



**Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais  
Programa de Pós-Graduação em Física**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Propriedades Ópticas e Térmicas da  
Oleína de Palma**

**Por**

**Edson Carlos de Barros Nunes**

**Belém, PA**

**2008**



---

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

## Propriedades Ópticas e Térmicas da Oleína de Palma

*Por*

*Edson Carlos de Barros Nunes*

*Orientador: Prof.Dr. Petrus Agrippino de Alcantara Junior*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Petrus Agrippino de Alcantara Junior (Presidente)

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Membro Interno)

Prof. Dr. Francisco Erivan (Membro Externo)

Belém, Pará - 2008





*Dedico este trabalho a toda minha  
família e a minha futura esposa  
Fabrícia Marques*



## Agradecimentos

*Agradeço a Deus.*

*Aos Profs. Drs. Sanclayton Moreira e Cláudio Remédios e ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Petrus Alcantara Jr., pela ajuda técnica, paciência e convivência diária.*

*Aos meus amigos Horácio Lisboa, Amauri Paixão, Marcelo Ferreira, Carlos Eduardo, Renato Cunha, Ezequiel Belo, Marcel Luiz, Frederico Bicalho, Rubens Silva, Armando Neto, Daniel Palheta, Aldilene Saraiva, Tarciso, Carlos Alberto, Rudson, Rodrigo Gester Diego, Jeferson Brito, Elaine Palheta e Anderson Viana, em especial aos alunos de licenciatura em Física noturno do ano de 2002 (Alessandre Sampaio, Mateus Gomes, Gregório Junior, Gerson Castro, Marcos Vinícius, Saulo Martins, Rogério Ferreira, Vanderson Medeiros, Jonatas Barros, Jefferson Nascimento, Flávio Daniel, Luciano, Everton Lima e, é claro, Alexandre Pantoja), a todos os amigos do laboratório de Física - Pesquisa, que participaram direta e indiretamente de minha formação acadêmica.*

*Um agradecimento especial aos meus amigos companheiros de laboratório Alex Cabral e João Paulo, cuja ajuda foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos meus grandes amigos Luiz Alexandre, Elton Marinho, Jean Fonseca, David Vilhena, Sr. Manoel, Edson Lobo e Romen Lobo.*

*Aos meus novos amigos professores de Maracanã (Nei, Cláudio, Marcelo, Carlos, Daniele, Carla, Joaquim, Paulo, Ramiro, Edicleia, Edinilde, Guilhermina, Valgina, Dilma, e, é claro ao Kleber, Nazaré, Herminia e Maria Auxiliadora), a todos os amigos vinculados ao colégio Presidente Kennedy, onde fui muito bem acolhido.*

*À CAPES pela bolsa de estudos para realização deste trabalho, concedida pelo período de um (1) ano.*





*No princípio... as trevas cobriam o abismo.*

*Deus disse "Haja luz"*

$$\nabla \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

*E Deus viu que a luz era boa.*

*Gênesis, 1,1.*



## Índice Analítico

<b>RESUMO</b>	<i>i</i>
<b>ABSTRACT</b>	<i>ii</i>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
 <b>CAPÍTULO 1. Descrição dos Materiais Utilizados</b>	
1.1. Oleína de palma .....	4
1.2. Beta caroteno .....	6
Referências Bibliográficas .....	9
 <b>CAPÍTULO 2. Espectroscopia Óptica de Absorção e Emissão</b>	
2.1. Espectroscopia molecular .....	10
2.1.1. Introdução .....	10
2.1.2. Tipos de transições eletrônicas .....	11
2.1.3. Absorção óptica .....	13
2.1.4. O espectro eletromagnético .....	19
2.1.5. Fotoluminescência .....	20
2.2. Preparação dos compostos .....	22
2.3. Medidas de absorvância .....	23
2.3.1. Resultados .....	25
2.3.1.1. Espectros de absorção .....	25
2.3.1.2. Dependência da absorção com a concentração .....	26
2.4. Medidas de luminescência .....	29
2.4.1. Resultados .....	31
2.4.1.1. Espectros de emissão .....	31
2.4.1.2. Dependência da emissão com a concentração .....	32



Conclusões .....	33
Referências Bibliográficas .....	34

### **CAPÍTULO 3. Dependência Térmica do Índice de Refração**

3.1. Dependência térmica do índice de refração .....	36
3.2. Equipamento utilizado .....	37
3.3. Medidas de $n(T)$ .....	39
3.4. Resultados .....	40
Conclusões .....	42
Referências Bibliográficas .....	43

### **CAPÍTULO 4. Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a Oleína de Palma**

4.1. Introdução à espectroscopia fototérmica .....	44
4.2. A técnica de lente térmica .....	46
4.3. Perfil gaussiano de fontes laser .....	47
4.4. Modelo aberrante para estudos de lente térmica .....	48
4.5. Difusão do calor .....	49
4.6. Cálculo da diferença de fase .....	53
4.7. Modelo aberrante para LT de dois feixes .....	54
4.8. Intensidade do laser de prova no detector .....	56
4.9. Curva característica de LT .....	62
4.10. Arranjo e determinação de parâmetros experimentais .....	63
4.11. Resultados .....	68
Conclusões .....	70
Referências Bibliográficas .....	71

<b>CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>74</b>
--------------------------	-----------



## Resumo

Usamos uma metodologia experimental para investigar propriedades ópticas e térmicas da *oleína de palma* (OP), a fração líquida do azeite de palma (*Elaies guineensis*) obtida por fracionamento natural, com propriedades físicas que diferem apreciavelmente do azeite. Em uma primeira abordagem, estudamos os espectros de absorção e emissão monitorando a modificação dos espectros com o aumento da concentração  $\beta$ -caroteno misturado com OP, o que permitiu encontrar o coeficiente de absorção molar do  $\beta$ -caroteno ( $\epsilon = 920,802 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ). Este valor é muito baixo em relação aos conhecidos para o  $\beta$ -caroteno diluído em um solvente puro, como o benzeno ou o n-hexano. Experimentos feitos com  $\beta$ -caroteno diluído em hexano nos permitiram medir  $\epsilon = 117.900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , que representa aproximadamente 18% abaixo dos valores reportados na literatura. Em uma segunda abordagem, os espectros de absorção foram usados para medir o coeficiente de absorção da OP,  $A = 0,028 \text{ cm}^{-1}$  em 532 nm, o comprimento de onda de um laser usado como fonte de excitação no estudo das propriedades térmicas da OP usando a técnica de lente térmica. Neste sentido foi medido também o coeficiente térmico do índice de refração da OP,  $dn/dT = -3,821 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Estes resultados, associados ao modelo aberrante para estudos de espectroscopia de lente térmica, levaram à medição do coeficiente de difusão,  $D = 2,19 \pm 0,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , e da condutividade térmica,  $k = 5,96 \pm 0,08 \text{ W}/\text{m}^\circ\text{C}$ . Embora as medidas das propriedades térmicas da OP não sejam ainda conhecidas na literatura, observa-se que elas têm as mesmas ordens de grandeza daquelas já conhecidas para outros óleos vegetais que foram relatadas na literatura.





## Abstract

We used an experimental methodology to investigate optical and thermal properties of *palm olein* (PO), the liquid fraction of the palm oil (*Elaies guineensis*) obtained by natural fractionation with physical properties very different of the oil. In a first approach, we study both the absorption and emission spectra monitoring the modifications in the spectral curves caused by the increase of the concentration of  $\beta$ -carotene diluted into PO. This procedure allowed to find the molar absorption coefficient of the  $\beta$ -carotene ( $\varepsilon = 920,802 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). This value is very small compared with  $\beta$ -carotene diluted in pure solvent like benzene or n-hexane. Measurements of the absorption spectra of  $\beta$ -carotene in pure hexane allow us to measure  $\varepsilon = 117.900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , only 18% below of that reported in the literature. In a second approach, the absorption spectra were used to measure the absorption coefficient of the PO,  $A = 0,028 \text{ cm}^{-1}$  at 532 nm, the wavelength of a laser used as excitation source to investigate thermal properties of the PO by thermal lens spectroscopy. In this sense, was measured too the thermal coefficient of the refractive index of the PO,  $dn/dT = -3,821 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , using an Abbé's refractometer coupled to a thermal bath with controlled temperature. These results associated with the aberrant model for thermal lens spectroscopy studies, allowed to measure the thermal diffusion coefficient,  $D = 2,19 \pm 0,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , and the thermal conductivity,  $k = 5,96 \pm 0,08 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , from the palm olein. Although the thermal properties measured for the PO not been knowledge in the literature yet, one observes that they has the same order of magnitude of the similar thermal properties measured in other vegetable oils reported in the literature.



## Introdução

Graças às diversas possibilidades de aplicações de óleos e gorduras vegetais, nos ramos tecnológico e industrial, nos últimos anos vem-se desenvolvendo pesquisas de reconhecimento científico relativas às propriedades físicas de alguns óleos vegetais, notadamente extraídos da flora amazônica como, por exemplo, o óleo de palma (*Elaeis guineensis*), extraído do fruto da palmeira conhecida popularmente como dendezeiro.

Em 1996, Morais [1] realizou um amplo estudo experimental sobre propriedades físicas de diversos óleos vegetais da Amazônia em sua forma natural (óleo bruto). As medidas realizadas foram de índice de refração, coeficiente óptico de extinção e 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 não permitia identificar a causalidade das respostas desses materiais às excitações ópticas e elétricas aplicadas.

Historicamente a palma oleaginosa tem sido uma importante fonte alimentícia para o gênero humano desde a época dos faraós egípcios, há quase 5000 anos. A mesma chegou ao Egito vindo da África Ocidental e atravessou os oceanos, sendo introduzida no Brasil provavelmente pelos escravos no século XVI. Apenas no começo do século XX é que a palma oleaginosa chega à Malásia como uma planta ornamental sendo plantada comercialmente pela primeira vez em 1917, dando origem à indústria de óleo de palma. Plantada em larga escala, surge assim, como o óleo mais produtivo no mundo inteiro. Pelo fato da planta ser altamente adaptável ao clima quente e úmido e, sua longa produção, é proveniente da duração de vida entre 20 e 30 anos, produzindo cachos de frutos maduros durante o ano inteiro, seu cultivo se tornou perene tanto na Malásia e na Indonésia quanto em outros países com características climáticas favoráveis ao plantio [2].

No Estado do Pará a cultura do dendezeiro surgiu nos anos 50, a partir de um programa de pesquisa implementado pela EMBRAPA. As primeiras plantações satélites foram iniciadas em 1975, no município de Santa Isabel (nordeste paraense), com um plantio de 355 hectares distribuídos por 25 propriedades agrícolas que estavam associadas à Cooperativa Agrícola Mista Paraense (COOPARAENSE). Participaram deste programa a Secretaria Executiva de Agricultura (SAGRI), a SUDAM, o Banco do Brasil e o Banco Nacional de Crédito Cooperativo. O Brasil ainda tem uma produção de dendê incipiente a nível mundial, sendo liderado pelo Pará, que é responsável por aproximadamente 75% da oferta nacional [2].

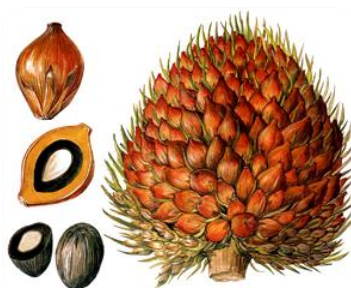
O óleo de palma é rico em triglicerídeos saturados e mono-insaturados, representados, predominantemente, pelos ácidos palmítico e oléico em sua composição química. Além de seu



uso como alimento, na forma do azeite de dendê, o óleo de palma ocupa lugar de destaque na pauta das exportações do Estado do Pará devido a seu potencial de aplicações na indústria de cosméticos, na fabricação e na transformação de azeite de dendê em combustível “limpo”, que pode ser utilizado em motores a diesel (biodiesel) com o rendimento de motores convencionais, com vantagens de baixo custo e alto impacto na preservação ambiental [3]. O biodiesel é uma denominação genérica para os combustíveis e aditivos derivados de fontes renováveis, como dendê, babaçu, mamona, entre outras.

Em nível mundial, os países com maior produção do óleo de palma são a Malásia e a Indonésia, sendo o primeiro responsável por quase 54% da produção mundial, exportando mais de 90% de sua produção na forma de produtos industrializados. Na América Latina o maior produtor é a Colômbia, seguida pelo Equador e pelo Brasil. A produção brasileira gira em torno de 115 mil toneladas/ano, representando apenas 1% da produção da Malásia. No cenário mundial o Brasil ocupa o décimo terceiro lugar entre os países produtores de óleo de palma, mesmo o país possuindo grandes áreas geográficas com condições climáticas favoráveis ao cultivo do dendezeiro [4].

Apesar desse valor comercial, muito esforço precisa ser feito para aumentar a produção nacional de óleo de palma, a fim de competir com a Malásia. Este esforço se inicia por inovações em tecnologia para melhorar, desde o manejo agrícola, até a certificação do produto final para o mercado. Tal controle passa por uma série de processos que envolvem o uso simultâneo de métodos e químicos.



**Figura 1:** Fruto da palma (dendê), do qual é extraído o óleo e a oleína de palma.

Neste trabalho apresentamos um conjunto de medidas ópticas, tais como absorvância, luminescência, índice de refração e seu coeficiente de temperatura ( $dn/dT$ ) com o objetivo de medir a difusividade e condutividade térmicas da oleína de palma, um dos óleos derivados do fruto de palma. O conhecimento dessas propriedades em óleos vegetais é importante tanto do ponto de vista da ciência básica, para estudo de mudanças estruturais, ligações químicas e composição dos materiais, como para a classificação do produto na área comercial [5].



Sabemos que os métodos ópticos e térmicos de caracterização de materiais, nos proporcionam vantagens, em relação a outros métodos como químicos ou até mesmo mecânicos, porque os mesmos são não invasivos, relativamente rápidos e confiáveis.

No primeiro capítulo apresentamos os materiais utilizados em nossas pesquisas, fazendo comentários e mostrando algumas de suas características peculiares e aplicações cotidianas.

No segundo capítulo abordamos os aspectos teóricos que envolvem a espectroscopia óptica de absorção e emissão, bem como os métodos experimentais utilizados na obtenção de espectros e de características ópticas desejadas como o coeficiente de absorção molar.

O terceiro capítulo gira em torno das medidas que envolvem a dependência do índice de refração da oleína com a temperatura. Apresentaremos o equipamento utilizado e, por fim, os resultados, de onde obtivemos a taxa de variação do índice de refração da oleína de palma, resultado esse de suma importância para o desenvolvimento do quarto capítulo.

O quarto e último capítulo têm um enfoque voltado para espectroscopia de lente térmica aplicada a oleína de palma, onde apresentaremos o modelo teórico aberrante, que serve de base para a realização de nossos experimentos; mostraremos os equipamentos e técnicas experimentais utilizados para determinar parâmetros ópticos e térmicos como à cintura de feixes laser, condutividade e difusividade térmica, parâmetros estes, de grande importância para caracterização e futuras pesquisas.



## Capítulo 1

# Descrição dos Materiais Utilizados

*“What is understood, need not be discussed”.*

*Loren Adams*

Os materiais que foram estudados e analisados foram a oleína de palma e um produto comercial de cápsulas de  $\beta$ -caroteno da marca Sundown com 25.000 IU<sup>1</sup> (International Unit), adquirido no mercado local.

A oleína foi cedida pela agroindústria Agropalma e utilizada sem qualquer modificação. Material este, que também foi submetido a medidas que nos possibilitam determinar algumas de suas propriedades térmicas como sua difusividade térmica e a taxa de variação do índice de refração com a temperatura.

### 1.1. Oleína de Palma

Um óleo vegetal é uma mistura muito complexa de acilgliceróis, com alta viscosidade e insolúvel em água. Eles podem ser extraídos de sementes, cascas, frutos, etc. e podem ser utilizados nas indústrias de: alimentos, combustíveis, cosméticos, fármacos, entre várias outras utilizações.

A oleína de é um produto obtido por fracionamento natural do óleo de palma refinado, que apesar de sua origem, possui propriedades físicas que a diferem apreciavelmente do azeite refinado. O fracionamento natural consiste em operações de resfriamento e filtração sem uso de aditivos químicos.

---

<sup>1</sup> Unidade de medida para as vitaminas A, D e E, definida pela United States Pharmacopeia, e baseado em medidas de atividade biológica.



À temperatura ambiente a oleína apresenta-se na fase líquida, podendo apresentar precipitação de triglicerídeos de maior ponto de fusão caso seja armazenado em ambientes frios. A oleína de palma tem a capacidade de se misturar facilmente a qualquer outro azeite de uma oleaginosa [6].

A oleína de palma é composta quimicamente por carotenóides (destacando-se o  $\beta$ -caroteno, precursor da vitamina A), tocoferóis (destacando-se o  $\alpha$ -tocoferol, que é uma fonte de vitamina E), ácidos graxos saturados (44%) e insaturados (56%) de cadeias longas, enquanto que o óleo de palma tem uma composição de ácidos graxos aproximadamente 51% insaturados e 49% saturado.

A Tabela 1.1 apresenta algumas características físico-químicas da oleína de palma [7].

Tabela 1.1: Características físico-químicas da Oleína de palma

Acidez ( % Palmítico)	$\leq 0,05$
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	$\leq 1,0$
Ponto de Fusão (°C)	$14 \pm 2$
Índice de Refração a 25°C	<b>1,465</b>
Índice de Iodo (Wijjs)	$\geq 60$
Fósforo (ppm)	$\leq 3$
Sabor / Odor	<b>Neutro</b>

A seguir, na Tabela 1.2, são mostrados os percentuais em ácidos graxos da oleína de palma, obtidos por cromatografia realizada no Laboratório de Química da Universidade Federal do Pará.

Tabela 1.2: Composição (%) em Ácidos Graxos da Oleína

Ácido Láurico	(C 12:0)	<b><math>0,4 \pm 0,2</math></b>
Ácido Mirístico	(C 14:0)	<b><math>1 \pm 0,7</math></b>
Ácido Palmítico	(C 16:0)	<b><math>35 \pm 5</math></b>
Ácido Palmitoleico	(C 16:1)	<b><math>0,4 \pm 0,3</math></b>
Ácido Esteárico	(C 18:0)	<b><math>3 \pm 2</math></b>
Ácido Oleico	(C 18:1)	<b><math>48,5 \pm 3</math></b>
Ácido Linoleico	(C 18:2)	<b><math>11 \pm 2</math></b>
Ácido Linolenico	(C 18:3)	<b><math>0,4 \pm 0,2</math></b>
Ácido Araquídico	(C 20:0)	<b><math>0,3 \pm 0,2</math></b>



A composição química da oleína de palma provê para nossa exigência diária de ácidos graxos essencial na forma de 11% de conteúdo de ácido linoléico. Considerando um óleo comestível dietético de origem vegetal esta essencialmente livre de colesterol. Por seu baixo teor de ácido linolênico este produto possui elevada resistência à oxidação. Sua composição natural de ácido graxo também requer uma mínima modificação química para uso em uma grande variedade de formulação alimentícia. Isto é vantajoso em relação a todos os outros óleos comestíveis líquidos, pois estes requerem hidrogenação, resultando na formação de ácidos graxos trans, que pode danificar a saúde humana [7].

## 1.2. Beta Caroteno

Os carotenóides encontram-se entre as mais abundantes e importantes espécies de pigmentos existentes na natureza, dada à diversidade e relevância das funções que assumem. Compreendem uma família de compostos naturais, dos quais mais de 600 variantes estruturais estão reportados e caracterizados a partir de microorganismos, algas, fungos e plantas superiores [8]. Os carotenóides são os principais responsáveis pela coloração amarelo/vermelho na maioria dos óleos vegetais. Dos diversos carotenóides identificados, o mais importante é o  $\beta$ -caroteno, precursor da vitamina A [9,10]. A vitamina A pré-formada é encontrada apenas em alimentos de origem animal enquanto que a fonte de pró-vitamina A (precursores da vitamina A) se encontra nos vegetais.

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 contém 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.

O caroteno se transforma no fígado em vitamina A e a absorção dessa vitamina ocorre no intestino delgado. A presença de vitamina A na corrente sanguínea atinge seu máximo de 4 a 5 horas após ser ingerida, sendo então gradativamente armazenada, fazendo com que sua concentração no sangue diminua. O mesmo fenômeno ocorre para o caroteno, só que o tempo de pico leva, neste caso, 7 a 8 horas. As vitaminas A são armazenadas principalmente no fígado (90%), sendo o restante armazenado nos depósitos de gordura, pulmões e rins [11].

Também podemos definir os carotenóides como qualquer substância química de um grupo de substâncias tetraterpênicas relacionadas ao caroteno, que são pigmentos amplamente

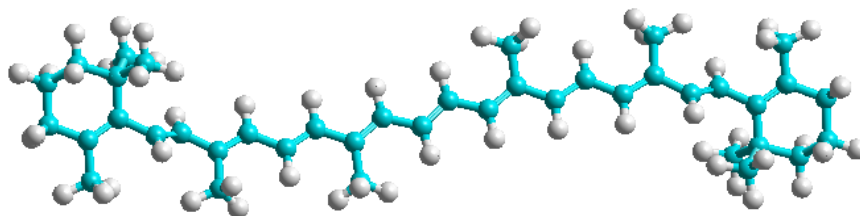


difundidos na natureza. Caracterizam-se por apresentar moléculas oxidáveis. A sua estrutura química geral é caracterizada pela existência de uma cadeia de 40 átomos de carbono, que inclui uma cadeia principal de 9 ligações duplas conjugadas, flanqueadas por estruturas anelares ou quase anelares de 6 carbonos em cada extremidade. Esta estrutura química é responsável pela sua coloração característica, dado que as ligações duplas absorvem parte do espectro luminoso que nelas incide [12].

É possível estabelecer uma relação entre o número de duplas ligações e a captação de comprimentos de ondas, sendo que, quanto maior for o número de duplas ligações, mais largos são os comprimentos de ondas captados [13]. 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.

Atualmente, como um dos compostos carotenóides mais bem estudados da última década, o Beta-caroteno adquiriu um papel relevante no contexto nutricional e medicinal. É uma das formas de se obter indiretamente a vitamina A, que em nosso organismo, auxilia, por exemplo, na formação de melanina, pigmento que atua na proteção da pele contra os raios ultravioletas.

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 singleto, 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 singleto tem a capacidade de iniciar inúmeras reações em cadeia, as quais produzem os chamados radicais livres.



**Figura 1.1:** Fórmula estrutural do  $\beta$ -caroteno, contendo 40 carbonos, 56 hidrogênios, 11 ligações duplas e 2 ciclos-alcênicos nas extremidades.





Este carotenóide, que confere a muitos frutos e vegetais a sua pigmentação amarelada devido a uma cadeia extensamente conjugada de elétrons  $\pi$ , de fato, trata-se de uma molécula constituída por uma longa cadeia de 11 ligações duplas alternadas (Fig. 1.1).

O  $\beta$ -caroteno sintetizado em laboratório consiste apenas na forma isomérica trans- $\beta$ -caroteno. Por outro lado, nas preparações de  $\beta$ -caroteno de origem natural (extraídos de microalgas) co-existem dois isômeros: o trans-(linear) e cis- $\beta$ -caroteno em proporções iguais.



## Referências Bibliográficas

- [1] MORAES, A. V. Dissertação de Mestrado, DF / UFPA, Belém (PA), 1996.
- [2] SILVA, M. A.; CABRAL, E.; GONZALO E. *Biodiversidade da Amazônia: Usos e Potencialidades dos mais Importantes Produtos Naturais do Pará*. Belém: NUMA/UFPA, 2003.
- [3] *Ciência Hoje*, 34 (202), 49, Março 2004.
- [4] *Potencialidades Regionais - Estudos de Viabilidade* – Vol. 5: Dendê. Coord. V. Melo Parente (Economista), Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, SUFRAMA, 2003.
- [5] CORDEIRO, C. M. B.; SOUZA D. R.; CESCATO, L., *Rev. Fís. Apl. e Instrumentação* 14, 72 (1999).
- [6] *TECNOLOGÍA USOS Y APLICACIONES: El aceite de palma y sus aplicaciones*.
- [7] Agropalma, 2006, disponível em <[www.agropalma.com.br/default.aspx](http://www.agropalma.com.br/default.aspx)> acesso junho 2007.
- [8] FONTANA, J. D.; MENDES, S. V.; PERSIKE, D. S.; PERACETTA, L. F.; PASSOS, M. *Carotenóides Cores Atraentes e Ação Biológica*, 11º Prêmio Paranaense em C&T, 1997.
- [9] SILVA, C. R. *Cosmetics & Toiletries* 14(1) (2002) 42
- [10] WEERD, F. L.; VAN STOKKUM, I. H. M.; VAN GRONDELLE, R. *Chem. Phys. Letters* 354 (2002)38
- [11] MACEDO, E. R. A. Faculdade Juscelino Kubitschek, Taguatinga, DF, 2001, material didático. Disponível em: <http://www.ediene.cjb.net>
- [12] HENRIQUES, N. M.; NAVALHO J. C; VARELA, J. C.; CANCELA, M. L. *Dunaliella: Uma fonte natural de beta-caroteno com potencialidades de aproveitamento biotecnológico*, *Boletim de Biotecnologia*, n. 61., p.13-15. dez.,1998
- [13] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004.



## Capítulo 2

# Espectroscopia óptica de absorção e emissão

*“O único modo de evitar os erros é adquirindo experiência; mas a única maneira de adquirir experiência é cometendo erros”.*

*A. Einstein*

## 2.1. Espectroscopia Molecular

### 2.1.1. Introdução

Todos os espectros se devem às transições entre estados de energia. A espectroscopia molecular fornece o valor da variação da energia interna quando uma molécula absorve, emite ou espalha a radiação eletromagnética em quantidades discretas ou quantizadas. No caso da espectroscopia vibracional energia de uma molécula se deve aos diferentes movimentos em seu interior.

A energia total de uma molécula pode ser dividida em três partes: a eletrônica, associada à excitação dos elétrons; a vibratória, associada às oscilações dos átomos; e a rotacional, associada à rotação da molécula em torno de um eixo passando pelo seu centro de massa. As energias associadas às excitações eletrônicas de uma molécula são da ordem de 1 eV, e as energias de vibração e rotação são de 100 a 1000 vezes menores [1].



Quando um elétron absorve energia e vai do estado eletrônico fundamental ( $E_1$ ) para o estado excitado ( $E_2$ ), ele passa de um nível vibracional e rotacional no estado eletrônico fundamental para um outro nível vibracional e rotacional no estado eletrônico excitado. Todos estes níveis de energia são geralmente descritos por um diagrama de níveis de energia. As transições são descritas pela teoria quântica (princípio de Franck-Condon).

Em geral os espectros moleculares têm três contribuições fundamentais devidas à configuração eletrônica das moléculas, às vibrações e rotações dos centros de cargas positivas em torno de eixos ou centros de simetria [3].

Espectros rotacionais são transições entre os níveis rotacionais de um dado nível vibracional em um estado eletrônico particular. Estes espectros estão na região de microondas ou no infravermelho distante. Eles consistem tipicamente de um grande número de linhas espectrais aproximadamente equidistantes. Os espectros rotacionais também podem ser observados por meio de espectroscopia Raman.

Espectros rotacionais-vibracionais consistem de transições dos níveis rotacionais de um dado estado vibracional para os níveis rotacionais de outro estado vibracional no mesmo termo eletrônico. O estado de excitação eletrônica, assim, permanece inalterado. Estes espectros se encontram na região do infravermelho. Eles consistem de um número de "bandas" que são grupos de linhas estreitamente espaçadas, denominadas de linhas de banda. Eles podem ser observados com espectroscopia Raman, assim como espectroscopia infravermelha.

Espectros eletrônicos consistem de transições entre os níveis rotacionais dos vários níveis vibracionais de um estado eletrônico e os níveis rotacionais e vibracionais de um outro estado eletrônico. Isto é chamado de sistemas de bandas. Ele contém todas as bandas vibracionais da transição eletrônica em observação, cada uma das quais com sua estrutura rotacional.

## 2.1.2. Tipos de Transições Eletrônicas

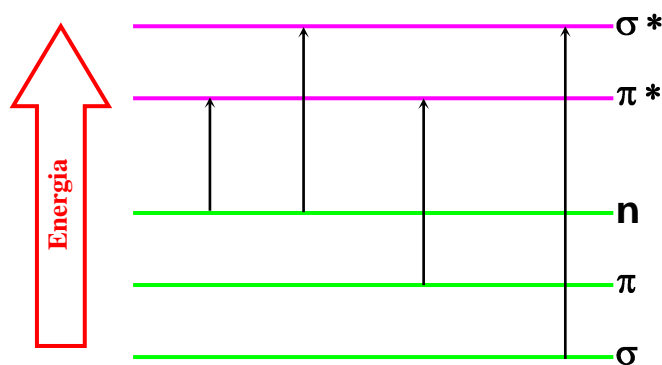
A mudança entre níveis de energia é chamada de transição. Uma transição entre níveis eletrônicos representa a energia requerida para promover um elétron situado em orbitais moleculares do estado fundamental para orbitais moleculares de mais alta energia. A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e, à temperatura ambiente ou próxima dela, as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Assim, a absorção do fóton irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de maior energia, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico.



As diferenças de energia entre os diferentes estados eletrônicos são da ordem de  $10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a transições nas regiões do visível e do ultravioleta. A absorção de luz devido às transições de elétrons entre diferentes orbitais moleculares, quando corresponde a energias da região do visível, é responsável pela cor que determinadas substâncias apresentam [4].

Os orbitais moleculares encontrados no estado fundamental são do tipo  $\sigma$  (sigma) – constituem as ligações simples,  $\pi$  (pi) – são encontrados nas ligações múltiplas, e ainda não-ligantes ( $n$ ) ocupado pelos pares livres dos heteroátomos. Enquanto que no estado excitado das moléculas os orbitais são antiligantes do tipo  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  que representam o estado excitado de  $\sigma$  e  $\pi$ , respectivamente. Como os elétrons  $n$  não formam ligações, não há orbitais antiligantes associados a eles [10].

As transições eletrônicas envolvidas nas regiões do ultravioleta e do visível são dos seguintes tipos:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A figura 2.1 representa o ordenamento dos orbitais em termos de energia relativas, com as possíveis transições.



**Figura 2.1:** Esquema de energia de excitação eletrônica.

A energia necessária para a transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é muito alta; portanto, compostos nos quais todos os elétrons da camada de valência estão envolvidos na formação de ligações simples ( $\sigma$ ), como os hidrocarbonetos saturados, não mostram absorção na região ultravioleta (200 a 400 nm), por exemplo, o n-hexano apresenta um máximo de absorção ( $\lambda_{máx}$ ) em torno de 135 nm e o ciclopropano, que mostra  $\lambda_{máx}$  em torno de 190 nm.

Compostos que contêm elétrons não ligantes em átomos de oxigênio, enxofre ou halogênios podem mostrar absorções devidas a transições  $n \rightarrow \sigma^*$ . Estas transições envolvem menor energia do que transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , em conseqüência, moléculas contendo elétrons não ligantes geralmente mostram absorção na região do ultravioleta comum (150 a 250 nm).



As transições eletrônicas que envolvem a menor quantidade de energia são as do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que podem ser observadas numa região do espectro que vai do ultravioleta ao infravermelho próximo.

### 2.1.3. Absorção Óptica

Devido à estrutura interna da matéria, um dos processos de interação desta com a radiação eletromagnética é a absorção, onde parte da energia radiante incidindo em um material é transferida para excitar moléculas<sup>2</sup> de estados de menor energia para estados de energia mais alta.

Quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado (sua direção de propagação muda) ou pode ser absorvido (sua energia é transferida para a molécula). A probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular a molécula encontrada. Se a energia eletromagnética é absorvida, a molécula é dita estar excitada ou em um estado excitado. Uma molécula ou parte de uma molécula que pode ser excitada pela absorção de luz é chamada de cromóforo [5].

Esta energia de excitação é usualmente convertida em calor (energia cinética) pela colisão de moléculas excitadas com outras moléculas (por exemplo: uma molécula do solvente). Em algumas moléculas esta energia é re-emitida como fluorescência (o que veremos na seção 2.1.5). Em ambos os casos, a intensidade da luz transmitida por um conjunto de cromóforos é menor que a intensidade da luz incidente.

A absorção estimulada ou simplesmente absorção da energia é possível somente se a quantidade absorvida corresponde à diferença entre níveis de energia. Isto pode ser expresso pela expressão que correlaciona o comprimento de onda da luz com o nível de energia da molécula antes da absorção ( $E_1$ ) é o nível de energia alcançado após a absorção ( $E_2$ ), através da equação de Planck.

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Nesta equação  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\sim 3,0 \times 10^8$  m/s) e  $\lambda$ , o comprimento de onda.

<sup>2</sup> Átomos também absorvem radiação, mas devido à peculiaridade do nosso trabalho, nesta dissertação nos referiremos apenas a moléculas.



A situação acima descrita corresponde a um processo de absorção de radiação, contudo ela é válida para casos em que se observa emissão ou espalhamento de radiação, como no caso da espectroscopia Raman.

Os níveis de energia de uma molécula isolada são essencialmente precisos, porém, há alguma incerteza associada aos níveis, o que faz com que qualquer transição molecular esteja associada, naturalmente, a certa largura de linha, pois, os espectros são formados por linhas mais ou menos difusas e não por linhas infinitamente nítidas.

É comum, entre autores, descrever os espectros de linhas como formados por linhas nítidas, estreitas ou largas ou mesmo de bandas. Contudo, ao se estudar uma banda deve-se aceitar que ela representa o contorno completo que surge quando ocorre mais de uma transição, e que a variação individual de energia permanece não resolvida, ou só parcialmente resolvida.

Três fatores contribuem para a largura de uma linha em uma transição:

- i. O tempo de permanência em um dado estado de energia;
- ii. O alargamento de colisão
- iii. O efeito Doppler.

Pelo princípio da incerteza de Heisenberg, se uma molécula permanece isolada por um tempo ( $\Delta t$ ) em um dado estado de energia, a energia deste estado terá uma incerteza na energia ( $\Delta E$ ) ou na frequência ( $\Delta \nu$ ), dada por:

$$\Delta E \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad (2.2)$$

$$\Delta t \Delta \nu \approx \frac{1}{2\pi} \quad (2.3)$$

Conclui-se então que quanto mais tempo uma molécula permanecer em um dado nível de energia, menor será a variação de frequência e mais precisamente sua energia será definida. Para sistemas moleculares no estado fundamental, a energia é mais precisamente definida do que em estados excitados, já que pela lei da distribuição da energia de Boltzmann, o número de moléculas no estado fundamental é muito maior do que em estados excitados.

Outro fator de alargamento de linhas espectrais é o denominado alargamento de colisão. Moléculas no estado gasoso ou líquido colidem continuamente, mesmo em temperaturas próximas do zero absoluto. Estas colisões perturbam as energias dos elétrons mais externos, como também as energias associadas às vibrações e rotações moleculares. Estas colisões



perturbam as energias dos níveis e, em consequência, os espectros correspondentes apresentam bandas mais largas.

As colisões na fase líquida são mais severas do que na gasosa, à temperatura ambiente, e por isso as linhas dos espectros, na fase líquida, são mais largas. No estado sólido, o movimento caótico é quase inexistente, assim as linhas espectrais tendem a ser mais nítidas. Já os espectros de sólidos policristalinos ou pulverizados exibem características de alargamento de linhas ou efeito de falhas não resolvidas no estado sólido.

Um deslocamento de frequência devido ao efeito Doppler também pode ser observado nas fases líquida e gasosa. O alargamento pode ocorrer devido às diferentes velocidades da radiação absorvida e emitida em relação ao detector. Sendo o movimento molecular caótico, podem ocorrer deslocamentos positivos e negativos de frequência nos espectros.

Tendo em vista que os três tipos de efeitos podem estar presentes, no processo, o alargamento da linha espectral pode ser considerado como a soma dos mesmos.

A intensidade de uma linha espectral depende da probabilidade de transição e do número de moléculas no estado inicial da transição. O cálculo detalhado da probabilidade absoluta de transição exige conhecer os valores numéricos das equações de onda quânticas dos dois estados de energia envolvidos. Contudo, é mais fácil decidir se a probabilidade de transição é zero ou diferente de zero, isto é, deduzir regras de seleção através do tratamento matemático inserido na teoria. Por exemplo, se a absorção da radiação eletromagnética for capaz de produzir variação da energia vibracional, a interação só será possível se houver mudanças do momento dipolo elétrico ou de polarizabilidade durante a vibração. Experimentalmente, verifica-se que as transições não ocorrem entre todos os possíveis níveis de energia. Existem regras de seleção que limitam o número de transições. Tais regras podem, ocasionalmente, falhar, mas se uma transição embora proibida pela regra ocorrer, o fará com intensidade, quase sempre, muito pequena. A justificativa teórica para o emprego destas regras é dada pela mecânica quântica. Para deduzir as equações correspondentes às regras de seleção, necessita-se introduzir restrições. Por exemplo, quando a equação de onda é formulada para a absorção ou emissão da energia vibracional de uma molécula diatômica, para que a integral seja diferente de zero, considerando um oscilador harmônico, exige-se que  $\Delta v = \pm 1$  onde  $v$  é o número quântico vibracional, ou seja, só são possíveis transições entre níveis adjacentes. As transições que não obedecem às regras de seleção apresentam intensidade igual a zero e são denominadas de proibidas ou de inativas. Deve-se assinalar que, embora uma transição seja teoricamente permitida, isto não implica, necessariamente, que ela seja experimentalmente detectada. Embora sendo permitida a transição, sua intensidade ainda depende do número de moléculas envolvidas no estado inicial do processo. Seja  $n_i$  o número de moléculas no estado de maior energia e  $n_j$  o número de





moléculas, naquele de menor energia. Considerando um sistema em equilíbrio térmico, a lei de Boltzmann da distribuição de energia relaciona-os de acordo com a equação [10]:

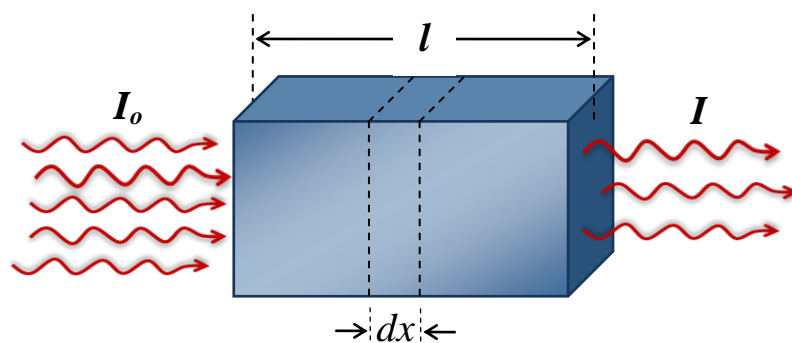
$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j e^{-\Delta E/k_B T}} \quad (2.4)$$

Onde  $\Delta E$  é a variação de energia entre os dois estados,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $g$  é a degenerescência ou o peso estatístico dos estados e  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  (constante de Boltzmann). Observe que, se  $T$  é a temperatura ambiente, o número de moléculas em um estado excitado pode ser desprezado. Assim, nos espectros à temperatura ambiente, somente aquelas transições a partir do estado fundamental são observadas, embora existam linhas que se originam a partir de estados excitados. Esta breve discussão teórica sobre as linhas espectrais permitiu, para uma espécie química, estabelecer duas propriedades importantes.

- i) Suas posições no espectro, isto é, as frequências em que elas se manifestam são informações qualitativas, que permitem identificar a espécie química;
- ii) Suas intensidades, que são informações quantitativas, permitem determinar a concentração da espécie química.

Tecnicamente o método de absorção ótica é importante porque pode revelar informações sobre a composição de materiais; é um teste experimental de primeira abordagem feito com um material desconhecido. Este método caracteriza em que região do espectro o material e seus componentes absorvem a radiação e com que intensidade isto acontece. A espectroscopia de absorção compara a intensidade de um feixe de radiação transmitido através de uma amostra, com a intensidade do feixe de radiação incidente; os espectros são descritos em termos da intensidade de radiação absorvida em função dos comprimentos de onda da radiação. O espectro de absorção é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a quantidade de radiação absorvida em um espectrofotômetro.

Considere certa radiação eletromagnética que incide em um meio material, uma parcela desta é refletida, outra é refratada e outra é absorvida pelas moléculas do material. A energia absorvida excita o material de maneira que elétrons ou íons passam para níveis de maior energia [6]. A figura 2.2 representa a situação descrita acima.



**Figura 2.2:** Interação de radiação com a matéria. Atenuação radioativa

Onde  $I_0$  e  $I$  representam respectivamente a intensidade da radiação incidente e transmitida pelo material em questão,  $l$  é a extensão espacial do material percorrida pela radiação eletromagnética.

Considerando um elemento de comprimento  $dx$  que contém  $n$  moléculas absorvedoras de radiação. A intensidade radioativa absorvida por unidade de comprimento é proporcional à intensidade de luz incidente  $I$ , ao número de moléculas absorvedoras de radiação  $n$  e a efetiva secção transversal de absorção ( $\sigma$ ) [7], que tem dimensão de  $[L]^2$ , geralmente é medido em centímetros quadrados ( $cm^2$ ).

$$\frac{dI}{dx} = -I\sigma n \quad (2.5)$$

cuja solução analítica é:

$$I = I_0 e^{-\sigma n l} \quad (2.6)$$

Observa-se que a intensidade da radiação diminui exponencialmente à medida que a ela se propaga no interior do meio material. Esta expressão é conhecida como lei de Beer.

Se o material for heterogêneo o produto exponencial  $\sigma n l$ , dá lugar a uma integração ao longo do caminho óptico [8] e a equação será escrita como:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_0^l n\sigma(x) dx\right) \quad (2.7)$$



A magnitude desta integral é denominada “comprimento óptico do material” e a grandeza  $\sigma n$  é o coeficiente de atenuação. Essa grandeza é típica do meio estudado e serve como parâmetro caracterizador de composição química de cada material.

Geralmente a equação de Beer-Lambert é expressa pela forma alternativa [7]:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cl \quad (2.8)$$

Onde  $A$  é denominada densidade óptica ou coeficiente de absorção do material,  $c$  é a concentração e  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção molar do material que representa quanto uma amostra, em particular, absorve luz de um determinado comprimento de onda. Essa grandeza geralmente é calculada em experimentos de espectroscopia eletrônica.

Usando-se a definição acima, podemos perceber que, se  $I = I_0$ , então,  $A = 0$ , contudo, quando  $I = 0,01I_0 = 10^{-2}I_0 = I_0/10^2$  (a luz emergente é apenas 1 centésimo da que entra) a absorbância é  $A = 2$ . Dizer que um material tem absorbância 2 é o mesmo que dizer que ele deixa passar apenas um centésimo da luz que incidiu sobre ele. A absorbância é também, algumas vezes, denominada de densidade óptica do meio [9].

Torna-se claro que quanto maior for à intensidade da luz absorvida, menor é a intensidade  $I_0$  da luz transmitida e maior é a absorbância  $A$ . Como já vimos anteriormente na lei de Beer, a intensidade da luz absorvida por espécies moleculares em amostras é naturalmente maior, quando maior for o número dessas moléculas no trajeto da luz.

É importante ressaltar que a lei de Beer só válida para situações de baixa concentração de pontos absorvedores de radiação.

Comparando as equações (2.6) e (2.8), obtemos a relação entre o coeficiente de extinção e a secção transversal de absorção [7]:

$$\sigma \cong 2,303 \frac{\varepsilon c}{n} \quad (2.9)$$

Como  $n = Nc/10^3$ , com  $N \approx 6,02 \times 10^{23}$  (número de Avogrado), a equação anterior reduz-se a:

$$\sigma \cong 3,82 \times 10^{-21} \varepsilon \quad (2.10)$$



## 2.1.4. O Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético é um contínuo de energia radiante, que para efeito de simplificação é dividido em várias regiões as quais são associadas aos diferentes tipos de energia molecular. A figura 2.3 resume estas informações.

Embora as fronteiras apresentadas não sejam precisas, uma radiação, cuja frequência corresponda a uma região em particular possui a ordem de grandeza apropriada para realizar o processo molecular indicado. A frequência exata necessária para uma dada variação de energia é selecionada pelas moléculas da fonte de energia contínua disponível e, é muito raro, uma única frequência ser observada. Em geral, o grande número de frequências envolvidas, no processo de interação radiação e matéria é que permite obter informações para caracterizar e identificar a molécula em estudo

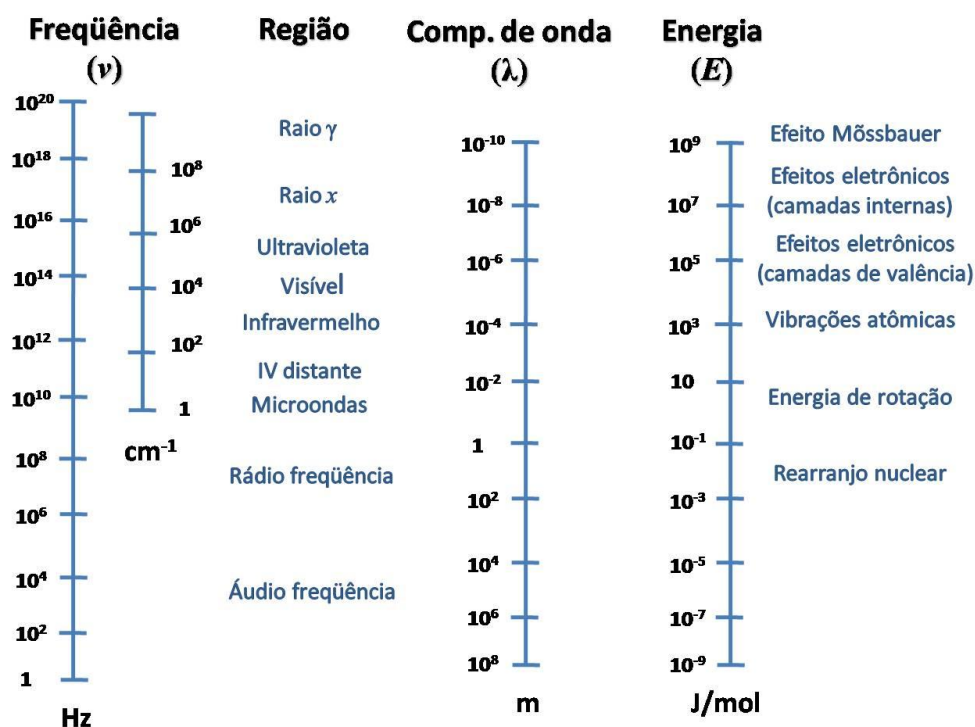


Figura 2.3: Regiões do espectro eletromagnético

Esta figura permite classificar, de acordo com os processos envolvidos, a espectroscopia molecular em diversos ramos de atividade ou técnicas analíticas. Em energias acima de  $10^3$  Hz (região de raios  $\gamma$ ), a troca de energia envolve o rearranjo de partículas nucleares. No intervalo de energia de  $10^{18}$  a  $10^{16}$  Hz (região de raios  $x$ ), as trocas de energia envolvem elétrons internos da molécula. No intervalo de energia de  $10^{14}$  a  $10^{16}$  Hz (regiões visível e ultravioleta) as trocas de energia envolvem transferência de elétrons de valência de um orbital para outro. O estudo das



transições de elétrons de valência ou de transferência de elétrons num mesmo estado orbital, por exemplo, as transições do tipo  $d \rightarrow d$ , está no âmbito da espectroscopia eletrônica, particularmente no visível. Devido ao fato de as energias notadas em Hertz conduzirem a números muito grandes, é comum se expressar a frequência em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou como comprimento de onda em nanômetro (nm). A relação entre estas unidades é  $10^{15} \text{ Hz} = 10^5 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ nm}$ . No intervalo de energia de  $10^{12} \text{ Hz}$  a  $10^{14} \text{ Hz}$ , ou de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ou de  $100 \text{ }\mu\text{m}$  a  $1 \text{ }\mu\text{m}$  fica a região do infravermelho. Estas energias estão associadas às vibrações moleculares, o estudo do assunto é denominado espectroscopia vibracional. No intervalo de energia de  $10^{11}$  a  $10^9 \text{ Hz}$  ou  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  (região de microondas), as trocas de energia envolvem transições entre níveis rotacionais das moléculas. No intervalo de energia de  $10^6$  a  $10^9 \text{ Hz}$  se situa a região de radio frequência, onde as trocas de energia correspondem às inversões de spin de um núcleo ou elétron. Estas técnicas são chamadas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e de espectroscopia de ressonância de spin eletrônico.

## 2.1.5. Fotoluminescência

A luminescência é o processo em que moléculas suscetíveis emitem radiação quando retornam de um estado eletrônico excitado, para o estado fundamental. Essa excitação pode ser causada por mecanismos físicos (como por exemplo, absorção de radiação), mecânicos (fricção) ou químicos. Quando a luminescência é gerada por moléculas que foram excitadas pela incidência de radiação ultravioleta ou visível, chamamos este fenômeno de fotoluminescência.

A fotoluminescência é dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da configuração eletrônica do estado excitado e de como acontece à emissão. A fluorescência é a propriedade de alguns átomos e moléculas de absorver um comprimento de onda particular e posteriormente emitir luz de maior comprimento de onda após um breve intervalo de tempo, denominado “vida da fluorescência”. O processo de fosforescência ocorre de maneira similar à fluorescência, mas com uma vida muito mais longa do estado excitado.

O intervalo de tempo na excitação de uma molécula suscetível por um fóton incidente é da ordem de femtosegundos ( $10^{-15} \text{ s}$ ), enquanto que a relaxação de elétrons do estado excitado para o nível vibracional de mais baixa de energia é da ordem de picosegundos ( $10^{-12} \text{ s}$ ). A emissão de um fóton de maior comprimento de onda e retorno do elétron para o estado fundamental ocorre em um período relativamente longo, da ordem de nanosegundos ( $10^{-9} \text{ s}$ ). Embora a vida molecular inteira da fluorescência.



A figura 2.4 representa o diagrama de Jablonski, onde são ilustrados os possíveis tipos de transições eletrônicas a partir da absorção de um fóton.

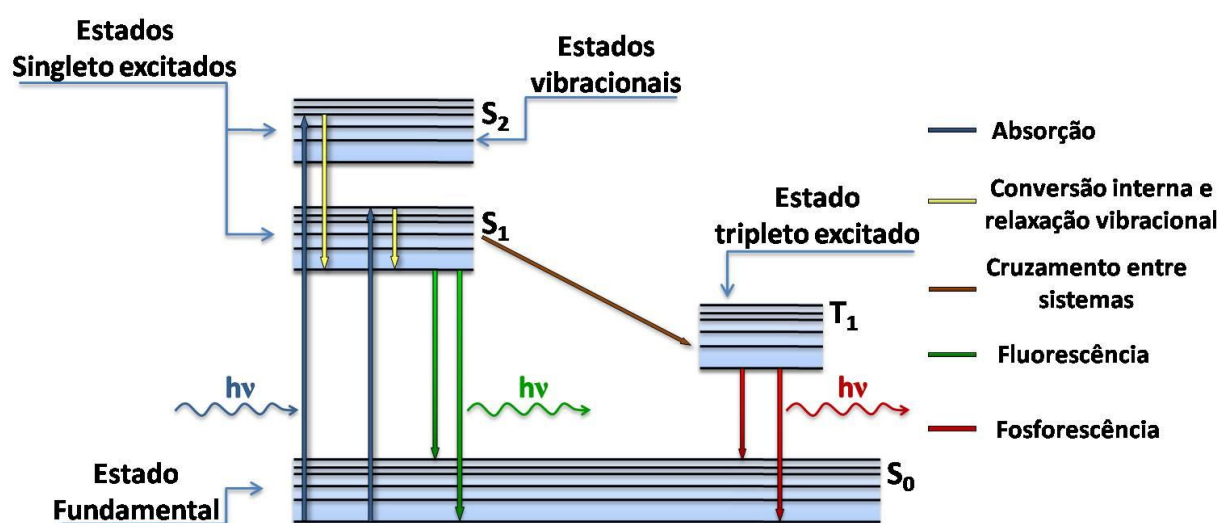


Figura 2.4: Diagrama de Jablonski.

Além de processos radiativos existem outros processos físicos de desativação intramolecular como sejam uma transição não radiativa entre estados de mesma multiplicidade, conversão interna, ou entre estados de multiplicidade diferente, conversão intersistemas. Estas transições convertem energia eletrônica em energia vibracional mantendo-se a energia total constante. Todavia paralelamente a estes processos dão-se colisões que levam a um relaxamento da energia vibracional [11]. Os processos que acontecem entre a absorção e emissão de luz estão sumarizados no diagrama de energia de Frank-Condon (Fig. 2.5), onde estão ilustrados vários processos moleculares que podem acontecer em estados excitados.

O princípio de Frank-Condon considera que, uma vez que o tempo necessário para que ocorra uma transição eletrônica é muito menor do que o tempo de movimentação dos núcleos, a transição vibracional mais provável é aquela que não envolve a mudança nas coordenadas nucleares. Esta transição, denominada de máximo de Frank-Condon, é representada pela transição vertical no diagrama de energia potencial. Este máximo corresponde ao máximo de sobreposição entre o estado eletrônico fundamental e o estado eletrônico excitado [2].

Quando uma molécula absorve um fóton, ela pode passar do estado eletrônico fundamental singlete ( $S_0$ ) para qualquer dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado singlete ( $S_n$ ). O primeiro processo que ocorre é a relaxação a níveis vibracionais no estado excitado singlete, a molécula excitada tem três possibilidades distintas para retornar a  $S_0$ . Primeiro, se a diferença de energia entre  $S_n$  e  $S_0$  não for muito grande a molécula pode passar de  $S_n$  para  $S_0$  por conversão interna, processo não-radiativo, e ser desativa por relaxação vibracional. Segundo, se a diferença



energética entre  $S_n$  e  $S_0$  for relativamente grande e as condições do meio forem favoráveis, a desativação para  $S_0$  ocorre na forma de fluorescência. Terceira, se existe possibilidade de acoplamento spin-orbital, a transição eletrônica entre estados excitados de diferente multiplicidade ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) pode acontecer por cruzamento entre sistemas, processo não-radiativo. No primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ) a molécula sofre outra relaxação vibracional, podendo se desativar, a partir de  $T_1$ , por meio de fosforescência, ou ainda, sofrer novamente cruzamento entre sistemas de  $T_1$  para algum nível vibracional de  $S_0$  e retornar ao estado eletrônico fundamenta por uma relaxação vibracional. A conversão interna e a fluorescência competem muito mais eficientemente pela desativação do estado excitado que a fosforescência.

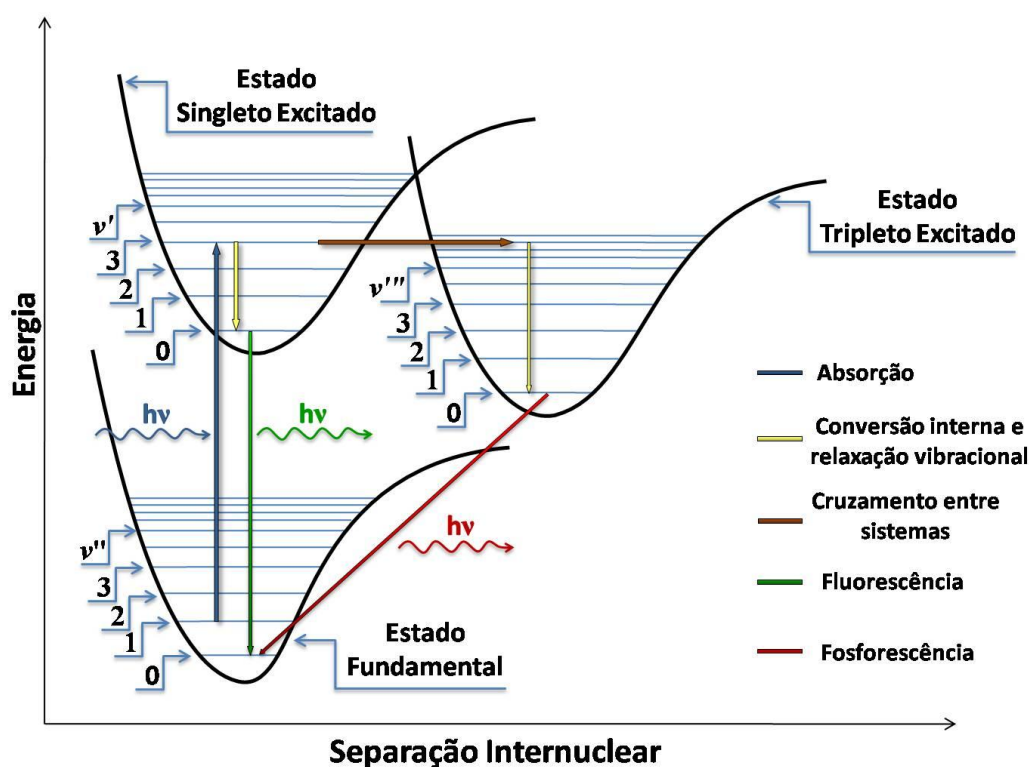


Figura 2.5: Diagrama de energia de Frank-Condon.

## 2.2. Preparação dos Compostos

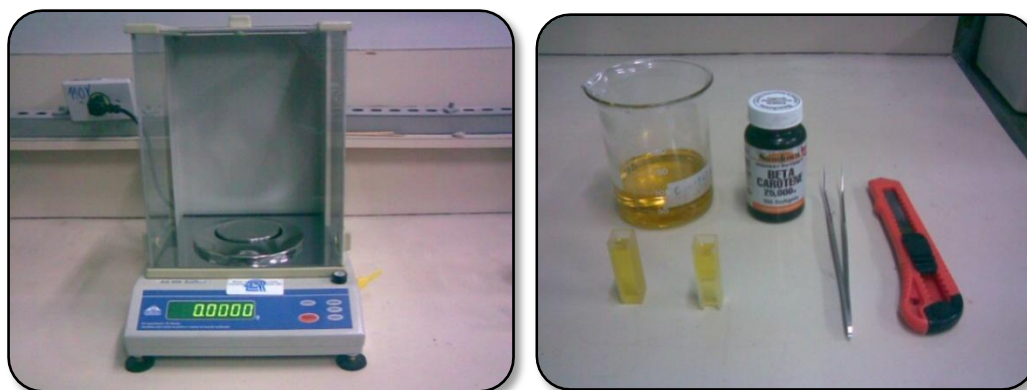
As amostras foram preparadas como compostos onde a oleína faz o papel de solvente e o  $\beta$ -caroteno é o soluto.

A balança de precisão é ligada e deixada sem uso durante cerca de 30 min para ser pré-aquecida. Enquanto isso se usa uma pinça para segurar a cápsula de  $\beta$ -caroteno e com a ajuda



de um estilete é feito um corte na cápsula para a retirada do líquido de seu interior, o qual é colocado em um Becker de 10 mL. Repete-se este procedimento de 4 a 5 vezes.

Um becker de 250 mL vazio é colocado na balança e usa-se a função tara (que significa zerar a balança), em seguida coloca-se uma certa quantidade de  $\beta$ -caroteno no becker e mede-se no visor a massa de  $\beta$ -caroteno, que nestes experimentos foi de 21,5 mg. Em seguida diluí-se esta massa de  $\beta$ -caroteno em 80 mL de oleína de palma, resultando em um composto com concentração de 0,2687 g/L. Para expressar a concentração em mol/L, usa-se que usar a relação de equivalência entre mol e grama [12], onde 1 mol de  $\beta$ -caroteno corresponde a 536,88 g. Assim a concentração de 0,2687 g/L é equivalente a  $5,004 \times 10^{-4}$  mol/L. Finalizando a preparação do composto, submete-se a solução a uma agitação mecânica por aproximadamente 15 minutos para garantir uma completa homogeneização. A figura 2.6 mostra os materiais e os equipamentos utilizados na preparação dos compostos.



**Figura 2.6:** Equipamentos e materiais utilizados na preparação das amostras.

## 2.3. Medidas de Absorbância

As medidas de absorção óptica foram realizadas no Laboratório de Óptica da UFPA à temperatura ambiente (aproximadamente 22,5 °C). Como já descrito, um dos objetivos dessa dissertação consiste em observar e analisar o espectro de absorção da oleína de palma, observando sua mudança quando variamos concentração de  $\beta$ -caroteno contida na oleína.

Para realizar tais medidas, utilizamos um monocromador Modelo 300i fabricado pela ACTON Research, 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 em nossa experiência 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.

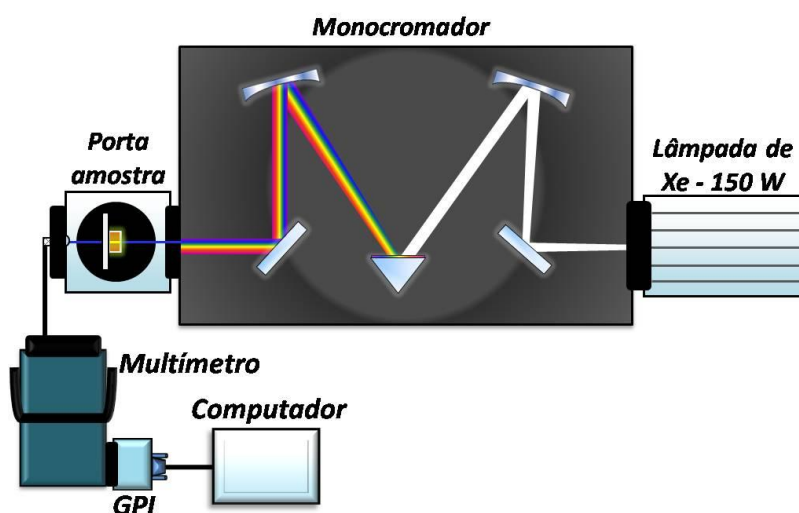
Todo o controle do monocromador foi feito através da interface NCL específica, fabricada pela ACTON, com padrão RS232 e um software apropriado chamado LabVIEW 7.1, que é capaz de fazer aquisição da intensidade de luz em função do comprimento de onda ou em função do tempo. Foi necessário ainda estabelecer 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.

Durante todo o experimento fizemos varreduras de comprimentos de ondas de 150nm até 700nm (i.e., desde o ultravioleta próximo passando por toda a banda do visível), com passos de 1 (um) nanômetro e tempo de 500 ms (0,5 segundos).

A fonte luminosa utilizada durante o processo experimental consistia de uma lâmpada especial de Xenônio XBO de largo espectro, com uma potência de 75 watts, capaz de emitir luz num espectro contínuo com freqüências 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 (Si) sensível na região entre 200 a 1100 nm, da Roper Scientific, modelo 440. O fotodetector de silício está ligado a um multímetro conectado ao microcomputador por uma placa GPIB-USB-B.

A figura 2.7 a seguir mostra uma visão interna do arranjo experimental para as medidas de absorbância.



**Figura 2.7:** Arranjo experimental utilizado na absorbância.



A lâmpada é colocada na entrada do monocromador e o porta-amostra na saída; fendas graduáveis colocadas na entrada e na saída do monocromador permitem ajustar a quantidade de luz que passa pela amostra. O fotodetector de Si é fixado à saída do porta-amostra. As amostras são colocadas entre a fenda de saída do monocromador e o fotodetector.

Um cuidado importante no preparo da experiência é com as aberturas das fendas de entrada e saída, que devem ser ajustadas a fim de evitar os efeitos de saturação no fotodetector.

Nas linhas abaixo será descrito todo o procedimento para a obtenção dos espectros de absorção das amostras das substâncias que se deseja medir.

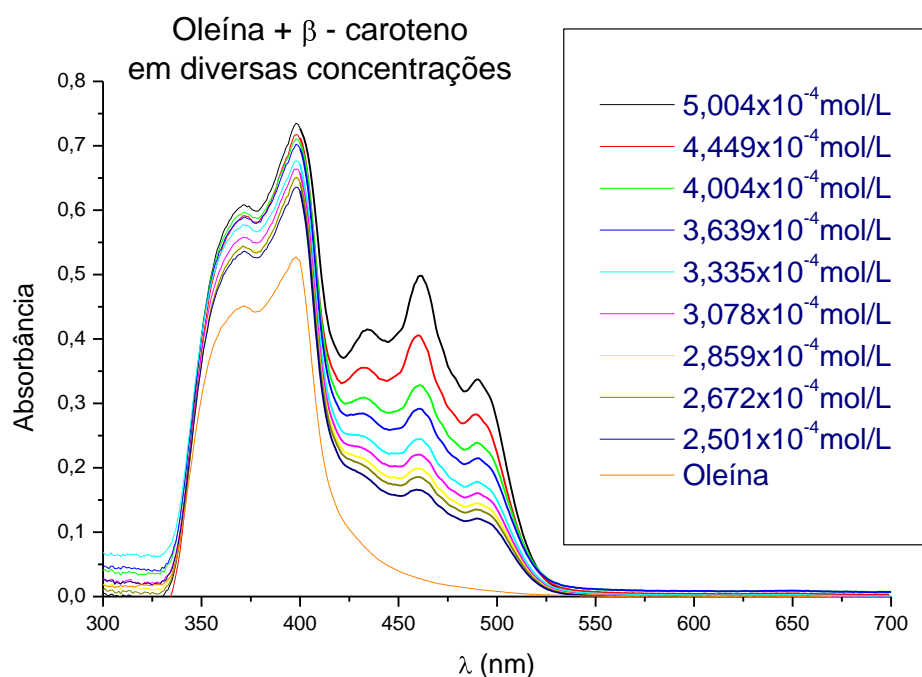
O primeiro passo no processo utilizado na operação do monocromador foi selecionar a grade de difração a ser usada, primeiro nos usamos a grade de difração número 1 ajustando a varredura espectral na faixa de 250 a 400 nm e depois colocamos a cubeta de quartzo vazia no porta-amostra e processamos a varredura para se obter o espectro da lâmpada a ser usado como referência nas medidas de absorbância no ultravioleta. Em seguida com a cubeta ainda vazia dentro do porta-amostra aproveitamos para tirar o espectro da lâmpada que ira ser utilizado como referência nas medidas de absorbância no visível, para isso tivemos que selecionar a grade de difração número 2 e ajustar a varredura espectral na faixa de 400 à 700 nm.

Após este passo a cubeta é devidamente preenchida parcialmente com a amostra do composto oleína +  $\beta$ -caroteno (para realizar o preenchimento da cubeta utilizamos uma seringa de vidro) que posteriormente é colocada no porta-amostra e novamente é feita uma varredura no ultravioleta e no visível; os dados do espectro de absorção são salvos em um arquivo de leitura no microcomputador e, posteriormente, são transferidos para o programa gráfico (Origin 5.0) para fins de tratamento e análise.

## **2.3.1. Resultados**

### **2.3.1.1. Espectros de Absorção**

Uma vez que as grades de difração do monocromador são distintas para as faixas UV (250 a 400 nm) e visível (400 a 700 nm), os espectros foram feitos separadamente em cada uma destas regiões e acoplados posteriormente, resultando em curvas de absorbância normalizadas na faixa de 300 a 700 nm. Resultados obtidos para o composto oleína de palma +  $\beta$ -caroteno são mostrados na figura 2.8.

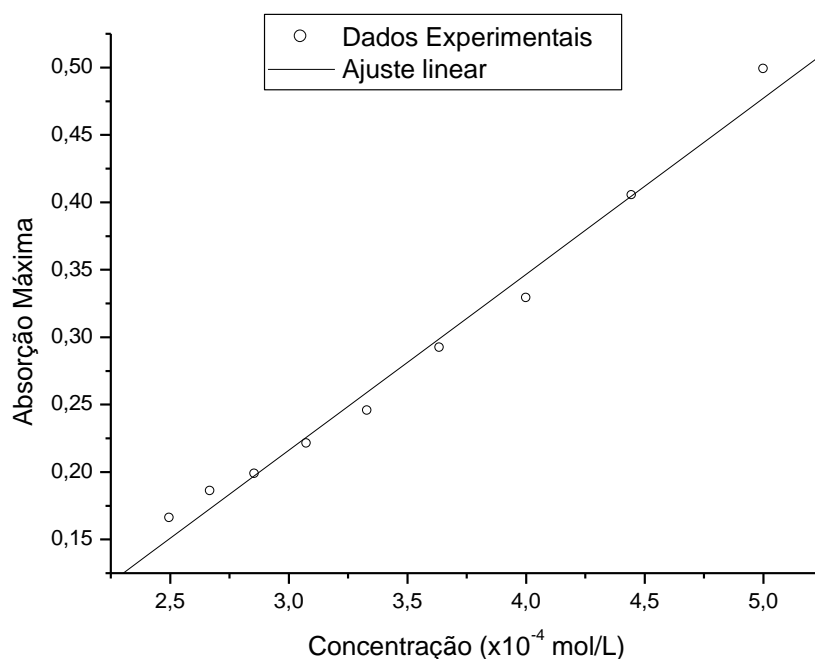


**Figura 2.8:** Espectros de absorvância da oleína de palma +  $\beta$ -caroteno.

Observa-se que a banda de absorção da oleína está centrada em torno de 397 nm, enquanto o  $\beta$ -caroteno é caracterizado por uma banda com máximo em torno de 461 nm, a medida que a concentração de  $\beta$ -caroteno vai aumentando na solução o pico máximo de absorvância referente a oleína aumenta, além do que ocorre o aparecimento da banda referente ao  $\beta$ -caroteno.

### 2.3.1.2. Dependência da Absorção com a Concentração

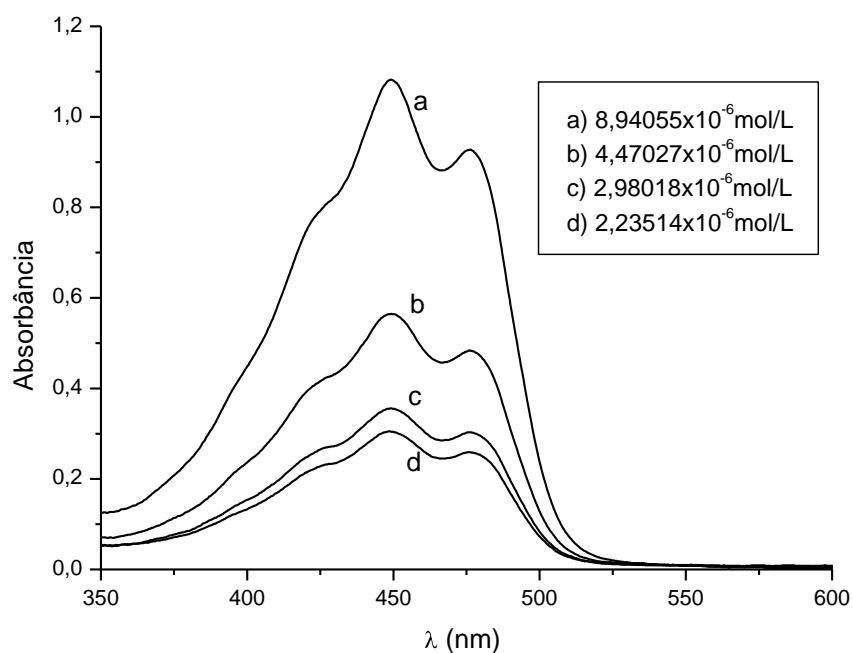
A partir da figura 8 escolhemos os comprimentos de onda da máxima absorvância do  $\beta$ -caroteno, em torno de 461 nm, e traçamos um gráfico dessas absorvâncias em função da concentração de  $\beta$ -caroteno nas soluções. O resultado é mostrado na figura 2.9.



**Figura 2.9:** Dependência linear da absorbância com a concentração.

De acordo com a lei de Beer-Lambert (2.8) o coeficiente de absorção molar é determinado medindo o máximo de absorbância em torno de 461 nm pela variação da concentração do  $\beta$ -caroteno no composto, isto é, pela tangente da reta da figura 2.9. Usando a equação (6) para uma cubeta com 1 cm de caminho óptico, obtivemos  $\epsilon = 920,802 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ , um valor muitíssimo pequeno comparado com o que se conhece da literatura para  $\beta$ -caroteno puro. Englberger e colaboradores [13] mediram o coeficiente de absorção molar de  $\beta$ -caroteno diluído em benzeno como sendo igual a  $125.893 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , com máxima absorbância em torno de 463 nm. Pode-se atribuir esta diferença no valor do coeficiente de absorção molar do  $\beta$ -caroteno diluído na oleína de palma, pelo fato de que a oleína não é um solvente puro. Também é possível argumentar que a oleína sozinha apresenta uma pequena absorção na região do visível, ao contrário do benzeno que é um solvente puro e que não apresenta absorção na região do visível.

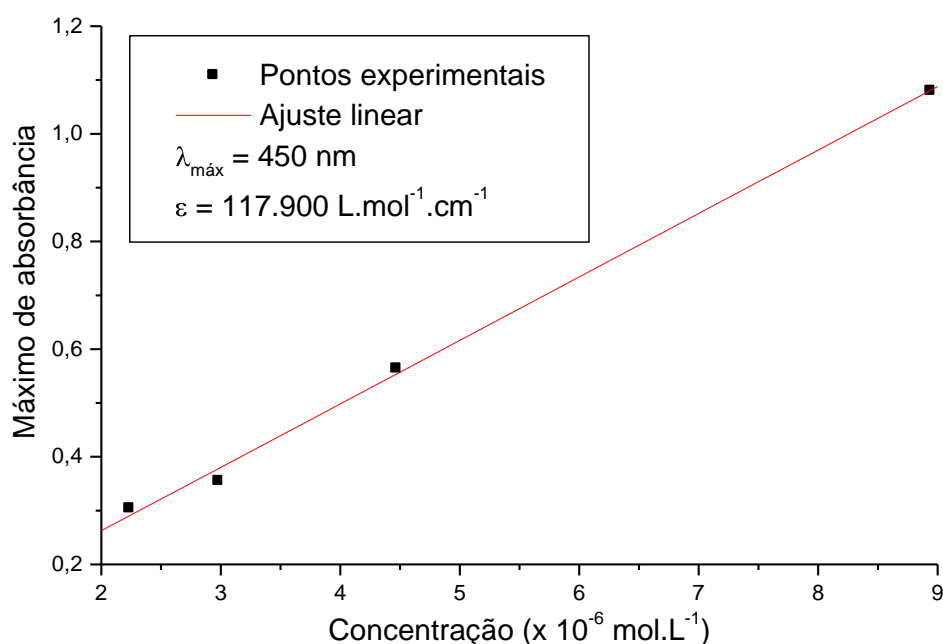
Devido a essa diferença enorme do coeficiente de absorção molar do  $\beta$ -caroteno diluído em oleína de palma e o coeficiente de absorção molar do  $\beta$ -caroteno diluído em benzeno, foram realizadas medidas de compostos de  $\beta$ -caroteno puro diluído em hexano. A opção de utilizar o hexano como solvente está no fato de que ele apresenta máxima absorção em torno de 135 nm [14], isto é, não absorve na mesma região do  $\beta$ -caroteno. Este procedimento foi feito, a fim de gerar um padrão de “calibração” de experimentos em solventes mais complexos, como é o caso da oleína. Os resultados podem ser observados na figura 2.10.



**Figura 2.10:** Espectros de absorção do  $\beta$ -caroteno diluído em n-hexano.

Os máximos de absorção são expressos usualmente em termos da absortividade molar  $\epsilon$ , expressa em  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , em um comprimento de onda  $\lambda_{\text{máx}}$  no qual a absorção é máxima. O  $\beta$ -caroteno tem uma absortividade molar conhecida, de cerca de  $145.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  em  $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ , quando diluído em hexano [15].

O coeficiente de absorção molar foi determinado medindo o máximo de absorbância em torno de 450 nm pela variação da concentração de  $\beta$ -caroteno diluído em hexano (Figura 2.11), para este caso obtivemos  $\epsilon = 117.900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , que representa um erro percentual de cerca de 18% em relação ao valor citado na Ref. 15.. Este erro se deve, fundamentalmente, aos procedimentos de preparação da solução, e pode ser minimizado.



**Figura 2.11:** Dependência da absorbância com a concentração.

Os espectros de  $\beta$ -caroteno diluído em hexano foram obtidos nas mesmas condições que o espectro de  $\beta$ -caroteno diluído em oleína de palma, ou seja, usamos a mesma fonte de luz, o mesmo monocromador e a mesma cubeta.

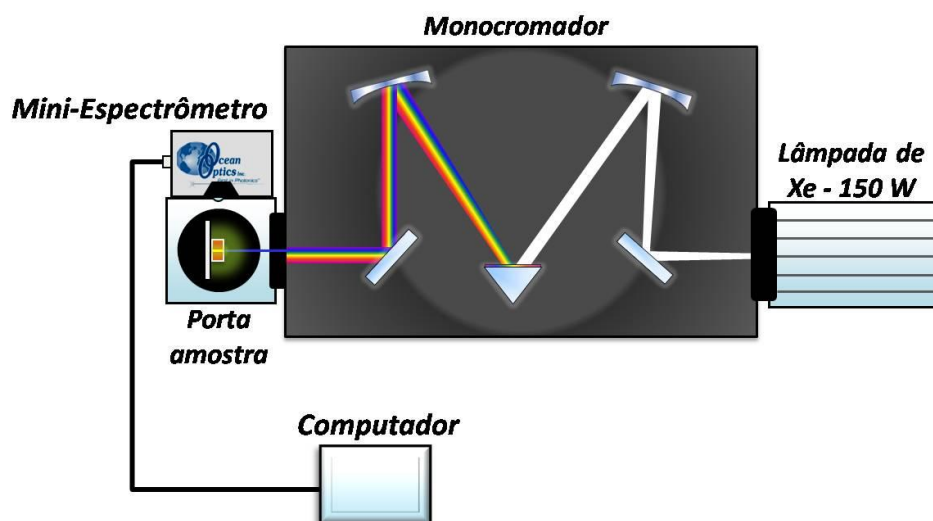
## 2.4. Medidas de Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas à temperatura ambiente (em torno de 25 °C). Os equipamentos utilizados nas medidas de luminescência foram praticamente os mesmos utilizados nas medidas de absorção (Monocromador, Lâmpada de Xenônio, porta-amostra, fotodetector). A grande e fundamental diferença é que acrescentamos ao arranjo experimental um mini-espectrômetro da Ocean Optics com resolução de 1 nm e um detector CCD de 2048 elementos. Esse equipamento foi colocado de tal forma que se poderia detectar a emissão da amostra a 90° (figura. 2.12).

A necessidade de se medir a emissão neste ângulo de 90° em relação ao feixe de excitação exige que as cubetas para espectroscopia de fluorescência tenham todas as suas quatro faces polidas, e não apenas duas faces paralelas, como aquelas comumente utilizadas em



espectroscopia de absorção. Nas medidas de absorbância e de luminescência foram usadas cubetas com 1 cm de espessura (caminho óptico).



**Figura 2.12:** Configuração experimental para medidas de emissão.

Nas linhas abaixo será descrito todo o procedimento para a obtenção dos espectros de emissão das amostras do composto oleína de palma +  $\beta$ -caroteno.

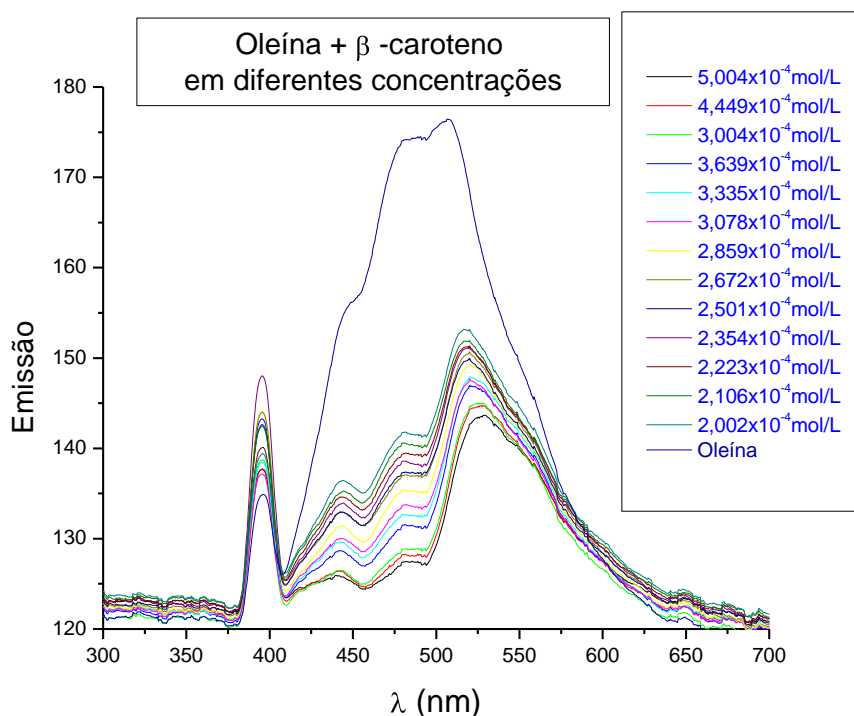
O primeiro passo nesta etapa é travar o comprimento de onda da radiação que vai incidir (excitar) na amostra, que no caso foi de 397 nm, devido a oleína de palma ter banda de absorção centrada neste comprimento de onda, para isso nos utilizamos software SpectraPro, que é responsável pelo controle do monocromador. Em seguida nos fizemos o preenchimento parcial da cubeta com o composto oleína de palma +  $\beta$ -caroteno; depois colocamos cuidadosamente o conjunto (cubeta + amostra) no porta-amostra, e com a utilização do software OOIBase32, responsável pelos comandos do mini-espectrômetro, ajustamos a varredura espectral no UV-VIS dos comprimentos de ondas de emissão da amostra. Os espectros de emissão foram salvos em um arquivo de leitura no microcomputador e, posteriormente, são transferidos para o programa gráfico (Origin 6.0) para fins de tratamento e análise.



## 2.4.1. Resultados

### 2.4.1.1. Espectros de Emissão

Na figura 2.13 temos os espectros de emissão da oleína de palma enriquecida com  $\beta$ -caroteno em diversas concentrações.



**Figura 2.13:** Espectro de fluorescência da oleína de palma +  $\beta$ -caroteno entre 300 e 700 nm.

Observa-se que a oleína pura apresenta uma banda de emissão centrada em torno de 506 nm, que é deslocada para o vermelho quando aumentamos a concentração de  $\beta$ -caroteno. Também notamos a diminuição da intensidade da emissão. Este padrão pode ser explicado, visto que a molécula de  $\beta$ -caroteno ao absorver um fóton vai para o segundo estado excitado, pois o primeiro estado excitado não é permitido para essa molécula ao retornar o estado fundamental a molécula, primeiro sofre uma relaxação nos níveis vibracionais do segundo estado excitado, em seguida é desativada por conversão interna para o primeiro estado excitado e depois sofre novamente relaxação vibracional dentro do primeiro estado excitado, e finalmente ocorre a desativação molecular para o estado fundamental por conversão interna. Todos os processos que ocorrem na desativação da molécula  $\beta$ -caroteno não envolvem emissão de fóton, o excesso de energia é liberado em forma de calor [16], provavelmente deve acontecer transferência de energia

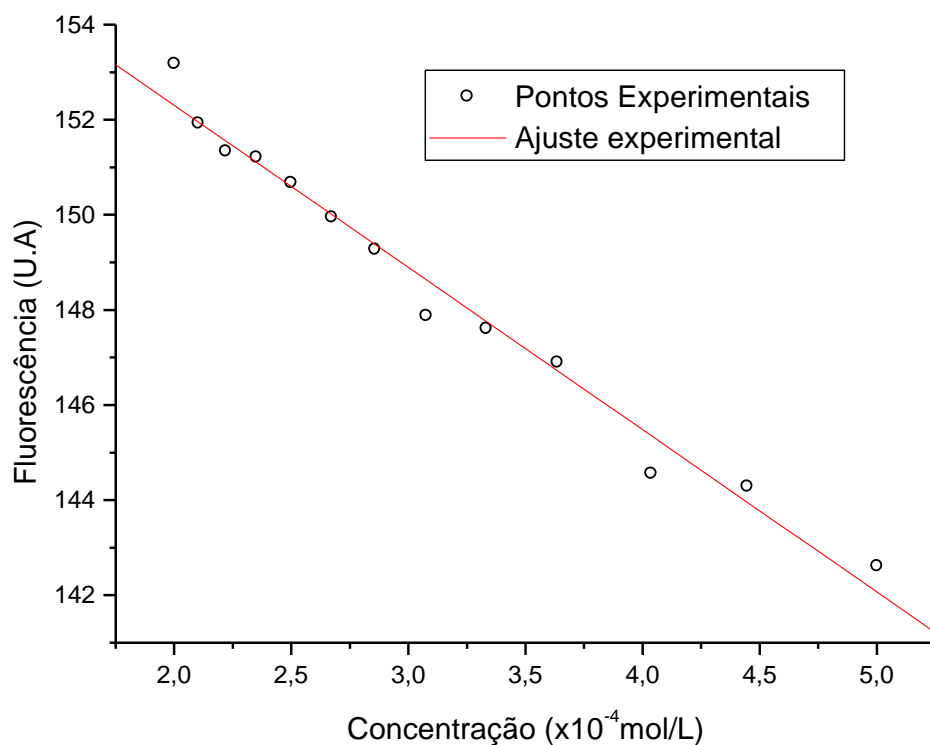




da molécula de oleína de palma, quando esta se encontra em um estado excitado, para a molécula de  $\beta$ -caroteno.

### 2.4.1.2. Dependência da Emissão com a Concentração

A partir dos espectros mostrados figura 2.13 analisamos o comportamento das emissões em função da concentração e verificamos que os pontos experimentais se ajustam razoavelmente bem a uma função linear, conforme se vê na figura 2.14 onde analisamos a fluorescência com máximo em torno 520 nm. Resultado este, que está de acordo com o previsto pela literatura [17].



**Figura 2.14:** Dependência da emissão com a concentração.



## Conclusões

Nesta fase de nosso trabalho realizamos um estudo espectroscópico de absorção e emissão do composto derivado do fruto de palma denominado oleína de palma, estudo este, realizado na faixa do espectro eletromagnético que se estende de 350 a 700 nm (UV-VÍIS). Percebemos, por intermédio de nossos resultados que, tanto o espectro de absorbância quanto o de fotoluminescência são modificados à medida que variamos a concentração de um carotenóide comercial denominado  $\beta$ -caroteno, o que nos permitiu legitimar a lei de Beer-Lambert, pois percebemos que o máximo de absorção em 461 nm cresce linearmente com o aumento da concentração e, assim determinamos o valor  $920,802 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$  para o coeficiente de absorção molar, valor este, que está muito abaixo daquele encontrado na literatura para o  $\beta$ -caroteno puro diluído em benzeno a 463nm.

É importante notar que a oleína de palma que fez o papel de solvente, não é um solvente puro, pois a sua composição química é muito complexa, contendo inclusive o próprio  $\beta$ -caroteno, e ainda, apresenta absorção muito apreciável na região visível do espectro eletromagnético. E isso, nos motivou a realizar medidas de  $\beta$ -caroteno puro diluído em solvente com uma composição mais simples, como é o caso do hexano que tem um máximo de absorção em torno de 135 nm [5]. E assim obtivemos  $\varepsilon = 117.900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para o coeficiente de extinção do  $\beta$ -caroteno puro diluído em hexano, que representa um erro de aproximadamente 18% em relação o reportado pela literatura.

No que diz respeito à luminescência do composto verificou-se que o máximo da emissão diminui com o aumento da concentração de  $\beta$ -caroteno, isso ocorre por que a molécula de  $\beta$ -caroteno não tem luminescência, sendo que o máximo da emissão se desloca para maiores comprimentos de onda, isso é um dos efeitos que ocorre quando se aumenta a concentração em uma solução [18]. Relacionamos a emissão do comprimento de onda 520 nm, onde se percebe que, para um comprimento fixo, a fluorescência, assim como a absorbância, também obedece a uma função linear, porém de inclinação negativa.



## Referências Bibliográficas

- [1] TIPLER, Paul Allan; MOSCA, Gene. *Propriedades da Luz: Física para cientistas e engenheiros: Eletricidade, magnetismo e ótica*. Rio de Janeiro: LTC, 2006., Cap 31, p.366-406.
- [2] FORMOSINHO, S.J.; VARANDAS, A. J. C. *Estrutura e Reactividade Molecular*. Manuais Universitários. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [3] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979. Cap 12.
- [4] TEIXEIRA DIAS, J. C. *Espectroscopia Molecular, Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Manuais Universitários. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [5] CAMPOS, M. M. *Química Orgânica*. São Paulo: Edgard Blücher , 1976. V.2.
- [6] MORAES, A. V. Dissertação de Mestrado, DF / UFPA, Belém (PA), 1996.
- [7] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (4th Ed); Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
- [8] ZAIDEL, A.N.; OSTROVSKAYA. G.V. y OSTROVSKI. U.I. *Técnica y práctica de espectroscopia*.
- [9] HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI. M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, New York: Dover publications, 1978.
- [10] CERULLO, G.; LONGHI, S.; NISOLI, M.; STAGIRA, S. and SVELTO, O.; *Problems in Laser Physics*; New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers,2001; 6p.
- [11] TEIXEIRA DIAS, J.C. *Espectroscopia Molecular, Fundamentos, Métodos e Aplicações Manuais Universitários*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [12] CATALOG HANDBOOK OF FINE CHEMICALS. USA. : Aldrich, 1998-1999.



- [13] ENGLBERGER, L.; ALBERSBERG, W.; DOLODOLOTAWAKE, U.; SCHIERLE, J.; HUMPHRIES, J.; IUTA, T.; MARKS, G. C.; FITZGERALD, M. H.; RIMON, B.; KAIRIRIETE, M. *Carotenoid content of pandanus fruit cultivars and other foods of the Republic of Kiribati*. *Public Health Nutrition*, v. 9, n. 5, p. 631–643, 2005.
- [14] CAMPOS, M. M. *Química Orgânica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. V.2.
- [15] J. W. LeFevre, *Separating Camphor from Beta-Carotene by Sublimation*, TECH 706, *Chemical Education Resources*, EUA, 1997
- [16] ZIGMANTAS, D.; POLÍVKA, T.; HILLER, R.G.; YARTSEV, A.; SUNDSTRO V.; *Spectroscopic and Dynamic Properties of the Peridinin Lowest Singlet Excited States*, *Phys. Chem. A*, 105, p.10296-10306, 2001.
- [17] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, (8th Ed); Thomson, México (2005), 849p.
- [18] ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C.; *Espectroscopia de luminescência*, 2002.



## Capítulo 3

# Dependência Térmica do Índice de Refração

*...não nos aproxima nem um pouco mais do segredo do “Velho”. Em todo caso, estou convencido de que Ele não está jogando dados.*

*A. Einstein*

### 3.1. Dependência Térmica do índice de Refração

É conhecido da literatura que efeitos térmicos sobre a propagação da luz em um meio são descritos com base no fato de que o índice de refração de um meio depende da temperatura de acordo com a expressão [1].

$$n(T) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (3.1)$$

Nesta equação  $n_0$  representa o índice de refração a  $0^\circ\text{C}$ , e  $dn/dT$  é coeficiente de temperatura do índice de refração em relação à temperatura, ou ainda, coeficiente termo-óptico do índice.

Valores típicos do gradiente de temperatura do índice de refração,  $dn/dT$ , estão em torno de  $-3,65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para o cloreto de sódio (NaCl),  $18,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para o arseneto de gálio (GaAs), e  $-8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  para o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) [2]. Geralmente os líquidos ( $\text{CS}_2$ ) e os sólidos iônicos (NaCl) apresentam valores negativos de  $dn/dT$ , enquanto que os sólidos covalentes possuem valores positivos. Pode-se esperar que enquanto nos primeiros temos uma grande



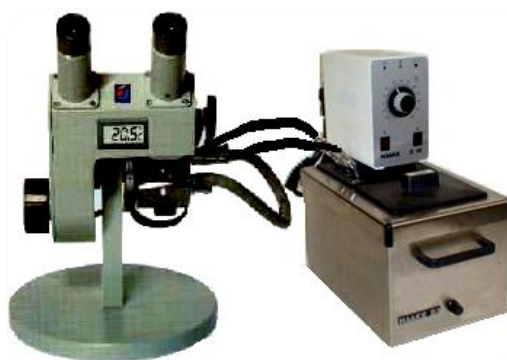
contribuição da redução da densidade do meio, a qual reduz o índice de refração, para os cristais covalentes a mudança de polarizabilidade se sobrepõe a este efeito.

É importante ressaltar que as alterações do índice de refração podem ser decorrentes não somente de efeitos térmicos do meio. Efeitos de volume (não relacionadas com relaxação térmica) e efeito de absorção luminosa devido a populações de estados excitados e produtos de reação com coeficientes de absorção diferenciados, também causam alterações no índice de refração. Contudo, neste trabalho, essas alterações não térmicas são mínimas e, portanto, podem ser desprezadas [3].

Nesta etapa, estamos interessados em estudar os efeitos térmicos da interação da luz com oleína de palma. Particularmente, medir o coeficiente de temperatura do índice de refração deste material a fim de podermos utilizá-lo na determinação de suas propriedades térmicas medidas com luz.

### 3.2. Equipamento Utilizado

Medidas do índice de refração foram feitas usando-se um refratômetro de Abbe marca Jena acoplado a um banho térmico (Termo Haake) com temperatura controlada, equipamento este, mostrado na figura 3.1.



**Figura 3.1:** Refratômetro de Abbe acoplado a um banho térmico de temperatura controlada.

O refratômetro de Abbe 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 [4-5]: um por transmissão onde a luz incide rasante e outro por reflexão através da reflexão total.



Em métodos que empregam reflexão total (caso que utiliza o refratômetro), basta duas gotas do material para líquidos e uma pequena amostra com uma única face polida para sólidos já é suficiente. 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  $\otimes$  o telescópio (figura 3.2) é colocado na linha de separação mencionada acima.

Os principais componentes do refratômetro de Abbe 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 Abbe 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 do índices de refração. Existe recurso para iluminação pelo prisma superior, o que ajuda a avaliar substâncias opacas.

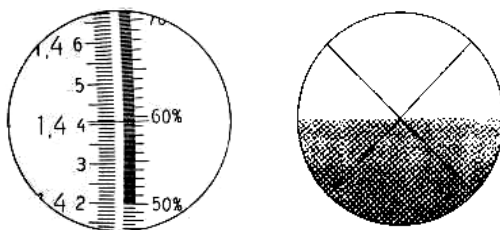
O prisma de medição está montado em um sistema que pode girar em torno de um eixo horizontal, juntamente com o prisma de iluminação. As bases dos dois prismas (medida e iluminação) definem um espaço para receber a amostra, e estão presos por uma dobradiça que permite um movimento de abertura.

O bloco de prismas conectores para termostatização permite que se façam leituras sempre na mesma temperatura, eliminando assim a necessidade de correção dos valores lidos, assim como um termômetro acoplado a esse corpo para acompanhamento da temperatura.

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 Abbe. 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 3.2 mostra a ocular de focalização ao lado do microscópio de leitura indica diretamente o valor do índice medido, sobre o círculo graduado de cristal que está acoplado com o corpo dos prismas.



**Figura 3.2:** Campos visuais do microscópio de leitura da ocular de focalização.



### 3.3. Medidas de $n(T)$

Nesta sessão será descrito todo o procedimento realizado na determinação do índice de refração das amostras de oleína de palma.

**3.3.1.** 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.

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

**3.3.3.** 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.

**3.3.4.** 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.

**3.3.5.** 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 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.

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

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

**3.3.8.** 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.

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

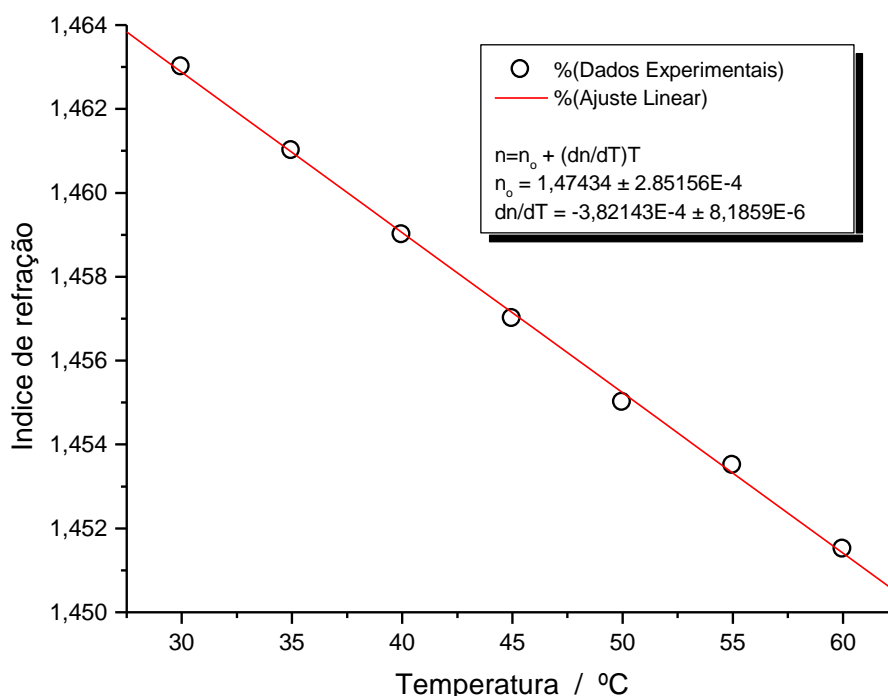




**3.3.10.** Fizemos as medidas, anotando os valores observados na escala de índices e variando lentamente a temperatura da água com a ajuda do banho térmico (Termo Haake).

### 3.4. Resultados

O índice de refração da oleína de palma foi medido em função da temperatura (Figura 3.3) no intervalo entre 30 °C e 60 °C.



**Figura 3.3:** Índice de refração da oleína de palma versus temperatura. A reta representa ajuste por regressão linear dado pela função  $n(T)$ .

Uma grandeza de extrema importância para caracterização de materiais, além de trabalhos, como espectroscopia de lente térmica, é a taxa de variação do índice de refração em relação a temperatura, que, para este caso, determina o poder de divergência da lente térmica utilizada [6,7].

Para a maioria dos líquidos esse coeficiente é negativo, o que explica o fato de que a lente térmica aumenta seu poder de divergência à medida que sua temperatura eleva.



Através do ajuste dos pontos experimentais realizados nos gráficos das medidas de  $n(T)$ , podemos constatar que o índice de refração dos óleos tem um comportamento linear com a temperatura [1], ou seja, obedece a função linear do (3.1).

A partir do ajuste linear dos pontos experimentais verificamos que o coeficiente angular da reta é igual a  $-3,821 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ , que é o valor encontrado para o coeficiente de temperatura do índice de refração ( $dn/dT$ ) da oleína de palma.



## Conclusões

O método de Abbe é uma maneira precisa e confiável de se medir o índice de refração de substâncias, mesmo que estas tenham uma composição química bastante complexa, como é o caso da oleína de palma. Além disso, graças a um controlador de temperatura (Termo Haake) acoplado ao refratômetro, fizemos uma medida da dependência do índice de refração com a temperatura e determinamos o coeficiente térmico do índice de refração da oleína de palma,  $dn/dT = -3,821 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , onde percebemos que o coeficiente térmico do índice de refração é negativo, como é de se esperar para a maioria dos líquidos. Este resultado dará suporte à determinação de propriedades térmicas da oleína de palma usando espectroscopia de lente térmica, reportado no próximo capítulo.



## Referências Bibliográficas

- [1] BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*, (2<sup>th</sup> Ed); New York: Academic Press, 2003. 220p.
- [2] RAMAN, V; VENKATARAMAN. K. S. *Determination of the adiabatic piezo-optic coefficient of liquids*; Proc. Roy. Soc. A; 171; 137-147 (1939)
- [3] BAPTISTA, M. S.; *Métodos analíticos ultrasensíveis: lente térmica e técnicas correlatas* Quím. Nova vol.22 n.4 São Paulo. 1999.
- [4] Analytik Jena AG, *Abbe Refractometer: Operating Manual*, 2001.
- [5] NUNES, E. C. B. *Propriedades ópticas de óleos derivados do fruto de palma*; Trabalho de conclusão de curso, DF/UFGA, Universidade Federal do Pará, 2006.
- [6] PEREIRA, J. R. D. *Espectroscopia de Lente Térmica: Propriedades térmicas de cristais líquidos*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1997.
- [7] GUGLIOTTI, M. *Novas aplicações de técnicas fototérmicas para o estudo de interfaces*, Tese de Doutorado, Instituto de Química / USP, São Paulo (SP), 2001.



## Capítulo 4

# Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a Oleína de Palma

*“A verdade é um oceano ilimitado; o homem só dele conhece as conchinhas que vêm ter à praia.”*

*Sir Isaac Newton*

### 4.1. Introdução à Espectroscopia Fototérmica

A espectroscopia fototérmica constitui uma classe de técnicas espectroscópicas de alta sensibilidade utilizadas para a medida da absorção e das propriedades termo-ópticas de uma amostra [1]. Tais técnicas têm como base o aumento da temperatura da amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida por um meio, não perdida por emissões subsequentes, resulta na geração de calor. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, sendo as diversas técnicas fototérmicas classificadas em função da propriedade medida. Como ocorre um aumento na temperatura, é possível medir simplesmente sua variação (Calorimetria) ou emissão no infravermelho (Radiometria Fototérmica). O aquecimento local pode gerar também uma variação na pressão, base da espectroscopia fotoacústica, onde a propriedade medida é uma onda acústica. A densidade do meio também sofre alterações em função do aumento na temperatura, as quais podem ser detectadas por variações no índice de refração. Este é o caso mais geral em fototermia, e constitui a base de técnicas como Lente Térmica e Deflexão Fototérmica.

As técnicas fototérmicas são consideradas metodologias ultra-sensíveis, ideais para a determinação de traços e medidas de absorbâncias muito baixas. Em fototermia, a absorbância



de uma amostra é medida indiretamente, o que 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 difícil pela flutuações), enquanto que o efeito do calor gerado no meio é facilmente observado por alterações nas propriedades termo-ópticas da amostra.

Uma vez que a quantidade de calor depende da luz absorvida, a medida dos efeitos produzidos no meio depende da absorvância e de outras propriedades do meio, como por exemplo, a difusividade térmica ( $D$ ) e a variação do índice de refração com a temperatura. Outra vantagem reside na dependência do sinal fototérmico da potência da fonte de excitação, o que não ocorre em transmitância. Por esta razão os lasers são fontes de luz normalmente utilizadas, especialmente os que apresentam um perfil Gaussiano de intensidades, com um modo transversal eletromagnético simples ( $TEM_{00}$ ).

Em um fluido, o aquecimento provocado pela absorção de radiação produz uma diminuição da densidade na região. Com isso, esperamos uma redução do índice de refração induzido pelo próprio aquecimento gerado pela onda incidente.

Em sólidos a mudança do índice de refração também pode ser provocada pela mudança da densidade do meio com a dilatação do material [2]. No entanto, outros fatores podem estar presentes, como o efeito provocado pela tensão mecânica ("stress") a que é submetida uma região aquecida no interior do cristal, enquanto que a região em torno a área onde incide um feixe se mantém em uma temperatura mais baixa. Esta pressão pode alterar a polarizabilidade dos átomos no interior do cristal. Neste caso temos uma alteração dos parâmetros ópticos por fatores mecânicos. A radiação, portanto, age de forma indireta, provocando o aquecimento do material, e as tensões provocadas ao meio irão provocar a mudança no índice de refração.

Outra forma de alteração do índice de refração do meio com a temperatura se origina na alteração da polarizabilidade atômica provocada pelo aquecimento [3]. As contribuições de todos estes fatores acabam acarretando uma alteração do índice de refração decorrente do aquecimento causado pela incidência de radiação.

Uma instrumentação com base nestes efeitos pode apresentar diversas configurações, e a utilização de um segundo feixe de laser para monitorar a variação induzida por um feixe de excitação pode aumentar ainda mais a sensibilidade térmica.

A sensibilidade, e principalmente a possibilidade de diversos arranjos experimentais, fazem das técnicas fototérmicas uma nova alternativa para o estudo de interfaces [5]. Porém, antes do desenvolvimento de variações das técnicas fototérmicas para o estudo de superfícies, é necessária a melhor compreensão das técnicas clássicas.

Assim um dos objetivos deste trabalho é a montagem de instrumentações de lente térmica na configuração de simples e duplo feixe, aplicando modelos já existentes na literatura.



## 4.2. A Técnica de Lente Térmica (LT)

O efeito de LT é observado quando, após a absorção da luz de um feixe de laser, há geração local de calor no meio absorvedor. A liberação de calor no meio ocorre pelo decaimento não-radioativo de elétrons levados ao estado excitado, efeito este que pode ser observado em gases, líquido e sólidos. A distribuição radial de temperatura, decorrente da absorção de um feixe laser de perfil gaussiano de intensidades, gera um gradiente de índice de refração que atua como uma lente. Como discutimos anteriormente, para a maioria dos líquidos a variação do índice de refração com a temperatura é negativa ( $dn/dT < 0$ ) e a LT formada na amostra é côncava. A conseqüente mudança de fase do feixe (focagem ou desfocagem) pode ser transformada em variações na intensidade no centro do feixe.

Devido à ação da LT o diâmetro do feixe varia e, a partir da variação temporal da intensidade em seu centro, é possível medir a magnitude do efeito e determinar as propriedades termo-ópticas do meio absorvedor.

A primeira observação deste efeito foi feita acidentalmente por Gordon em 1964 [6], que deduziu uma equação para a distância focal da LT formada numa amostra localizada dentro da cavidade de um laser. Mais tarde, em experimentos fora da cavidade, Hu e Whinnery [7] observaram que o efeito de LT poderia ser amplificado focando-se o feixe laser e colocando a amostra na posição de menor raio de curvatura do feixe ( $Z_c$ ), e mostraram a alta sensibilidade desta técnica. Ambos os modelos utilizaram uma aproximação segundo o qual o perfil do índice de refração que atua como uma lente na amostra é parabólico, podendo ser considerado uma perfeita lente fina, livre de aberrações. O “modelo parabólico” descreve bem o efeito de LT, porém não é quantitativamente preciso. Novas aplicações da técnica foram descritas [8] até que um tratamento mais rigoroso foi desenvolvido por Sheldon [9], em 1982, levando em conta a natureza aberrante da LT (modelo aberrante), permitindo determinar com exatidão a propriedades do meio onde se encontra o absorvedor. A partir deste modelo, surgiram diversas aplicações utilizando a técnica de LT com um [10,11] ou mesmo [12,13] feixes de lasers contínuos. Variações dos modelos iniciais para feixe único [14,15], assim como varias revisões sobre LT [4, 16,17], podem ser encontradas na literatura.

Neste trabalho, exploramos, portanto, a técnica de LT, a qual está intimamente ligada às 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.

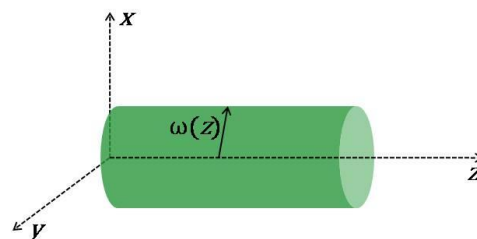


### 4.3. Perfil Gaussiano de Fontes Laser

Por ser uma fonte de luz coerente, concentrada e de alta energia, o laser é a fonte de luz mais comumente usado nas espectroscopias fototérmicas. Aqueles que operam no modo gaussiano fundamental ( $TEM_{00}$ ) são comumente preferidos por sua simples descrição matemática, o que facilita a descrição dos experimentos fototérmicos. Para estes lasers, o perfil de intensidade  $I$ , é dado por [18, 19,20]:

$$I(x, y, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (4.1)$$

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 deste feixe 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 4.1:** 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 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 dado por [21]:

$$\omega_0 = \frac{4\lambda F}{\pi d} \quad (4.2)$$





onde  $\omega_0$  é a menor cintura do feixe possível de se obter com uma lente de distância focal  $F$  sobre a qual incide um feixe colimado com diâmetro  $d$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe. A figura 4.2 ilustra o efeito de redução do diâmetro de um feixe laser por uma lente.

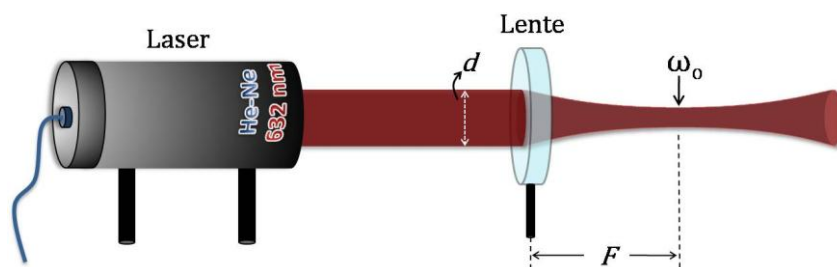


Figura 4.2: Redução máxima de um feixe laser limitada pela difração.

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

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

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:

$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (4.4)$$

#### 4.4. Modelo Aberrante para Estudos de Lente Térmica

Em função das observações experimentais de que o sinal de LT no detector cresce com o aumento da cintura do feixe do laser de prova em relação à cintura do feixe do laser de excitação na amostra, Shen [22,23] propôs um modelo considerando os dois feixes na amostra com diâmetros diferentes. Descrevemos aqui este modelo, chegando à equação da intensidade do laser de prova no detector, a qual utilizamos para ajustar os dados experimentais e obter alguns parâmetros que veremos mais na frente.



## 4.5. Difusão do Calor

O fluxo de calor pode ser expresso por:

$$\vec{\Phi}(\vec{r}, t) = -k\nabla T(\vec{r}, t) \quad (4.5)$$

onde  $k$  é a condutividade térmica e  $T$  a temperatura. A variação da quantidade de calor  $Q$  com o tempo num volume unitário é correspondente ao fluxo de calor que atravessa, mais a taxa de calor gerado (ou absorvido) por fontes (ou sumidouros) nesse volume:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\oint_s d\vec{s} \cdot \vec{\Phi}(\vec{r}, t) + \int_V dV S(\vec{r}, t) \quad (4.6)$$

O termo  $S(\vec{r}, t)$  representa as fontes de calor aplicando a equação (4.5) à segunda, obtendo:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = k \oint_s d\vec{s} \cdot \nabla T(\vec{r}, t) + \int_V dV S(\vec{r}, t) \quad (4.7)$$

Usando o teorema da divergência de Gauss

$$\oint_s d\vec{s} \cdot \vec{A} = \int_V dV \nabla \cdot \vec{A} \quad (4.8)$$

chegamos à seguinte expressão:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \int_V dV [k\nabla^2 T(\vec{r}, t) + S(\vec{r}, t)] \quad (4.9)$$

Lembrando que a porção de calor que produz variação na temperatura de um material é:

$$Q = mc\Delta T \quad (4.10)$$



onde  $m$  é a massa e  $c$  é o calor específico do material. Assim, a taxa de variação de calor em relação ao tempo é:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = mc \frac{\partial T}{\partial t}$$

que, expressando em termos da densidade do meio, temos:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = c\rho \int_V dV \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.11)$$

onde  $\rho$  é a densidade do meio. Substituindo esta equação em (4.7) temos:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k\nabla^2 T(\vec{r}, t) + S(\vec{r}, t) \quad (4.12)$$

A equação (4.12) é chamada de equação da difusão do calor. Para simplificar vamos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T(\vec{r}, t) + \frac{Q(\vec{r}, t)}{k} \quad (4.13)$$

Onde  $D$  é conhecido como a difusividade térmica do material, definida como:

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (4.14)$$

O aumento local  $\Delta T(r, t)$  de temperatura é determinado pela solução da equação de difusão de calor em um meio isotrópico (4.13).

Considerando amostras de baixos coeficientes de absorção ópticas e com dimensões infinitas, tanto na direção radial, como na direção axial e utilizando também a simetria cilíndrica, a resolução da equação (4.13) se resume 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 [6]:



$$Q(r, t) = 2\pi r A I(r) \quad (4.15)$$

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 (4.1) em função da coordenada radial temos [18,19]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_1^2}\right) \quad (4.16)$$

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 no modelo são:  $\Delta T(\infty, t) = 0$  para  $t > 0$  e  $\Delta T(0, t)$  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 [24]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t dr' dt' Q(r') G(r, r', t) \quad (4.17)$$

Sendo a função de Green  $G(r, r', t')$  dada por:

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (4.18)$$

sendo  $J_0$  é a função de Bessel modificada de ordem zero [ $J_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$ ]. Substituindo a função de Green (4.18) na equação (4.17) obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta T(r, t) &= \int_0^\infty \int_0^t dr' dt' 2\pi r' A \frac{2P}{\pi\omega_1^2} \exp\left(-\frac{2r'^2}{\omega_1^2}\right) \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \\ \Delta T(r, t) &= \frac{2PA}{\pi k \omega_1^2} \int_0^t dt' \frac{1}{t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) \times \\ &\quad \times \int_0^\infty dr' r' \exp\left[-r'^2 \left(\frac{2}{\omega_1^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \end{aligned}$$



Usando a formula de recorrência [7]:

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

onde realizamos a seguinte mudança de variáveis:

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

Substituindo as equações anteriores na expressão de  $\Delta T(r, t')$  temos:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2PA}{\pi c \rho \omega_1^2} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \quad (4.19)$$

de onde definimos a seguinte expressão para  $t_c$ :

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (4.20)$$

O valor de  $t_c$  definido acima é 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.

Como o mencionado no capítulo 3, a variação no índice de refração da amostra pode ser escrita em função do aumento de temperatura ( $\Delta T$ ):

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (4.21)$$

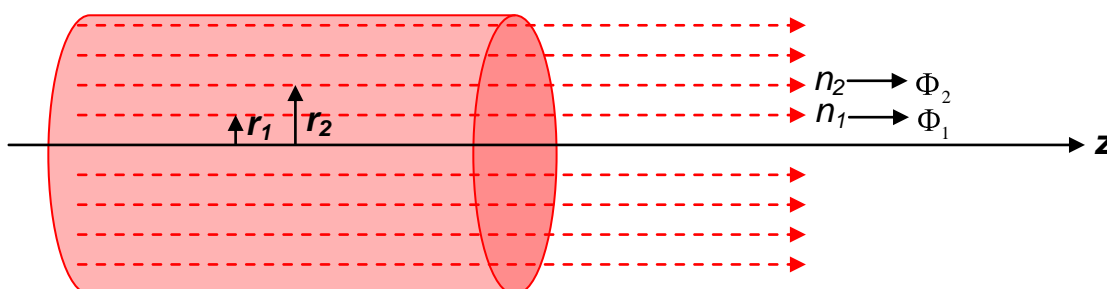
Graças à substituição direta da equação (4.19) em (4.21), conhecemos a dependência espaço-temporal explícita do índice de refração:



$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{2PA}{\pi c \rho \omega_1^2} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \quad (4.22)$$

## 4.6. 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 4.3 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 4.3:** Representação esquemática das frentes de onda do feixe laser de prova [25].

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 expressão [26]:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^t dz [n(r_1, z, t) - n(0, z, t)] \quad (4.23)$$

Substituindo a equação (4.22) na expressão anterior temos:



$$\Phi(r_1, t) = \frac{4P_e AL \, dn/dT}{c\rho\omega_1^2 \lambda_p} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] \quad (4.24)$$

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

$$\theta = -\frac{P_e AL}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (4.25)$$

A grandeza  $\theta$  definida acima representa a magnitude da lente térmica formada. Podemos, portanto, reescrever a equação (4.24) da seguinte forma:

$$\Phi(r_1, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_1^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] \quad (4.26)$$

## 4.7. Modelo Aberrante para LT de Dois Feixes

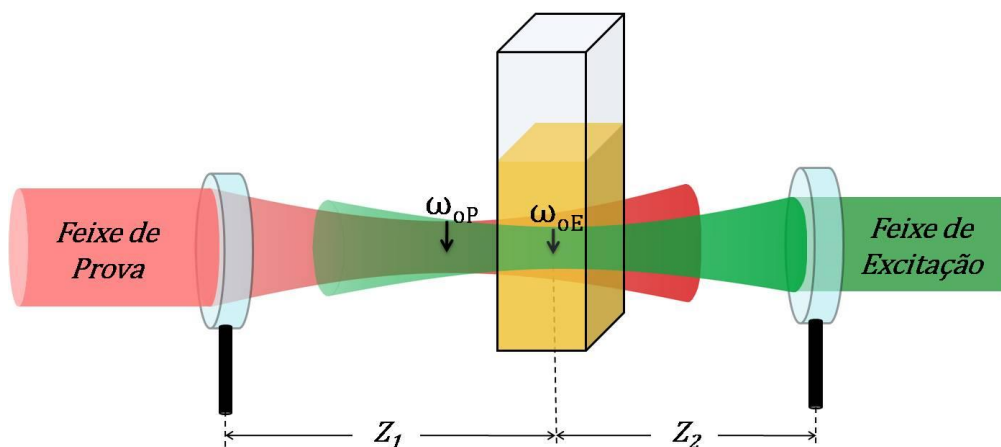
Conforme mencionado anteriormente, a técnica de LT admite a introdução de mais um feixe laser em sua instrumentação, o qual pode ser contínuo ou pulsado. Nestes casos, um laser de alta potência é utilizado para a geração do gradiente de índice de refração, o qual é monitorado pela variação de intensidade no centro de um feixe de monitoramento, normalmente baixa potência. A versatilidade desta técnica torna possível a construção de instrumentações com diferentes arranjos geométricos de alinhamento dos feixes (feixes ortogonais, feixes concorrentes), sendo o alinhamento colinear o mais utilizado.

O uso de dois feixes de laser faz da técnica de LT uma ferramenta analítica poderosa, tornando possível a detecção de absorbâncias da ordem de  $10^{-7}$  unidades [27]. A utilização de lasers pulsados para a excitação da amostra permite não só a determinação das propriedades termo-ópticas do meio, mas também o estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas do absorvedor, como no caso de lente térmica resolvida no tempo (LTRT) [28,29].

Na figura 4.4, 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  $\omega_p$  é raio do laser de prova na posição  $Z_1$ .



**Figura 4.4:** Representação dos dois feixes na amostra para a configuração de modo descasado. A amostra fica na cintura do laser de excitação ( $Z_p$ ), e na posição confocal 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

$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_1} \right)^2 \quad (4.27)$$

$$g = \left( \frac{r}{\omega_p} \right)^2 \quad (4.28)$$

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:

$$m.g = \left( \frac{r}{\omega_1} \right)^2 \quad (4.29)$$

Substituindo a equação (4.29) na equação (4.26) temos a seguinte expressão para a diferença de fase:



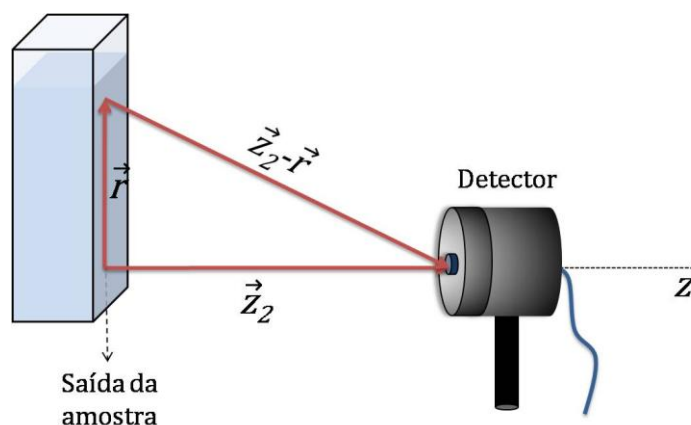


$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] \quad (4.30)$$

A equação 4.30 mostra o comportamento da diferença de fase, em função do tempo, que as frentes de onda sofrem por atravessarem caminhos ópticos diferentes quando  $r$  é igual ao raio do feixe de prova na amostra ( $\omega_{1p}$ ). Podemos ver que a medida que  $m$  aumenta a diferença de fase também aumenta, o que implica no aumento da sensibilidade da lente térmica. É importante lembrar que um aumento de  $m$  significa que o diâmetro do laser de prova aumentou em relação ao diâmetro do laser de excitação. Embora o aumento de  $m$  implique no aumento da sensibilidade da lente térmica, implica também no aumento do tempo para atingir a condição do estado estacionário, ou seja, o tempo de aquisição dos dados será maior. Além disso, a taxa de aumento na fase se torna menor à medida que  $m$  cresce.

## 4.8. Intensidade do Laser de Prova no Detector

Considere o esquema representado na figura 4.5 para o caminho óptico percorrido pelo laser de prova até o detector após o mesmo passar através da amostra (distância  $Z_2$ ).



**Figura 4.5:** 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 [20]:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi} \frac{1}{\omega_p}} \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( 2Z_1 + \frac{r^2}{R_p} \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right] \quad (4.31)$$

onde  $P_p$  é a potência do laser de prova e  $R_p$  e  $\omega_p$  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 [30]:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi} \frac{1}{\omega_p}} \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} Z_1 \right] \exp \left[ -i \left( \frac{\pi r^2}{\lambda_p R_p} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right] \quad (4.32)$$

com  $\Phi$  definido como 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 [22]:

$$U_p(t) = \frac{1}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r dr d\theta U_p(r, Z_1) \left( \frac{1 + \cos\beta}{2} \right) \frac{\exp[-i(2\pi/\lambda_p)|\vec{Z}_2 - \vec{r}|]}{|\vec{Z}_2 - \vec{r}|} \quad (4.33)$$

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  $[(\cos\beta)/2]$  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  $|\vec{Z}_2 - \vec{r}|$ .

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

$$|\vec{Z}_2 - \vec{r}| \approx Z_2 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{r^2}{Z_2^2} \right) \approx Z_2 \quad (4.34)$$

$$\left( \frac{1 + \cos\beta}{2} \right) \approx 1 \quad (4.35)$$

conseqüentemente, o termo exponencial da equação (4.33) pode ser escrito como:



$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \quad (4.36)$$

Substituindo a equação (4.36) na (4.33) ficamos com a seguinte expressão para a integral de difração:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{1}{\lambda_p} \frac{1}{Z_2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r dr d\theta U_p(r, Z_1) \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \right] \quad (4.37)$$

Integrando a equação anterior em  $\theta$ , obtemos:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right] \int_0^\infty r dr U_p(r, Z_1) \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{r^2}{Z_2} \right) \right] \quad (4.38)$$

Substituindo a equação (4.32) no integrando da equação (4.38) obtemos a amplitude complexa do campo elétrico resultante incidente no centro do detector:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C_1 \int_0^\infty r dr \exp \left[ -i \left( \frac{\pi^2}{\lambda_p Z_2} + \frac{\pi}{\lambda_p R_p} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_p^2} \right] \quad (4.39)$$

onde:

$$C_1 = i \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_p} \exp \left( -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \frac{2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left( \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right] \right) \quad (4.40)$$

Lembrando da equação (4.28) e diferenciando-a podemos fazer a seguinte mudança de variável:

$$g = \left( \frac{r}{\omega_p} \right)^2$$
$$dg = \frac{2r}{\omega_p^2} dr \quad (4.41)$$



podemos reescrever a equação (4.39) da seguinte forma:

$$U_p(Z_1 + Z_1, t) = C_1 \int_0^{\infty} dg \exp[-g - i(Vg + \Phi)] \quad (4.42)$$

onde, definimos  $V$  e  $C_2$ , como:

$$V = \frac{\pi}{\omega_p} \left( \frac{\omega_p^2}{R_p} + \frac{\omega_p^2}{Z_2} \right) \quad (4.43)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} \omega_p^2 C_1 \quad (4.44)$$

Reescrevendo as equações (4.3) e (4.4) da propagação de feixes gaussianos, temos [20]:

$$\omega_p^2 = \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.45)$$

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (4.46)$$

também da referência temos:

$$R_p = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (4.47)$$

Substituindo as equações (4.45), (4.46) e (4.47) na equação (4.43) podemos fazer a seguinte simplificação:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.48)$$

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



$$V \cong \frac{Z_1}{Z_c} \quad (4.49)$$

o que nos permite simplificar a equação (4.42), para a forma:

$$U_p(Z_1 + Z_1, t) = C_2 \int_0^{\infty} dg \exp[-(1 + iV)g] \exp[-i\Phi] \quad (4.50)$$

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

$$\exp[-i\Phi] \cong 1 - i\Phi \quad (4.51)$$

Substituindo as equações (4.51) e (4.22) na integral de difração (4.50), obtemos

$$U_p(Z_1 + Z_1, t) = C_2 \int_0^{\infty} dg \cdot \exp[-(1 + iV)g] \times \\ \times \left[ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t dt' \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] \right] \quad (4.52)$$

Integrando primeiramente em  $g$  e depois em  $t'$  obtemos a seguinte expressão para  $U_p$ :

$$U_p(Z_1 + Z_1, t) = \frac{C_2}{1 + iV} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t'/2t_c) + 1 + 2m + V^2} \right] + \right. \\ \left. + i \frac{\theta}{4} \ln \left[ \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right] \right\} \quad (4.53)$$

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:



$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t'/2t_c) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 + \frac{\theta}{4} \ln \left\{ \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right\}^2 \quad (4.54)$$

onde:

$$I(0) = \left| \frac{C_2}{1 + iV} \right|^2 \quad (4.55)$$

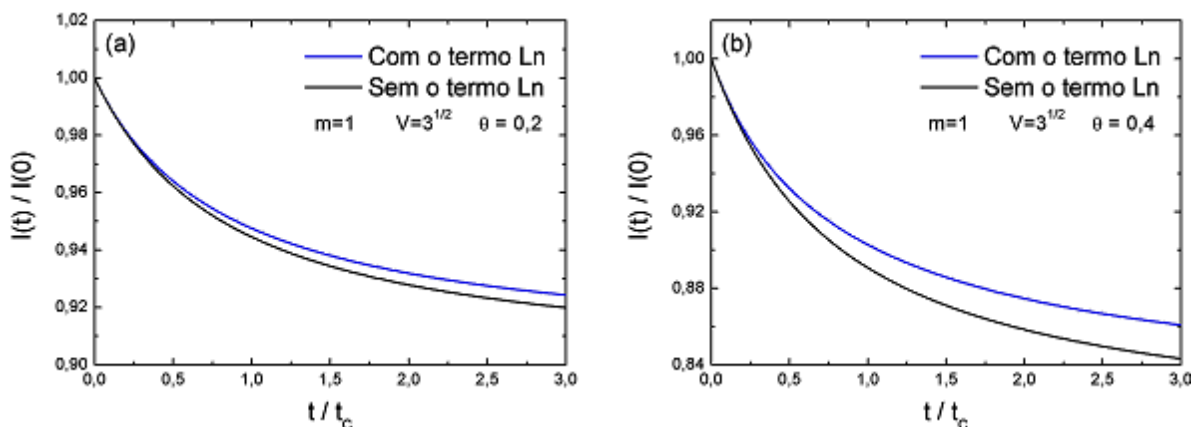
é a intensidade do laser de prova no detector antes da formação da LT na amostra.

Através de simulações (Fig.4.6), pode-se mostrar que o segundo termo da equação 2.47 torna-se desprezível para tempos da ordem de  $t_c$  desde que  $m$  não seja exageradamente grande e  $\theta \ll 1$ . Esta última condição já fora assumida na equação 2.38. Obtemos assim uma expressão simplificada da variação da intensidade no centro do laser de prova no detector:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t'/2t_c) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4.56)$$

onde, como visto anteriormente:

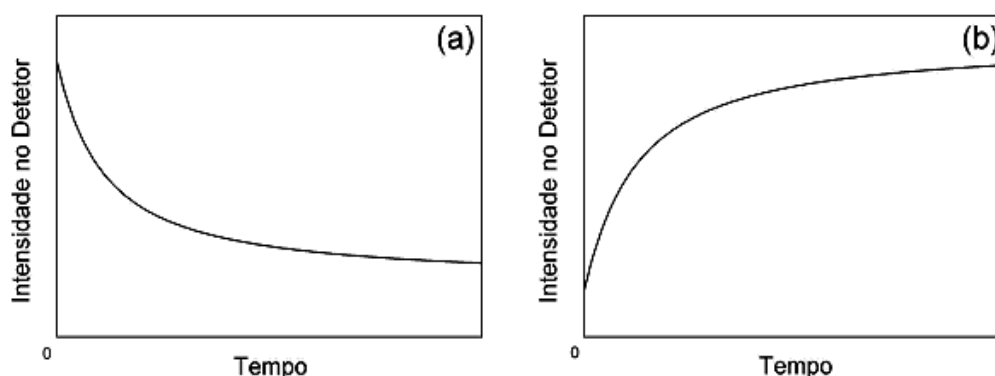
$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_1} \right)^2 ; V \approx \frac{Z_1}{Z_c} \quad e \quad \theta = - \frac{P_e AL}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT}$$



**Figura 4.6:** Efeito do termo logarítmico (Ln) para a intensidade do feixe de prova (a) quando  $\theta = 0,2$  e (b) quando  $\theta = 0,4$  [26].

## 4.9. Curva Característica de LT

A curva característica da lente térmica depende principalmente do sinal de  $(dn/dT)$  (Fig.4.7). Quando o  $(dn/dT)$  for negativo, a lente térmica formada será côncava e provocará divergência do feixe do laser e a curva terá uma concavidade positiva. Já para  $(dn/dT)$  positivo, lente térmica formada será convexa e provocará divergência do feixe do laser e a curva terá uma concavidade negativa. O sinal de  $(dn/dT)$  depende do meio, do comprimento de onda do laser de prova e da temperatura.



**Figura 4.7:** Curva característica da lente térmica em função do tempo para uma amostra com (a)  $(dn/dT) < 0$  e (b)  $(dn/dT) > 0$  [26].

## 4.10. Arranjo e Determinação de Parâmetros Experimentais

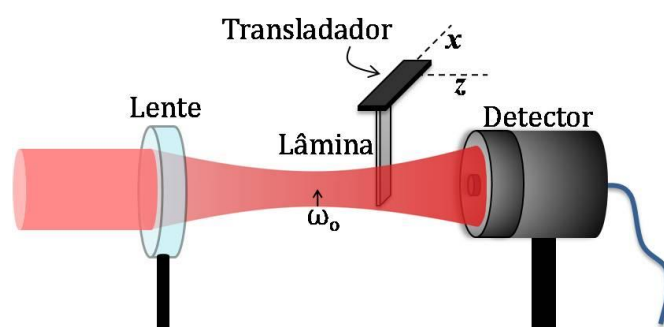
Para a realização das medidas de lente térmica utilizamos um arranjo experimental que utiliza lasers, que incidem na amostra com diferentes cinturas de feixe, situação essa, conhecida como configuração de modo descasado. Um deles, o laser de excitação, tem a função de aquecer a amostra (oleína de palma). O segundo laser é chamado de laser de prova, pois sua função é monitorar a formação do efeito de lente térmica no material.

Antes de se realizar um experimento de lente térmica, é necessário conhecer a distância focal e a cintura do feixe na posição de aquisição do sinal. A distância focal da lente pode ser determinada deslocando-se uma pequena abertura circular (diafragma) ao longo do eixo de propagação do laser e medindo-se a intensidade da luz que atravessa o orifício. A posição correspondente a máxima intensidade é tomada como sendo a distância focal da lente [31].



Conhecendo a distância focal, o próximo passo é determinar a variação do diâmetro do feixe em função da posição em relação à lente. Para isso, foi utilizada uma variação do método conhecido como “*knife-edge*” [32,33], no qual uma lâmina bloqueia o feixe transversalmente à direção de propagação em diferentes posições. Mede-se a intensidade da porção do feixe não bloqueada em função do passo da lâmina, e a derivada da curva obtida revela o perfil de intensidade do feixe para cada posição na seção de corte. Estas medidas são feitas em várias posições no eixo axial, passando pelo foco da lente e indo até alguns centímetros além deste. O menor valor obtido para o raio do laser é a medida da cintura do feixe.

A figura 4.8 mostra uma representação esquemática do arranjo utilizado no método “*knife-edge*”.



**Figura 4.8:** Montagem usada para a obtenção das cinturas dos feixes de excitação e de prova.

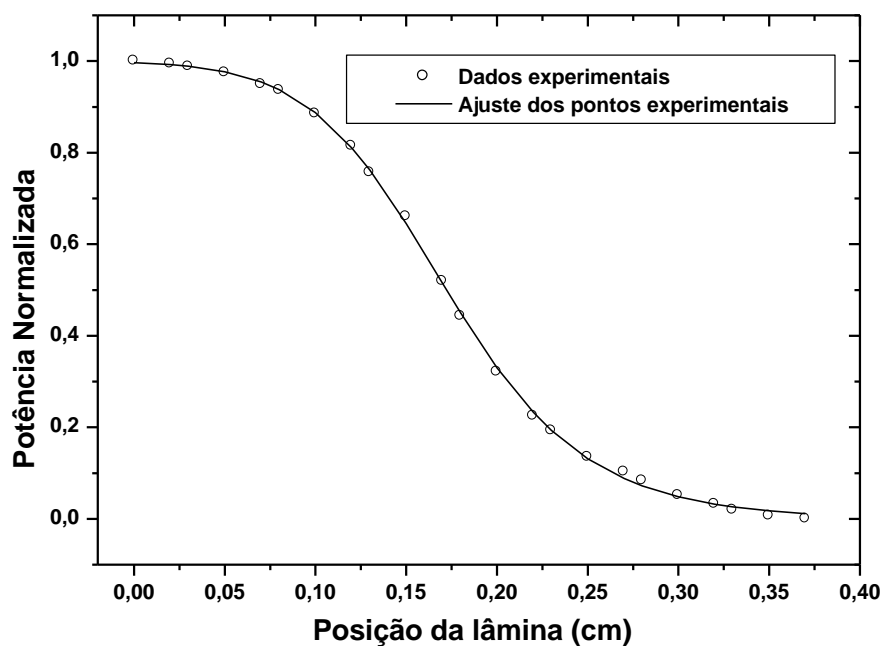
A medida da potência do laser em função da posição de interrupção do obstáculo é dada pela expressão (4.57):

$$P_N = \frac{1}{1 + \exp[-(a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3)]} \quad (4.57)$$

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 4.9 temos os dados experimentais, para uma determinada posição, ajustados pela equação (4.57).



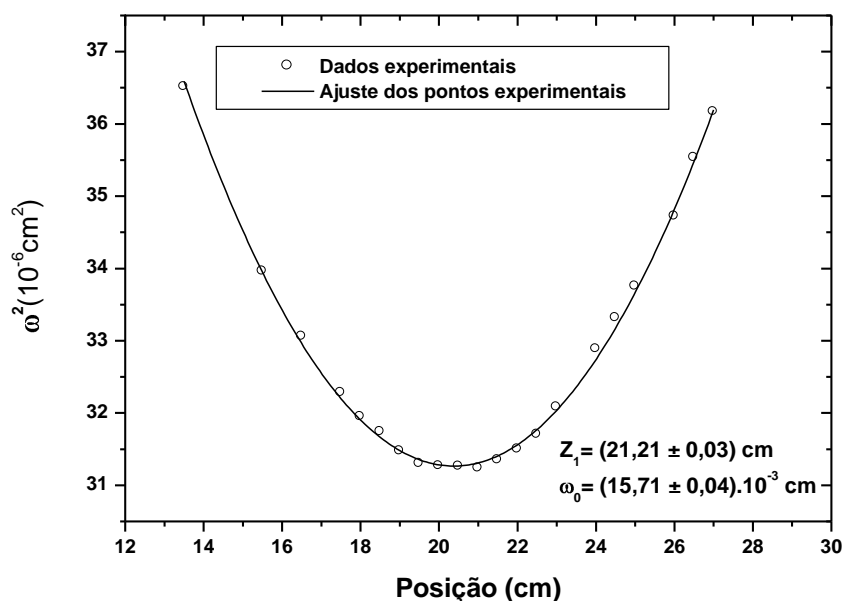


**Figura 4.9:** Medida da potência normalizada do feixe laser de excitação em função da posição da lâmina.

Por intermédio dessas medidas, obtivemos um valor para a cintura do feixe em cada posição do eixo axial. Fazendo o gráfico do quadrado dos valores de  $\omega$  em função da posição, temos uma parábola [34], que pode ser ajustada pela equação:

$$y = a + bz + cz^2 \quad (4.58)$$

Fornecendo as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$ . O centro da parábola ( $Z_1 = -b/2c$ ) indica a posição de menor cintura do feixe, normalmente em torno da distância focal da lente utilizada. Na figura 4.10 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.



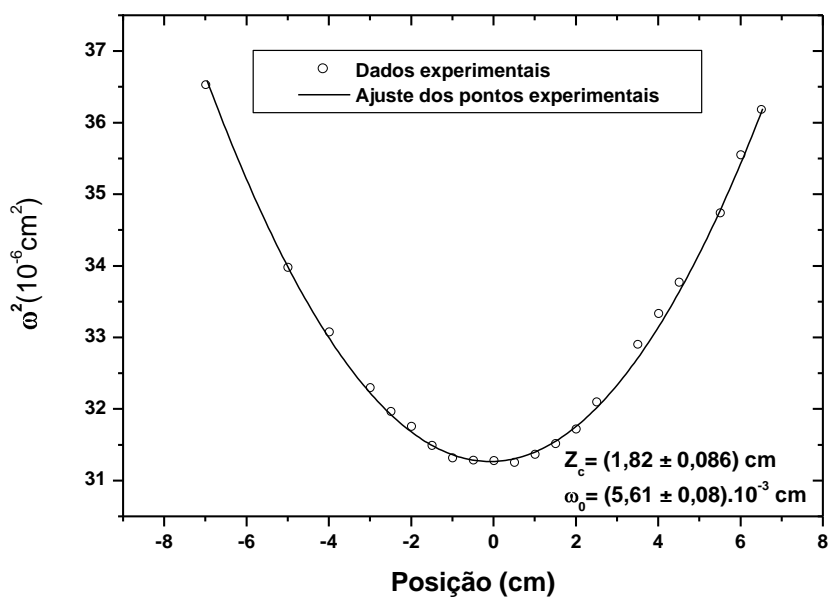
**Figura 4.10:** Quadrado da cintura do feixe do laser de prova em função da distância da lente convergente de foco  $f = 20\text{ cm}$ .

Para determinar o valor do parâmetro confocal do feixe ( $Z_c$ ), fizemos o seguinte procedimento [20]: 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 4.19). De modo que:

$$Z_c = \sqrt{\frac{a}{c}} \quad (4.59)$$

Obtivemos o resultado  $Z_c = 12,25 \pm 0,06 \text{ cm}$ .

Para o feixe laser de excitação temos  $Z_c = 1,85 \pm 0,05 \text{ cm}$ . Utilizando este valor, determinamos o diâmetro da cintura do feixe na posição de foco através do cálculo da equação (4.4). Para este laser obtivemos  $\omega_e = (5,61 \pm 0,008) \times 10^{-3} \text{ cm}$  (Fig. 4.11). Este mesmo procedimento foi usado para determinar o diâmetro do feixe de prova  $\omega_p$ . Após determinar  $\omega_1$  e  $\omega_p$ , calculamos através da equação (4.27) o parâmetro  $m$  que é utilizado na equação de ajuste (4.56). Em nossas medidas trabalhamos com  $V = 1,73$  onde se tem a otimização do sinal de LT demonstrado por Sheldon e colaboradores [22].



**Figura 4.11:** Quadrado da cintura do feixe do laser de excitação, com o centro da parábola em  $Z = 0$ .

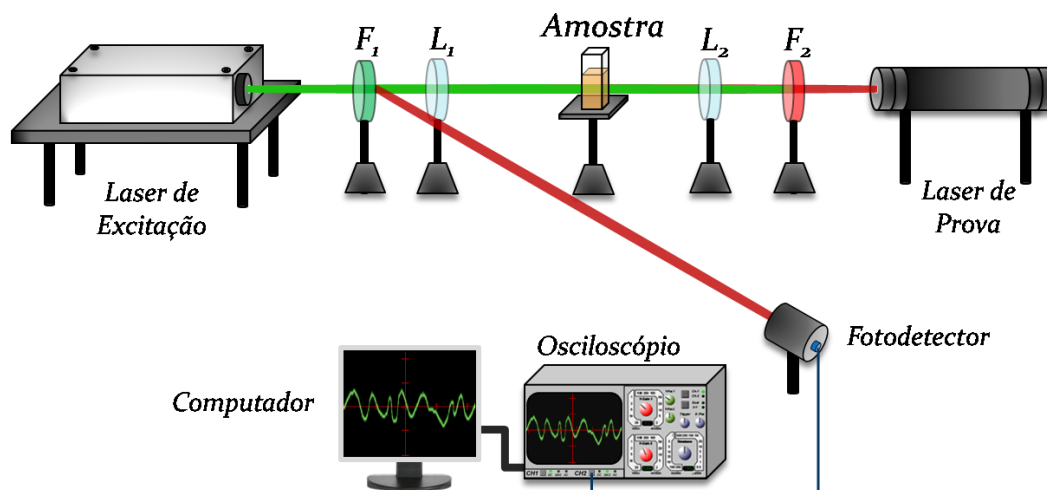
Na tabela 4.1, são mostrados os parâmetros utilizados nas medidas de LT. Os lasers utilizados foram os de 630 e 532 nm de comprimento de onda, estando os mesmos, respectivamente, na região do vermelho e do verde do espectro visível.

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

	Laser de Prova	Laser de Excitação
$\lambda$ (nm)	632	532
$\omega_e$ ( $10^{-3} \text{ cm}$ )	—	$5,61 \pm 0,008$
$\omega_p$ ( $10^{-3} \text{ cm}$ )	$15,71 \pm 0,04$	—
$Z_c$ (cm)	$12,25 \pm 0,06$	$1,85 \pm 0,05$
$m$	$7,89 \pm 0,03$	$7,89 \pm 0,03$
$V$	1,73	1,73



As medidas de lente térmica foram realizadas no laboratório de óptica da UFPA, onde utilizamos dois lasers contra-propagantes na configuração descasada representado. A figura 4.12 esquematiza o arranjo experimental mencionado.



**Figura 4.12:** Representação do arranjo experimental de LT no modo descasado utilizado.

Para aquecer a amostra utilizamos um laser de estado sólido da marca *Laserline* em 532 nm (230 mW), laser este que foi focalizado na amostra de oleína tendo uma cintura de feixe  $\omega_e = 5,61 \pm 0,008 \times 10^{-3}$  cm. Como laser de prova, usou-se um laser de He-Ne da marca *Uniphase* em 632 nm (5,0 mW) com a cintura do feixe na amostra  $\omega_p = 15,71 \pm 0,04 \times 10^{-3}$  cm. O feixe de excitação foi modulado usando um *chopper* óptico *EG&G Instruments*, modelo 651, 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 *Ophir* FPS10, no qual era incide a região central do feixe de prova. A intensidade, medida na forma de voltagem, era registrada por um osciloscópio digital *Hewlett-Packard 54522A* (500 MHz). Através de uma interface de comunicação GPIB *National Instruments* e um computador, usando o programa *HP 34810B BenchLink Scope*, os sinais de lente térmica eram arquivados em 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  $L_1$  ( $f = 20$  cm) no caminho do 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.

## 4.11. Resultados

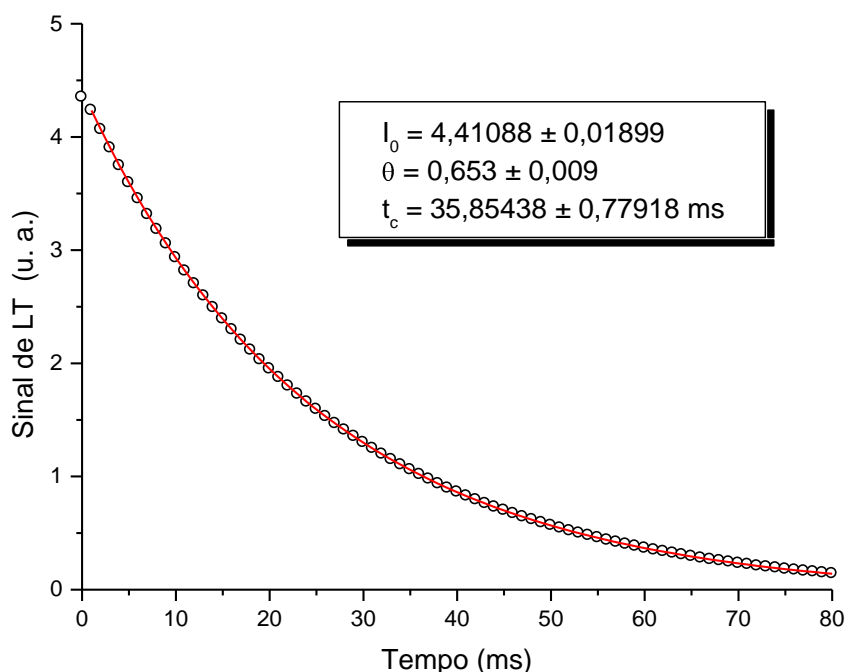
O sinal de LT foi obtido conforme está detalhadamente descrito no capítulo 3 desta dissertação. Este sinal é constituído basicamente da intensidade de luz no centro do detector medido em função do tempo. A figura 4.13 mostra um sinal típico de LT obtido com a configuração descasada. Sabemos que a aquisição 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 4.13: Sinal Típico de LT.

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.

A seguir apresentamos o resultado do experimento de lente térmica formada na amostra de oleína de palma (Fig. 4.14).



**Figura 4.14:** Sinal de LT em função do tempo para a oleína de palma.

° Pontos experimentais; --- Ajuste teórico.

O sinal de LT apresentado na figura 4.14 foi normalizado 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 no mesmo ponto.

O tempo característico,  $t_c = 35,85438 \pm 0,77018 \text{ ms}$ , e a magnitude do sinal de lente térmica,  $\theta = 0,653 \pm 0,009$ , foram obtidos através do ajuste dos pontos experimentais com a equação da variação da intensidade no centro do laser de prova no detector (equação 4.56). O coeficiente de temperatura do índice de refração da oleína de palma foi determinado no Capítulo 3

Como vimos no Capítulo 3 o da oleína é  $dn/dT = -3,821 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , uma vez que:  $P_e = 230 \text{ mW}$  e  $\lambda_p = 632 \text{ nm}$ . O valor do coeficiente de absorção óptica ( $A = 0,028 \text{ cm}^{-1}$ ) foi obtido a partir do espectro de absorbância (Fig. 2.10) com o auxílio da equação (2.8). Usando a equação (4.25) foi obtida a condutividade térmica da oleína,  $k = 5,96 \pm 0,08 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ .

Com o auxílio da equação (4.20) foi obtida a difusividade térmica da oleína de palma cujo valor é  $D = 2,19 \pm 0,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Vale ressaltar que, por serem novos, estes resultados não estão reportados na literatura, contudo, em relação às mesmas propriedades físicas medidas em outros óleos vegetais como, por exemplo, o azeite de oliva, já conhecidos pela literatura [35,36], percebemos uma boa concordância entre os resultados, em ordem de magnitude.



## Conclusões

Nesta fase de nosso trabalho, realizamos um estudo espectroscópico de lente térmica do composto derivado do fruto de palma denominado oleína de palma. Nosso enfoque foi voltado para determinação e caracterização de parâmetros térmicos relacionados à substância, parâmetros estes, representados principalmente pela difusividade e condutividade térmica.

Determinamos também parâmetros experimentais relacionados à espectroscopia de lente térmica como as potências e as cinturas dos feixes lasers de prova e de excitação.

Apesar de algumas dificuldades (obter um bom alinhamento óptico, flutuações do laser, amostras muito absorvedoras), encontramos o valor  $D = 2,19 \pm 0,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  para a difusividade térmica e  $k = 5,96 \pm 0,08 \text{ W/m}^\circ\text{C}$  para a condutividade térmica da oleína de palma.

Devemos aqui reportar que este é um resultado novo, portanto não podemos comparar com nenhum resultado já presente na literatura. Porém, ressaltamos a excelente concordância de nossos resultados, se comparados com os valores já reportados pela literatura [35, 36] para diferentes óleos vegetais comestíveis, como o óleo de oliva.



## Referências Bibliográficas

- [1] BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal spectroscopy for chemical analysis*. New York: Wiley-Interscience, 1996. 584 p. (Chemical analysis, v. 134).
- [2] 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*; J. Appl. Phys.; 75; 3732-3737 (1994).
- [3] SPARKS, M. J. *Optical distortion by heated windows in high-power laser systems*; Appl. Phys.: 42; 5029-5046.
- [4] BAPTISTA, M. S. *Métodos analíticos ultrasensíveis: lente térmica e técnicas correlatas*. Quím. Nova, São Paulo, v. 22, p. 565-573, 1999.
- [5] SNOOK, B. D.; LOWE, R. D.; BAESSO, M. L. *Photothermal spectrometry for membrane and interfacial studies*. Analyst, Cambridge, v. 123, p. 587-593, 1998.
- [6] GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R. *Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples*. J. Appl. Phys., Melville, v. 36, p. 3-8, 1965.
- [7] HU, C.; WHINNERY, J. R. *New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*. Appl. Opt., Washington, v. 12, p.72 – 79, 1973.
- [8] HARRIS, J. M.; DOVICH, N. J. *Thermal lens calorimetry*. Anal. Chem., Columbus, v. 52, p. 695A – 708A, 1980.
- [9] SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THOME, J.M. *laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*. Appl. Opt., Washington, v. 21, p. 1663-1669, 1982.
- [10] ERSKINE, S. R.; FOLEY, C.M.; BOBBITT, D. R. *Single-laser, single beam pump/probe thermal lens spectroscopy*. Apply. Spectrosc., Frederick, v. 41, p. 1189-1193, 1987.
- [11] FRANKO, M.; TRAN, C. D. *Water as a unique médium for thermal lens measurements*. Anal. Chem., Columbus, v. 61, 1660-1666, 1989.
- [12] LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. *Photobleaching of methylene blue in continuous wave thermal lens spectrometry*. Analyst, Cambridge, v. 118, p. 613-616, 1993.





- [13] BAPTISTA, M. S.; TRAN, C. D. *Structural investigation of the effects of nonelectrolytes and surfactants on water by thermal lens spectrometry*. J. Phys. Chem., Saint Louis, v.99, p. 12952-12961, 1995.
- [14] CARTER, C. A.; HARRIS, J. M. *Comparison of models describing the thermal lens effect*. Appl. Opt., Washington, v.23, p. 476-481, 1984.
- [15] GEORGES, j. *A single and simple mathematical expression of the signal for cw-laser thermal lens spectrometry*. Talanta, Amsterdam, v. 41, p. 2015-2023, 1994.
- [16] SNOOK, R. D; LOWE, R. D. *Thermal lens spectrometry: a review*. Analyst, Cambridge, v. 120, p. 2051-2068, 1995.
- [17] FRANKO, M.; TRAN, C. D. *Analytical thermal lens instrumentation*. Ver. Sci. Instrum., Saint Louis, v. 67, 1996, 1-18p.
- [18] YOUNG, M. *Óptica e lasers: fibras e guias de ondas ópticas*. São Paulo: Edusp, 1998. 270p.
- [19] YARIV, A. *Quantum Electronics*, (5th Ed); California: John Wiley e Sons, 1998, 214p.
- [20] SIGMAN, A.E.; *Introduction to lasers and masers*, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [21] CERULLO, G.; LONGHI, S.; NISOLI, M.; STAGIRA, S. and SVELTO, O. *Problems in Laser Physics*; New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001; 95p.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] CARSLAW, H. S.; JAERGER, J., *Conduction of heat in solids*, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [25] PASSOS, J. P. R. *Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido Oleico/Beta Caroteno*, Dissertação de mestrado, DF/UFGA, Universidade Federal do Pará, 2007.
- [26] PEREIRA, J. R. D. *Espectroscopia de Lente Térmica: Propriedades térmicas de cristais líquidos*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1997.



- [27] DOVICH, N. J.; HARRIS, J. M. *Time-resolved thermal lens calorimetry*. Anal. Chem. Columbus, v. 53, p. 106-109, 1981.
- [28] TWAROWSKI, A. J.; KLIGER, D. S. *Multiphoton absorption spectra using thermal blooming*. 1. Theory. Chem. Phys., Amsterdam, v. 20, p.253-258, 1977.
- [29] FISCHER, M.; GEORGES, J. *Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions*. Spectrochim. Acta., Part A, Amsterdam, v. 53, p. 1419 – 1430, 1997.
- [30] 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.
- [31] GUGLIOTTI, M. *Novas aplicações de técnicas fototérmicas para o estudo de interfaces*, Tese de Doutorado, Instituto de Química / USP, São Paulo (SP), 2001.
- [32] SUZAKI, Y.; TACHIBANA, A. *Measurement of the  $\mu\text{m}$  sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge*. Appl. Opt., Washington, v. 14, p. 2809-2810, 1975.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] VALDEZ, R. C.; PÉREZ, J. L. J.; CRUZ-OREA, A.; MARTÍN-MARTÍNEZ, E. S.; *Thermal diffusivity measurements in edible oils using transient thermal lens*. Int. J. Thermophysics, v. 27, nº6, November -2006.
- [36] ALVARADO, J. B.; MOREIRA, S. G. C.; MANSANARES, A. M. and SILVA, E. C.; *Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique*, Review of Scientific Instruments, v 74, nº 1, January – 2003.



## Conclusões Gerais

Foram realizados estudos experimentais para medir propriedades ópticas e térmicas da oleína de palma. Numa primeira abordagem foram feitos espectros de absorção e fluorescência da oleína de palma pura e da mistura de  $\beta$ -caroteno diluído em oleína de palma, com diferentes concentrações. Os espectros mostram que a absorção da oleína está centrada próximo de 397 nm, enquanto o  $\beta$ -caroteno é caracterizado por uma banda com máximo próxima a 461 nm. Para baixas concentrações a máxima absorbância aumenta linearmente com o aumento da concentração de  $\beta$ -caroteno, enquanto a fluorescência diminui. Usando a lei de Beer-Lambert foi encontrado o coeficiente de absorção molar do  $\beta$ -caroteno em oleína de palma,  $\epsilon = 920,802 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ . Este valor é muito pequeno comparado à absorção molar conhecido para  $\beta$ -caroteno diluído em hexano puro a 450 nm, que vale  $\epsilon = 145.000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , segundo a Ref. 10 do Cap. 2. A fim de verificarmos a confiabilidade das medidas, foram feitos espectros de absorção em uma mistura de  $\beta$ -caroteno diluído em hexano puro, e obtivemos  $\epsilon = 117.900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para o coeficiente de extinção do  $\beta$ -caroteno puro diluído em hexano, representando um erro de aproximadamente 18% em relação o reportado pela literatura. Este erro se deve, fundamentalmente, aos procedimentos de preparação da solução, e pode ser minimizado.

Numa segunda abordagem, desenvolvemos uma série de experimentos com o objetivo de medir as características térmicas da oleína de palma. Os espectros de absorção da oleína de palma pura permitiram medir o coeficiente de absorção deste material como sendo  $A = 0,028 \text{ cm}^{-1}$  em 532 nm, que foi o comprimento de onda de um laser usado como fonte térmica para as medidas da difusividade térmica e da condutividade térmica, por lente térmica. Também foi medido o coeficiente termo-óptico do índice de refração,  $(dn/dT)$ , cujo valor  $(-3,821 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ , é negativo, como é de se esperar para a maioria dos líquidos.

No último capítulo, as medidas ópticas da oleína de palma descritas acima foram associadas às medidas de lente térmica realizadas com base no modelo aberrante descartado para estudos de espectroscopia de lente térmica e foram medidos o coeficiente de difusão  $D = (2,19 \pm 0,11) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  e a condutividade térmica  $(k = 5,96 \pm 0,08 \text{ W}/\text{m}^\circ\text{C})$  da oleína de palma. Estas medidas não estão relatadas ainda na literatura, mas os valores das propriedades medidas têm as mesmas ordens de grandeza de outros óleos vegetais já reportados, o que nos leva a confiar nos resultados obtidos.