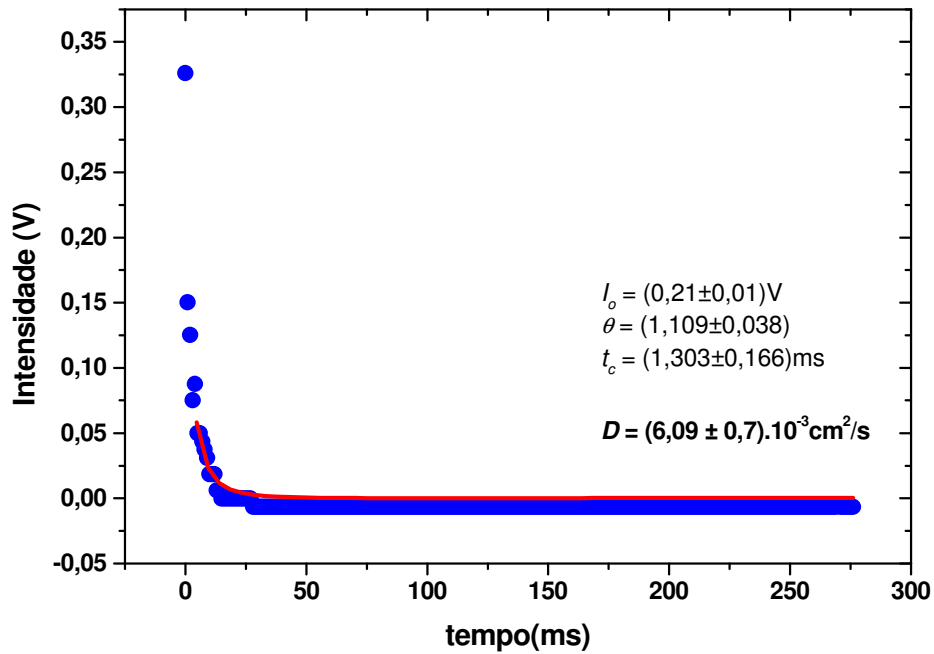
### 4.8.1 Amostra de concentração 93,75 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO

Na figura 4.24, temos a magnitude do sinal de LT em função da potência do laser de excitação partindo de aproximadamente 3 mW até 60 mW de potência. Notamos que para potências inferiores a 5 mW os resultados experimentais mostram um crescimento de  $\theta$  em função da potência do laser de excitação. (Ver figura inserida na 4.24 que é uma ampliação da mesma na região de potências  $\leq 5$  mW). Este comportamento também é esperado, pois  $\theta$  depende diretamente da potência  $P_{le}$ . Para potências acima de 5 mW, o valor de  $\theta$  se apresenta aproximadamente constante, flutuando em torno de 1,1. É bom lembrarmos que o conjunto de pontos relativos às potências mais elevadas, não é bem descritos pelo modelo teórico, tendendo para uma saturação.



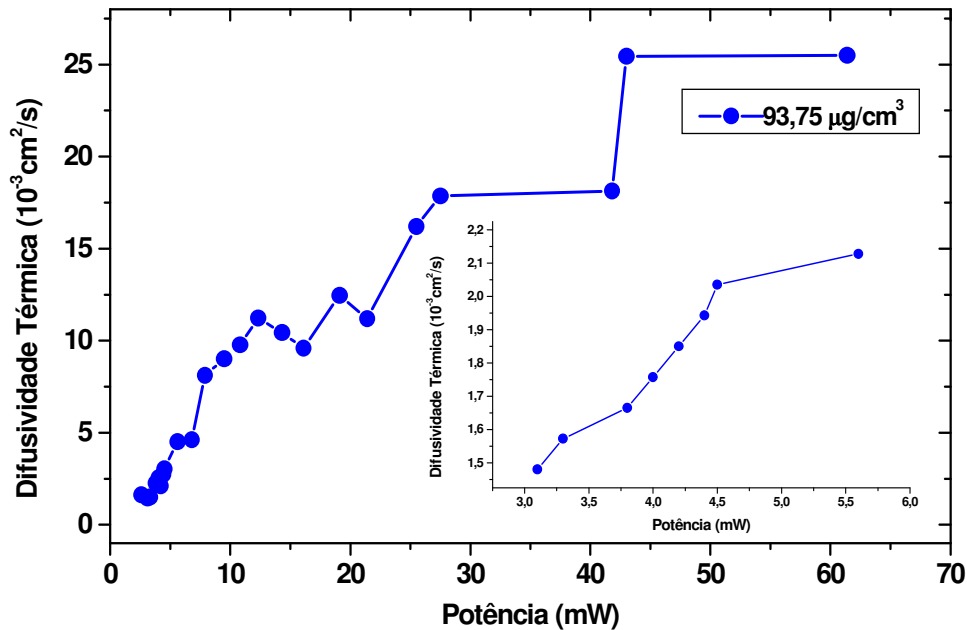
**Figura 4.24** -  $\theta$  em função da potência do laser de excitação para a amostra com concentração de  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO. A figura inserida é uma ampliação na região de baixa potência.

Para demonstrarmos como o modelo teórico feito por Shen [4.10] não se adequa para grandes absorções, mostramos na figura 4.25 o sinal obtido para uma potência de aproximadamente 60 mW. É fácil notar como o sinal cai muito rapidamente em função do tempo. Do ajuste da equação (2.48) obtemos um tempo característico de formação da LT  $t_c = (1,307 \pm 0,166)$  ms que é um tempo muito pequeno e que resulta num valor de  $D = (6,09 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor é muito elevado se comparado com os valores obtidos quando usamos baixas potências.



**Figura 4.25** – Sinal de LT para a amostra de concentração  $93,75 \mu g/cm^3$  de BC:AO onde a potência do laser de excitação foi de 60, 4 mW.

Para este mesmo intervalo de potências, mostramos, na figura 4.26, a mudança da difusividade térmica em função da potência, calculada para cada valor de  $P_{le}$  do ajuste da equação (2.48). Observamos que a difusividade aumenta com a potência de uma forma estranha e completamente fora da validade do modelo teórico. A figura interna é uma ampliação na região de pequenas potências.



**Figura 4.26** – Difusividade Térmica da amostra com concentração de  $93,75 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO em função da potência do laser de excitação. A figura interna é uma ampliação na região entre 3,1 mW e 6 mW.

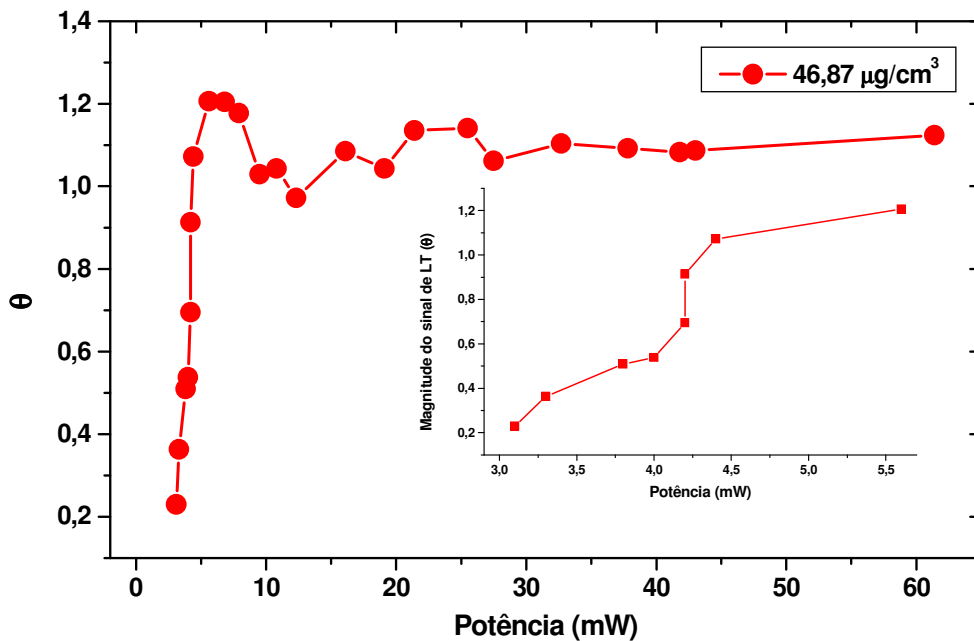
Na realidade, o valor da potencia do laser de excitação na amostra pode não dizer nada sobre as propriedades físicas da amostra. Existem materiais, devido possuírem coeficientes de absorção óptica muito pequenos, que necessitam ser iluminados com grandes potências para produzirem o efeito de LT. Em nosso caso, o sistema BC:AO absorve muita luz na faixa compreendida pelo laser de excitação (em 473 nm), gerando fortes efeitos de LT para potências relativamente baixas como 3 mW. O importante então, não é o valor de  $P_{le}$ , é sim a quantidade da potência incidente que é absorvida pela amostra. A discussão real sobre a influência da potência na difusividade não é tão simples de ser feita, pois  $D$  é uma propriedade do material estudado e não deveria, em princípio, se modificar com a potência do laser. Mas isso só é observado para baixas potências. O fato é que o aumento de  $P_{le}$  eleva a temperatura de cada ponto absorvedor da amostra que é iluminado pelo laser. Portanto, quando aumentamos  $P_{le}$ , implicitamente estamos realizando o experimento cada vez numa temperatura maior, o que conseqüentemente modifica todos os parâmetros que dependem de  $T$  como o coeficiente de absorção  $A$ , a condutividade

térmica  $k$  e o próprio  $dn/dT$ . Concluímos então, que como  $\theta$  depende de todos esses parâmetros ao mesmo tempo, esta análise não se torna tão trivial, pois não sabemos como estes parâmetros se modificam com o aumento da temperatura.

Para as outras concentrações fizemos também os mesmos estudos e os resultados são semelhantes aos apresentados anteriormente nesta seção.

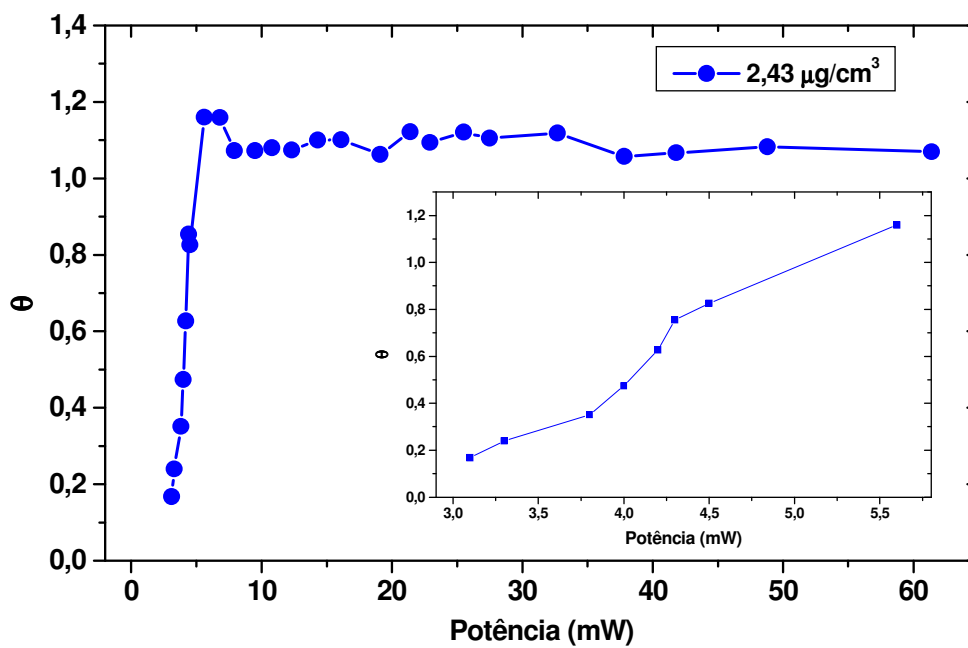
#### 4.8.2 Amostra de concentração $46,87 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC:AO

O comportamento mostrado para a magnitude do sinal de LT em função da potência do laser de excitação para a amostra com concentração de  $46,87 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO é muito semelhante ao mostrado na figura 4.24. Na figura 4.27, mostramos a mudança de  $\theta$  devido à mudança em  $P_{le}$ .



**Figura 4.27** -  $\theta$  em função da potência do laser de excitação para a concentração de  $46,87 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

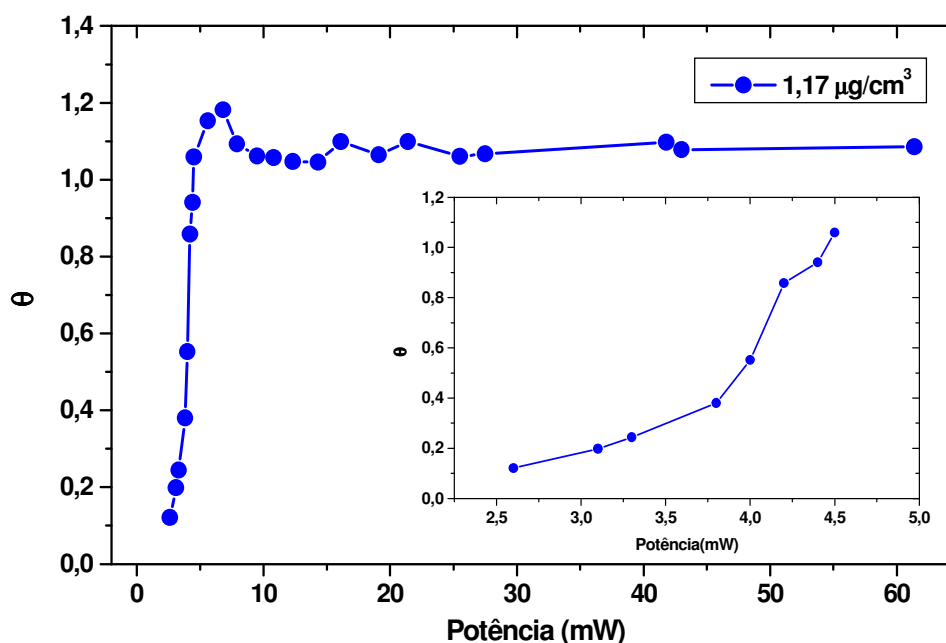
### 4.8.3 Amostra de concentração $2,43 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO



**Figura 4.28** -  $\theta$  em função da potência do laser de excitação para a concentração de  $2,43 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.



#### 4.8.4 Amostra de concentração $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de BC em AO

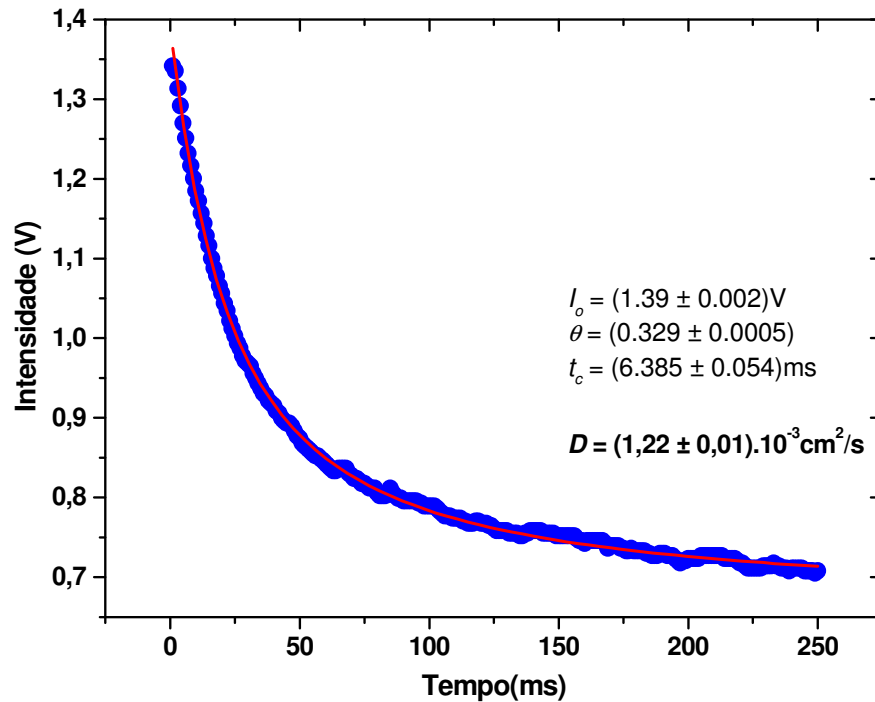


**Figura 4.29** -  $\theta$  em função da potência do laser de excitação para uma concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO.

#### 4.9 MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE EM TEMPOS CURTOS

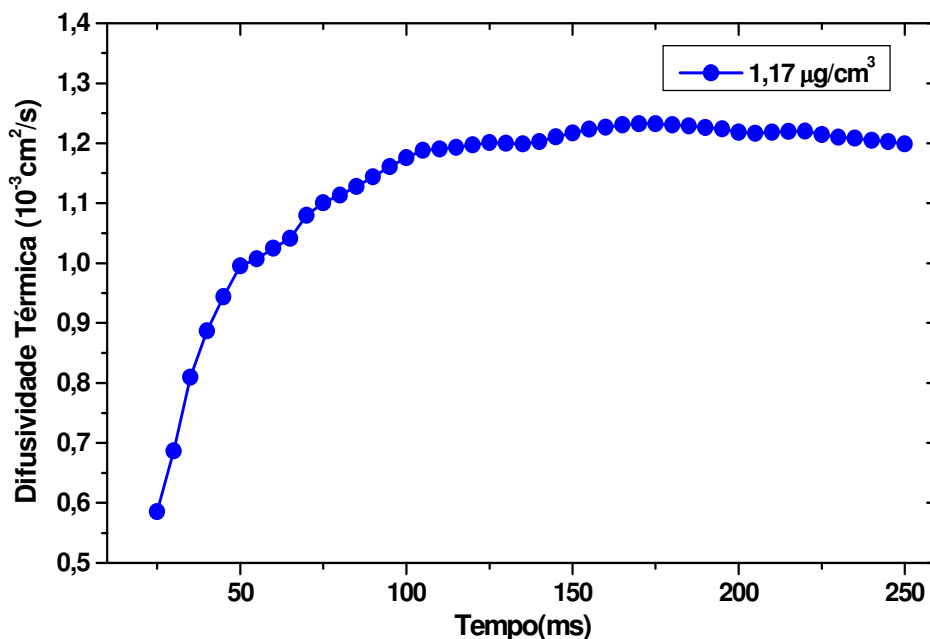
Nossas medidas mostram que é possível se obter grandes absorções ópticas no sistema BC:AO modificando-se a espessura da amostra, a concentração de BC ou a potência do laser de excitação. No intuito de aproveitar as medidas que, em princípio não são bem descritas pelo modelo Shen [4.10] que considera somente pequenas absorções, fizemos uma observação levando em consideração a quantidade de pontos experimentais dentro do intervalo de tempo obtido. Temos na figura 4.30 um típico sinal de LT em função do tempo. Esse conjunto tem 251 pontos experimentais, começando no instante  $t = 0$  e terminado no instante  $t = 250$  ms. A variação de intensidade vai de  $I_0 = 1,344$  V até  $I_\infty = 0,708$  V, o que representa uma queda de 48% do valor inicial. Fizemos, nesta figura, cortes no tempo de 5 em 5 ms e ajustamos a equação (2.48) para cada novo banco de dados gerado. É de se

esperar que num intervalo de tempo pequeno, pouca luz tenha sido absorvida pela amostra, sendo pouco calor gerado na amostra e que, portanto, neste intervalo o modelo seja válido.



**Figura 4.30** - Sinal de LT em função do tempo para a concentração de  $1,17 \mu g/cm^3$  de BC:AO.

Construímos novos bancos de dados da seguinte forma: o primeiro toma somente os 5 ms iniciais, o segundo é formado pelos 10 ms iniciais e assim vamos aumentando sucessivamente de 5 em 5 ms até chegarmos aos 250 ms obtidos no experimento. Formamos então 46 conjuntos com intervalos de tempos diferentes partindo sempre do início  $t = 0$ . Do ajuste da equação (2.48) para cada novo conjunto, obtivemos a difusividade térmica e construímos a curva abaixo figura 4.31.

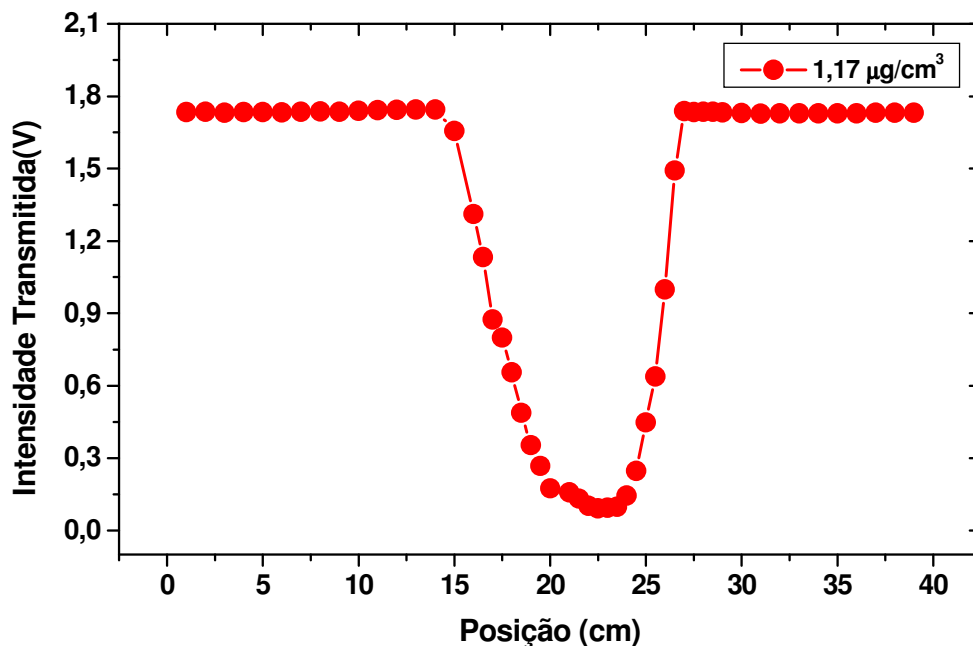


**Figura 4.31** – Difusividade térmica para a amostra com concentração de 1,17  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO em função dos vários conjuntos de pontos de tempo.

É interessante notar que o valor de  $D$  tende a se estabilizar em torno de  $(1,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . É importante notar que o sinal num tempo de aproximadamente 100 ms já tendeu para o valor obtido para  $D$  na figura 4.30. Aquisições feitas levando-se em conta um conjunto de dados para intervalos de tempos inferiores a esse nos levam a um erro, com uma difusividade cada vez menor. Nossa intenção era usar os dados experimentais somente para intervalos de tempos pequenos (a partir do início do aquecimento), onde a amostra ainda não tivesse absorvido muita luz para que o modelo de Shen pudesse ser usado. O interesse com isso era encontrar, portanto, de forma satisfatória o valor de  $D$ . Infelizmente não obtivemos um resultado correto para as amostras estudadas.

#### 4.10 OBSERVAÇÃO DE ABSORÇÃO NÃO LINEAR

Embora este trabalho não seja especificamente sobre medidas de absorção não linear do sistema BC:AO, conseguimos observar esta não-linearidade. Como a montagem experimental, neste caso, tem uma configuração idêntica à da LT de feixe único, foi relativamente fácil obter a curva de intensidade da luz no fotodetector em função da posição da amostra. Na figura 4.32 temos uma curva típica onde é dada a intensidade de transmitida em função da posição da amostra em relação a uma lente.



**Figura 4.32** – Absorção não linear para a amostra com concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO para  $P_{le} \approx 60 \text{ mW}$ .

Analisando a figura 4.32 vemos que a intensidade no fotodetector diminui quando a amostra se aproxima do foco da lente. Isso acontece porque a absorção depende da intensidade da luz que é bem mais intensa no foco da lente ( $z \approx 22,5 \text{ cm}$ ). Esse efeito pode ser estudado em trabalho futuro, pois os materiais que o apresentam têm grandes aplicações em dispositivos ópticos.

## REFERÊNCIAS

- [4.1]. SOFFNER, M.E. **Efeito anômalo nas medidas de lente térmica em vidros com pontos quânticos de CdTe**, Dissertação de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2005.
- [4.2]. SILVA, R. **Estudo das Propriedades Ópticas de Absorção e Fotoluminescência do Ácido Oleico Dopado com Beta-caroteno**, Dissertação de mestrado, DF/UFGA, Belém (PA), 2004.
- [4.3] SHEN, J.; LOWE, R.D.; SNOOK, R.D. **A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry**, *Chemical Physics*, Volume 165, Issues 2-3, Pages 385-396, 15 September 1992.
- [4.4] SOLTANOLKOTABI, M.; NADERI, M. H. **Three dimensional photothermal deflection and thermal lensing in solids: The effect of modulation frequency**, *Japanese journal of applied physics part 1-regular papers short notes & review papers* 43 (2): 611-620 feb 2004.
- [4.5] HARADA, M.; SHIBATA, M.; KITAMORI, T.; et al. **Application of coaxial beam photothermal microscopy to the analysis of a single biological cell in water**, *Analytica Chimica Acta* 299 (3): 343-347, 1995.
- [4.6] MANDELIS A.; ZVER M.M. **Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids**, *Journal of Applied Physics* 57 (9): 4421-4430, 1985.
- [4.7] FERNELIUS, N.C. **Photoacoustic signal variations with chopping frequency for zns laser windows**, *Journal of Applied Physics* 51 (3): 1756-1767, 1980.
- [4.8] ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. **Theory of photoacoustic effect with solids**, *Journal of Applied Physics* 47 (1): 64-69, 1976.
- [4.9] DADARLAT, D.; BICANIC, D.; GIBKES J.; et al. **Study of melting processes in fatty acids and oils mixtures. A comparison of photopyroelectric (PPE) and differential scanning calorimetry (DSC)**, *Chemistry and Physics of Lipids* 82 (1): 15-23, 1996.

[4.10]. 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 (2-3), p.385-396, 1992.

# CAPÍTULO 5

## Conclusões e Perspectivas Futuras

Nessa dissertação, nosso interesse geral foi estudar a teoria de difusão do calor aplicada ao efeito de Lente Térmica, mas principalmente, queríamos implantar a técnica de LT no Laboratório de Física de Matérias da Amazônia da Universidade Federal do Pará, para a mesma se somar ao conjunto de outras técnicas já utilizadas pelo grupo, e auxiliar seus integrantes na investigação das propriedades ópticas e térmicas dos óleos vegetais da Amazônia e outros materiais. Este aspecto tem uma importância muito grande porque extrapola o próprio Laboratório de Física, pois a técnica aqui implantada poderá ser de grande utilidade para diferentes grupos de pesquisas existente nesta região em todas as áreas que hoje usam essa técnica (química, biologia, geofísica, farmácia, engenharia de uma forma geral, etc)

Apesar das amostras por nós utilizadas apresentarem uma grande absorção já para pequenas concentrações de BC:AO, foi possível conhecer e medir vários parâmetros térmicos do sistema que de forma inédita ampliam o conhecimento dessa mistura para um melhor entendimento científico da mesma. Esse conhecimento é muito importante e pode dar subsídios para o entendimento de muitas outras propriedades.

Apesar de algumas dificuldades (obter um bom alinhamento óptico, flutuações do laser, amostras muito absorvedoras), foi possível encontrar uma situação de espessura e concentração onde a difusividade térmica foi praticamente constante e obtivemos um valor de  $(1,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  para a amostra com concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO. Como não encontramos na literatura nenhuma referência sobre a difusividade térmica nesta mistura, ficou difícil de fazermos uma comparação, mas a difusividade térmica do ácido oleico puro é, acordo com a referência [5.1], muito próxima desse valor.

Mostramos também a influência exercida pela frequência de modulação do laser de excitação no sinal de LT, onde vimos que o sinal de LT tende a diminuir à medida que a frequência de modulação aumenta, possuindo uma certa similaridade com outras técnicas fototérmicas que utilizam exatamente esse recurso para medir a difusividade térmica. No entanto, é preciso avançar num modelo teórico analítico para descrever essa diminuição do sinal no caso da LT.

Além disso, pudemos investigar a validade do modelo de LT aberrante para o sistema BC:AO em função do caminho óptico. Encontrar uma relação de linearidade entre a magnitude  $\theta$  e a espessura da amostra, o que é previsto no modelo teórico. Esta simples metodologia nos possibilitou medir o parâmetro  $dn/dT$ , o qual é muito importante para a caracterização térmica de qualquer amostra. Obtivemos um valor de  $dn/dT = (3,491 \pm 0,004) \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para a amostra com concentração de  $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de BC:AO, sendo este valor de bom acordo com o medido através da técnica descrita na seção 3.3 deste trabalho.

E finalmente, fizemos uma análise onde cortamos os pontos experimentais de um banco de dados (intensidade versus tempo) de 5 em 5 ms e mostramos o gráfico do valor de  $D$  correspondente a cada grupo. Vimos que, a partir de um certo tempo, o valor de  $D$  tornou-se praticamente constante e ficou em torno de  $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Esta é uma verificação muito importante, pois ela pode nos dizer a partir de qual momento o ajuste da equação (2.48) poderia torna-se válido (para a situação apresentada no capítulo 4, a partir de 100 ms o valor de  $D$  não sofre mais grandes alterações) não havendo, portanto, a necessidade de se obter sinais de LT somente para frequências baixas de modulação do laser de excitação.

Destaca-se também a importância deste trabalho a nível pessoal, principalmente em dois aspectos. Para poder desenvolvê-lo tive que estudar



bastante toda a teoria da solução da equação da difusão do calor aplicada especificamente ao caso de lente térmica. Também tive que aprender a manipular o software *Maple 9.5* para fazer algumas simulações de algumas das equações que regem o modelo teórico de LT e assim expressar os resultados que apresentados no capítulo 4. Esse aprendizado foi realmente muito importante devido a possível aplicação em outros sistemas semelhantes que possam envolver soluções numéricas de equações diferenciais com uma certa complexidade devido à presença de integrais não triviais. O outro aspecto importante, mas ainda a nível pessoal foi a independência adquirida para a realização do experimento de LT, técnica essa capaz de medir a difusividade térmica de diferentes materiais sólidos e líquidos como enfatizou-se nesta dissertação. Esse conhecimento adquirido, sobretudo a nível experimental, envolveu o manuseio de vários equipamentos (lasers, fotodetectores, osciloscópio digital, software de controle e aquisição de dados, moduladores, etc).

Muitos trabalhos futuros, que foram despertados por este, poderão ser feitos, tais como:

a) Estudar, usando-se a técnica de LT, outros sistemas orgânicos inserindo mais componentes (ácido linoleico, ácido esteárico, ácido linolênico, clorofila, as antocianinas) para tentar reproduzir a formação de um óleo vegetal e assim entender a participação de cada componente nas propriedades térmicas;

b) Desenvolver um modelo teórico para descrever o comportamento do sinal de LT em função da frequência de modulação do laser de excitação;

c) Estudar com a técnica de LT as propriedades do sistema BC:AO em função da temperatura e pressão;

d) Estudar com detalhes o efeito de absorção não linear exibido pelo sistema BC:AO;

e) Fazer um estudo sobre o índice de refração não linear da mistura BC:AO.

## REFERÊNCIAS

- [5.1]. DADARLAT D.; VISSER H.; BICANIC D. **An improved inverse photopyroelectric cell for measurement of thermal effusivity - application to fatty-acids and triglycerides measurement** SCIENCE & TECHNOLOGY 6 (8): 1215-1219, 1995.