

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LEONARDO OLIVEIRA MENDES

**ESTUDO COM A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PAS) EM
DIFERENTES AMOSTRAS**

Maringá

2014

LEONARDO OLIVEIRA MENDES

**ESTUDO COM A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PAS) EM
DIFERENTES AMOSTRAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Departamento de Física da Universidade
Estadual de Maringá, como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Física

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano
Baesso

Maringá

2014

“Simplifiqué, simplifiqué” – Henry D. Thoreau.

ESTUDO COM A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PAS) EM DIFERENTES AMOSTRAS

Leonardo Oliveira Mendes

Orientador: Mauro Luciano Baesso

Resumo: O objetivo desta monografia foi estudar os atuais modelos da Espectroscopia Fotoacústica (PAS), partindo do trabalho pioneiro de Rosencwaig e Gersho para diferentes condições de contorno e a aplicação desta técnica no estudo de vidros codopados e de sistemas biológicos, como a evolução do processo de cicatrização.

Palavras Chave: Espectroscopia Fotoacústica, Óptica.

Abstract: The objective of this monograph was to study the current models of Photoacoustic Spectroscopy, starting from the pioneer work of Rosencwaig and Gersho, in different boundary conditions and the application of this technique in the study of biological systems such as the diffusion in dermal application of phytochemicals.

Keywords: Photoacoustic Spectroscopy, Optics.

1.1. Introdução

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é a medição da energia eletromagnética absorvida na matéria, convertida em calor, e detectada via processos acústicos. Embora apenas muito recentemente a técnica tenha chamado a atenção científica, em particular com o desenvolvimento do laser na década de 1960 e pelas pesquisas de A. Rosencwaig e A. Gersho, em meados de 1970, sobre o efeito fotoacústico em sólidos [1], trata-se de uma técnica antiga, pois um "espectrofone" (fig. 2) foi proposto por Alexander G. Bell em 1881, com o intuito de examinar o espectro de absorção dos corpos nas regiões do espectro eletromagnético invisíveis ao olho humano [2].

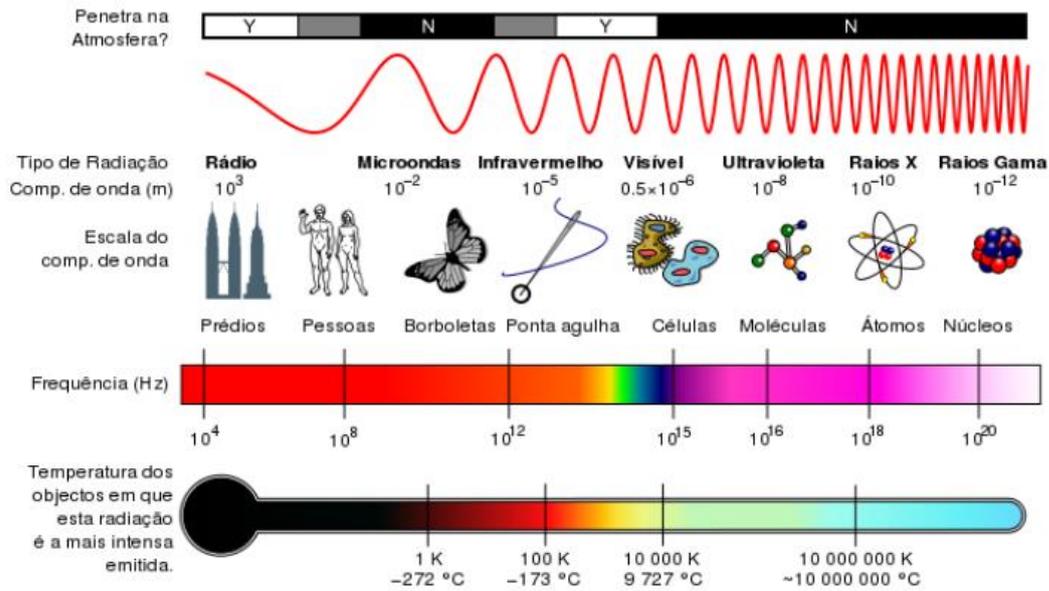


Fig. 1 Espectro eletromagnético [10].

O princípio básico de toda técnica fototérmica (FT) é a absorção da luz por uma amostra, com a subsequente troca do estado termal desta [3], seja por uma alteração na temperatura, seja por reações fotoquímicas, seja por geração de calor ou transferência de energia. Sendo assim, medições de quaisquer das mudanças de temperatura, pressão ou densidade que ocorrem pela absorvância óptica são a base para todas as espectroscopias FT. Vale ressaltar que a análise FT é uma medição indireta da absorção, pois a quantidade medida não é um sinal óptico, mas, sim, uma medição das alterações na amostra e quaisquer dessas alterações são correlacionadas, diretamente, com a absorção de energia eletromagnética.

A técnica PAS tem várias facetas positivas, como o fato de ser uma técnica não destrutiva, sendo possível realizar várias medições com a mesma amostra, exceto em casos relativamente raros nos quais a amostra reage fotoquimicamente (algo que ocorre, em geral, com mais frequência, em materiais biológicos), de tal forma que ela fique comprometida, mudando abruptamente o sinal em função do tempo.

Outra faceta positiva é que, sendo uma medida direta de absorção, a luz transmitida, refletida, espalhada ou emitida não contribui para o sinal. Por causa de tais pontos positivos, a PAS foi utilizada para medir diversos tipos de

materiais, desde polímeros [4], vidros [5,6] até os mais diversos materiais biológicos [7,8].

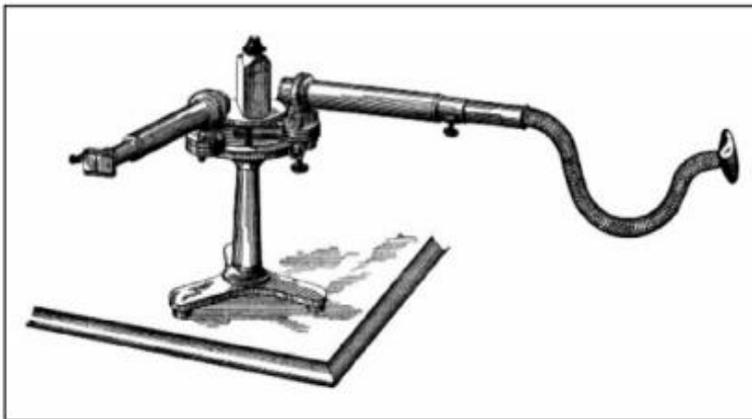


Fig. 2 - Espectrofone proposto por A. G. Bell[11].

Como foi dito anteriormente, a técnica PAS, por ser uma técnica não destrutiva e por possibilitar medições de diversos estados da matéria, além de permitir uma análise de absorção e permeabilidade, tornou-se uma ferramenta muito utilizada para medir substâncias biológicas.

1.2. Fenômeno fotoacústico

Vale a pena lembrar aqui os fenômenos que ocorrem quando uma amostra (em especial um sólido) é iluminada com uma luz incidente: não há somente a variação de temperatura local (que propaga uma onda mecânica no material, detectada posteriormente devido a propagação desta no ar que envolve a amostra), mas também pode haver alteração no índice de refração, deformações mecânicas superficiais, além de radiação infravermelha, como mostrado na fig. 3.

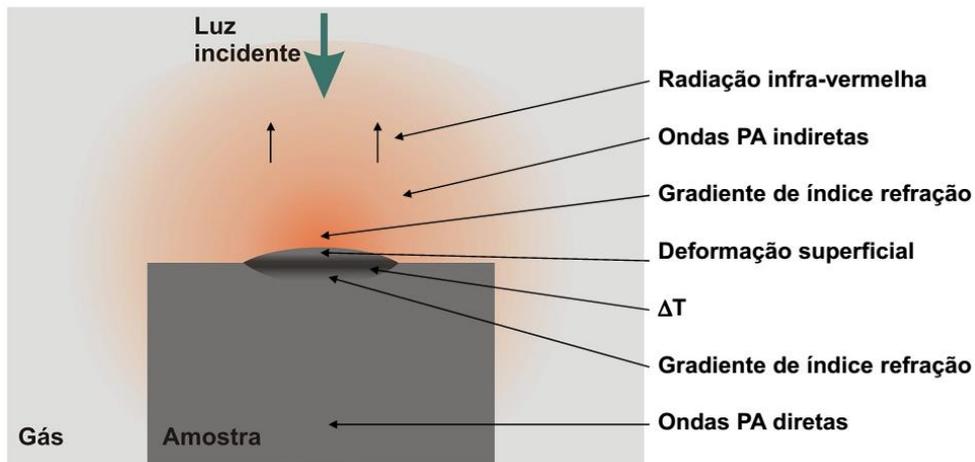


Fig. 3 – Efeitos fototérmicos

Além disso, durante a relaxação da amostra, há a possibilidade de relaxações não térmicas, tais como luminescência, fotoquímica e a fotoelétrica. De qualquer forma, tal possibilidade pode ser minimizada com um arranjo experimental adequado (tomando, por exemplo, a luminescência: se a célula for feita de um material não absorvente, a luz emitida será completamente refletida e, eventualmente, será reabsorvida pela amostra e transformada em calor. É claro que isso é apenas uma idealização porque nenhum material é completamente refletor; de qualquer forma, o efeito é consideravelmente pequeno e, pelo menos em princípio, pode ser continuamente minimizado).

Embora o fenômeno de difusão térmica seja o mais comum, outros fenômenos estão associados à geração de sinais fotoacústicos, como mostrado na figura 4.

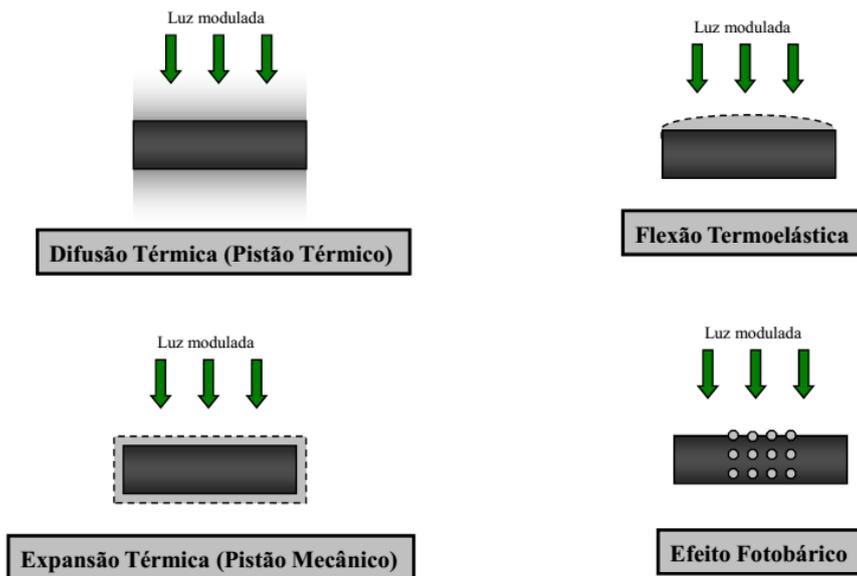


Fig. 4 Mecanismos de geração de sinal fotoacústico.

Flexão termoelástica: pode existir um acoplamento entre o campo elástico e o campo de temperatura, ocasionando uma perturbação na amostra que gerará sinal fotoacústico.

Expansão térmica: a amostra se expande e se contrai com a luz modulada, gerando uma variação de pressão na célula que é detectada pelo microfone.

Efeito Fotobárico: esse efeito é mais comumente encontrado em plantas realizando fotossíntese. Aí, a evolução de oxigênio induzida pela luz faz com que ocorram alterações de pressão na fase do ar, resultando num sinal fotoacústico que é comparável em magnitude àquele causado pelo mecanismo fototérmico[9].

Dedicar-nos-emos ao estudo da difusão térmica por ser o fenômeno mais comum e mais importante na teoria da espectroscopia fotoacústica. Antes, no entanto, é sensato fazer uma esquematização da técnica experimental.

1.3. Arranjo Experimental

O arranjo experimental para a técnica fotoacústica é o mesmo que vem sendo utilizado no Grupo de Fenômenos Fotoacústicos e Fototérmicos (GEFF) há vários anos, que conta com uma lâmpada de xenônio (Xe) de 1000W, um

monocromador, um modulador mecânico, filtros de luz, uma célula fechada contendo a amostra, um microfone, um *lock-in* e um computador com interface para transferência de dados [7].

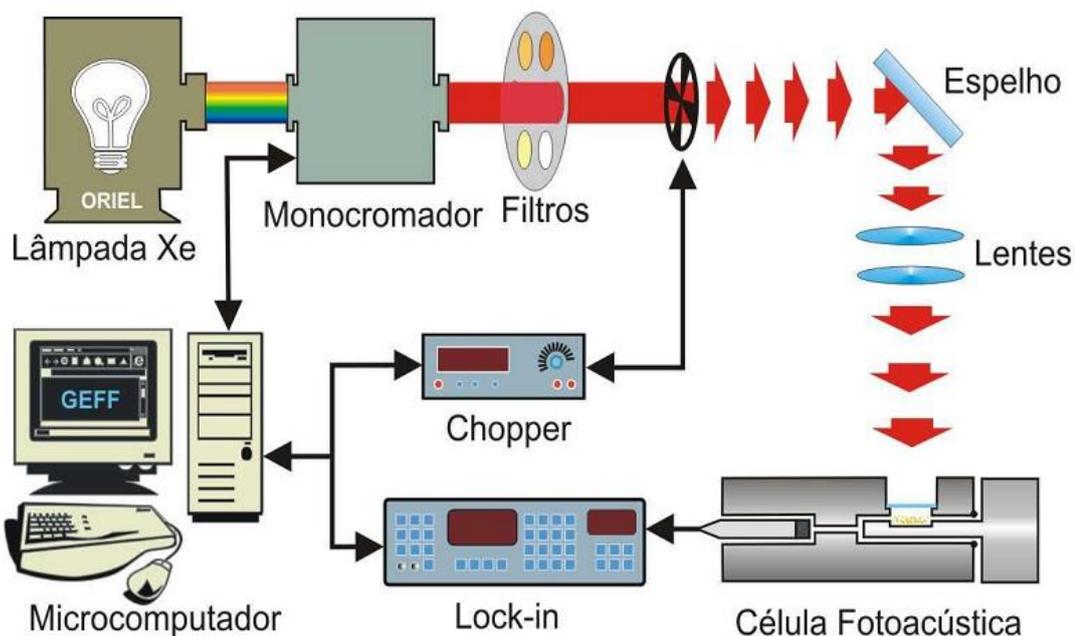


Fig. 5 Arranjo experimental da PAS

O esquema do experimento é o seguinte: uma lâmpada (de xenônio, no caso específico) emite luz branca, que é dispersada pelo monocromador, resultando em um feixe monocromático. Tal feixe, depois de passar por um determinado filtro, é modulado, com uma frequência ajustável, por um modulador mecânico. Finalmente, o feixe passa por um arranjo óptico e ilumina a amostra. Devido alguns dos mecanismos citados, há uma variação de pressão na célula que é detectada por um microfone. Esse é o sinal fotoacústico, que é pré-processado por um *lock-in* (que recebe, também, a frequência do modulador) e, depois, o sinal é enviado ao computador para transferência e análise de dados.

Além da célula demonstrada no esquema acima, outras células podem ser utilizadas no mesmo arranjo experimental, com diferentes propósitos.

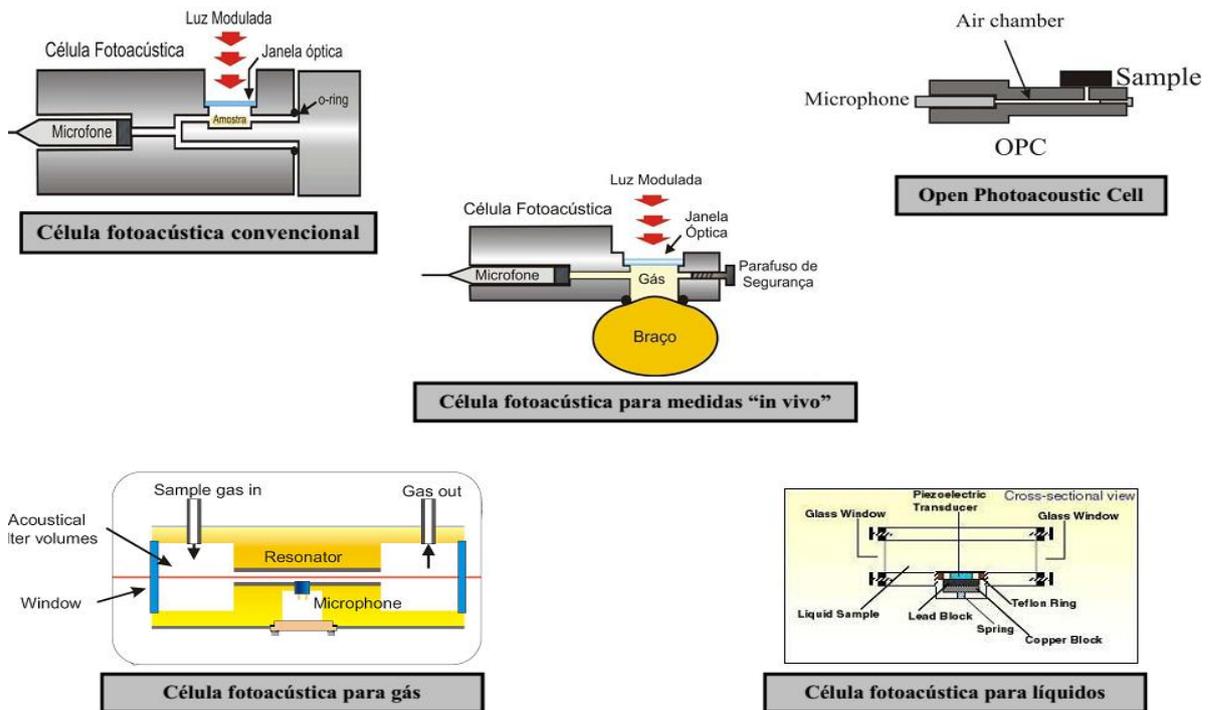


Fig. 6 Diversas células fotoacústicas.

1.4. O modelo de pistão (difusão térmica)

Foi utilizado, no decorrer desta pesquisa, como modelo teórico, o de Rosencwaig-Gersho [1], que propõe que a fonte primária de sinal acústico vem do fluxo periódico de calor para o gás em volta da amostra. Esse fluxo causa um movimento oscilatório de uma fina camada de gás na fronteira com a amostra e é este movimento que produz o sinal acústico detectado na célula fotoacústica. É um modelo bastante aceito e que explica bem o fenômeno fotoacústico no tipo de amostra utilizada.

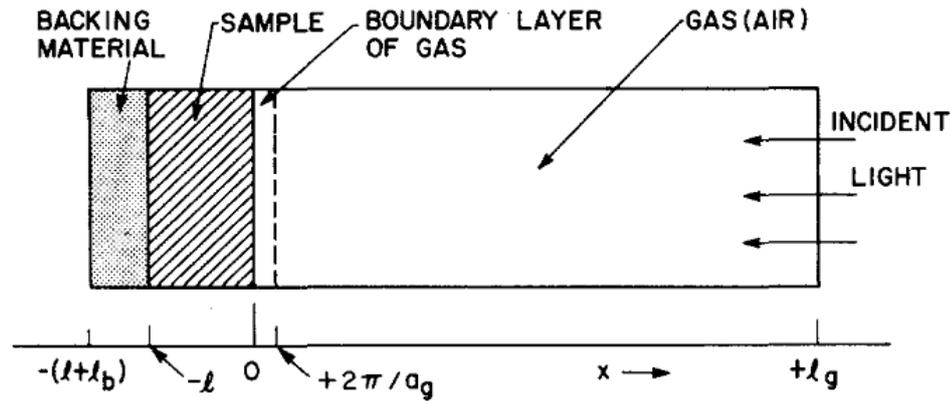


Fig. 7 Visualização dos parâmetros do modelo teórico[1], onde *sample* é a amostra, *backing material* é o material do fundo, *incident light* é a luz incidente e a *boundary layer of gas* é a camada de fronteira entre o gás e a amostra.

Nosso objetivo agora é encontrar a expansão da camada fronteira de gás, considerando um gás ideal e a expansão adiabática: $PV^\gamma = cte$ (1). Buscamos uma solução em termos dos diferentes regimes de material (termicamente grosso, termicamente fino, opticamente opaca e opticamente transparente) e em termos da frequência de modulação da luz incidente.

A variação na pressão é dada por

$$\partial(PV^\gamma) = \partial P(V^\gamma) + \gamma P V^{\gamma-1} \partial V = 0 \quad (2)$$

ou ainda,

$$\partial P = \frac{\gamma P}{V} (-\partial V) \quad (3)$$

Para o gás ideal e em módulo, a variação de pressão é dada por:

$$\frac{\partial V}{V} = \frac{\partial x}{l_g} \quad (4)$$

Unindo as equações (3) e (4), obtemos:

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P}{l_g} \partial x(t) \quad (5)$$

onde $\partial x(t) = \frac{2\pi\mu_g\theta_{med}}{T_0}$. Se utilizarmos $\theta_{med} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}}\theta(0)\exp -\frac{i\pi}{4}$ (uma distribuição gaussiana de temperatura) e substituirmos em (5), escrevemos P como:

$$\partial P(t) = \frac{\gamma P \theta(0)}{l_g \alpha_g T_0 \sqrt{2}} \exp i \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) \quad (6)$$

O sinal fotoacústico é a parte não temporal da pressão (6):

$$S_f = \frac{\gamma P}{l_g \alpha_g \sqrt{2} T_0} \theta(0) \exp -\frac{i\pi}{4} \quad (7)$$

Agora, precisamos a distribuição inicial no sistema físico. Para isso, precisamos resolver a equação de difusão de calor dada pelo sistema[1]:

$$\phi_{xx} = \frac{1}{\alpha_s} \phi_t - A \exp \beta x [1 + \exp j\omega t], \quad A = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s}, \quad -l \leq x \leq 0 \quad (8a)$$

$$\phi_{xx} = \frac{1}{\alpha_b} \phi_t, \quad -l - l_b \leq x \leq -l \quad (8b)$$

$$\phi_{xx} = \frac{1}{\alpha_g} \phi_t, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (8c)$$

onde a primeira equação é do sólido e o termo adicional é a fonte de calor, η é a eficiência com que luz absorvida de comprimento λ é convertida em calor por processos de relaxamento não radiativos. Aqui assumiremos $\eta = 1$ por simplicidade.

A parte real da solução complexa $\phi(x, t)$ é a solução de interesse físico e representa a temperatura da célula relativa à temperatura ambiente em função da posição e do tempo. Então, o campo de temperatura na célula é dado por $T(x, t) = Re[\phi(x, t)] + \Phi$, onde Φ é a temperatura ambiente.

Para determinar completamente as soluções da difusão de calor, precisamos obter as condições de contorno necessárias.

Tais condições são obtidas impondo as condições de continuidade para a temperatura e para o fluxo de calor nas fronteiras $x = 0, x = -l$, e pela restrição que a temperatura nas paredes da célula $x = l_g, x = -l - l_b$ é igual à temperatura ambiente. Finalmente, assumimos que as dimensões da célula são

pequenas o suficiente para ignorar a convecção de calor no gás em condições estacionárias.

Definimos, também, os seguintes parâmetros: k_i é a condutividade térmica do material i (cal/cm sec °C); ρ_i a densidade do material i ($\frac{g}{cm^3}$); C_i o calor específico do material i (cal/g°C); $\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i}$ a difusividade térmica do material i (cm^2/sec); $a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$ o coeficiente de difusão térmica do material i (cm^{-1}); $\mu_i = 1/a_i$ o comprimento de difusão térmica do material i (cm). $i = s, g, b$, onde s é o sólido, g é o gás e b é o suporte, respectivamente e ω é a frequência de modulação da luz incidente (medida em radianos/sec)

Munido de tais condições, conseguimos resolver o sistema de equações e a solução $\phi(x, t)$ (desprezando transientes; note-se que a solução é obtida via separação de variáveis) é:

$$\phi(x, t) = \frac{1}{l_b} (x + l + l_b) W_0 + W \exp[\sigma_b (x + l) + j\omega t], \quad -l - l_b \leq x \leq -l \quad (9a)$$

$$\phi(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp \beta x + [U \exp \sigma_s x + V \exp -\sigma_s x - E \exp \beta x] \exp j\omega t, \quad -l \leq x \leq 0 \quad (9b)$$

$$\phi(x, t) = \left(1 - \frac{x}{l_g}\right) \theta_0 + \theta \exp[-\sigma_g x + j\omega t], \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (9c)$$

onde W, U, V, E, θ são constantes complexas, $e_1, e_2, d, W_0, \theta_0$ são constantes reais e

$$\sigma_i = (1 + j) a_i, \quad a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$$

Em particular, note que θ, W representam as amplitudes complexas das temperaturas periódicas na fronteira amostra-gás ($x = 0$) e na fronteira amostra-backing ($x = -l$), respectivamente. A solução do backing e do gás já assume que a temperatura relativa com o ambiente é zero nas extremidades da

célula (como discutido acima). As quantidades W_0, θ_0 representam o componente dc da temperatura nas superfícies da amostra em $x = -l$ e $x = 0$, respectivamente. As quantidades E e d , determinadas pela equação (9b) do sistema (especificamente, a partir do termo de fonte), são dadas por:

$$d = -\left(\frac{A}{\beta^2}\right)$$

$$E = A(\beta^2 - \sigma_s^2)^{-1} = \beta l_0 [2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)]^{-1}$$

Escrevendo explicitamente as condições de continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas superfícies da amostra:

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (10a)$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t) \quad (10b)$$

$$k_g \partial_x \phi_g(0, t) = k_s \partial_x \phi_s(0, t) \quad (10c)$$

$$k_b \partial_x \phi_b(-l, t) = k_s \partial_x \phi_s(-l, t) \quad (10d)$$

sendo os subíndices s, b e g identificam a solução da equação (9) para a amostra, o gás e o *backing*. Essas restrições se aplicam, separadamente, ao componente dc e ao componente senoidal da solução. Das equações (10), obtemos para o componente dc:

$$\theta_0 = e_1 + d \quad (11a)$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l + d \exp -\beta l \quad (11b)$$

$$-\left(\frac{k_g}{l_g}\right) \theta_0 = k_s e_2 + k_s \beta d \quad (11c)$$

$$\left(\frac{k_b}{l_b}\right) W = k_s e_2 + k_s \beta d \exp -\beta l \quad (11d)$$

Aplicando as equações (10) para o componente senoidal da solução:

$$\theta = U + V - E \quad (12a)$$

$$W = U \exp -\sigma_s l + V \exp \sigma_s l - E \exp -\beta l \quad (12b)$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \beta E \quad (12c)$$

$$k_b \sigma_b W = U \exp -\sigma_s l - k_s \sigma_s V \exp \sigma_s l - k_s \beta E \exp -\beta l \quad (12d)$$

Essas equações, junto com a expressão para E, determinam os coeficientes θ , U, V, W. Assim, as soluções das equações (11) e (12) determinam a distribuição de temperatura (9) em função dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema. A solução explícita para θ (isto é, a amplitude complexa da temperatura periódica na fronteira gás-sólido) é dada por:

$$\theta = \frac{\frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left((r-1)(b+1) \exp \sigma_s l - (r+1)(b-1) \exp -\sigma_s l + 2(b-r) \exp -\beta l \right)}{(g+1)(b+1) \exp \sigma_s l - (g-1)(b-1) \exp -\sigma_s l} \quad (13)$$

onde,

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s},$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s},$$

$$r = \frac{(1-j)\beta}{2a_s},$$

$$\sigma_s = (1+j)a_s.$$

Isso significa que (13) pode ser calculado usando valores de parâmetros específicos (que dependem do sólido estudado). O resultado será um número complexo, onde as partes real e imaginária θ_1, θ_2 , respectivamente, representam as componentes em fase e em quadratura da variação periódica de temperatura na superfície ($x = 0$) da amostra. O valor de fato da temperatura em $x = 0$ é dado por:

$$T(0, t) = \Phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t$$

onde Φ é a temperatura nas paredes da célula e θ_0 o aumento na temperatura devido ao componente estacionário do calor absorvido.

Agora, munido da solução explícita para θ , podemos substituir na equação para o sinal fotoacústico (7). Depois de algum trabalho algébrico, obtemos:

$$S_f = \frac{\beta I_0 \gamma P_0 \exp \frac{-i\pi}{4}}{2\sqrt{2} k_s l g \alpha_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{((r-1)(b+1) \exp \sigma_s l - (r+1)(b-1) \exp -\sigma_s l + 2(b-r) \exp -\beta l)}{((r-1)(b+1) \exp \sigma_s l - (r+1)(b-1) \exp -\sigma_s l + 2(b-r) \exp -\beta l)} \quad (14)$$

em que os parâmetros b , g , r , σ_s são iguais aos definidos anteriormente. Nas temperaturas próximas da temperatura ambiente, os componentes dc da distribuição de temperatura não precisam ser calculados. Então, (14) pode ser usada para calcular a magnitude e a fase da onda de pressão acústica gerada pelo efeito fotoacústico.

Mesmo com a solução formal para a variação de pressão (substituindo (14) em (6)), a expressão é difícil de interpretar devido a complexidade da equação (14). Assim, estudaremos alguns casos limites e depois analisaremos a concordância da teoria com dados experimentais (o leitor interessado em saber a definição de opticamente fino ou grosso e termicamente fino ou grosso deve se referir ao apêndice A).

1.5. Casos especiais

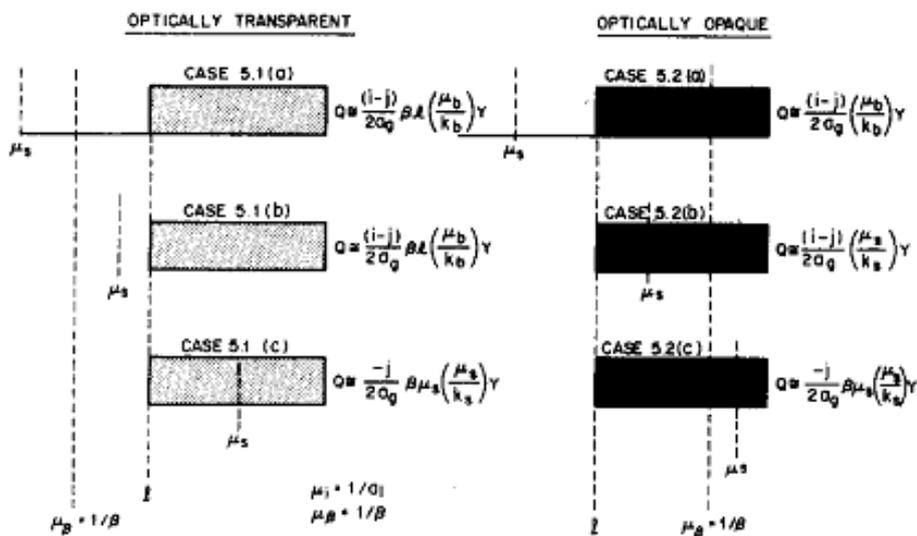


Fig. 8 Casos especiais estudados no texto [1], em que o caso da esquerda é o opticamente transparente e o da direita é o opticamente opaco.

Em certos casos limites, a expressão para o sinal fotoacústico (14) torna-se comparativamente simples. Separamos tais casos de acordo com a opacidade óptica dos sólidos, determinada pela relação entre comprimento de absorção óptica $\mu_\beta = \frac{1}{\beta}$ e a espessura l da amostra. Para cada categoria de opacidade óptica, consideramos três casos de acordo com a magnitude relativa do comprimento de difusão térmica μ_s quando comparado ao comprimento físico l e ao comprimento de absorção óptica. Assumimos (em todos os casos) que $g < b$ e $b \sim 1$, ou seja, $k_g a_g < k_b a_b$ e $k_b a_b \sim k_s a_s$.

Todos os casos que estudaremos estão exemplificados na figura 8, onde $Q = S_f$. É conveniente definir:

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0 \exp - \frac{i\pi}{4}}{2\sqrt{2} l_g T_0}$$

que sempre aparece em S_f como um fator constante.

Caso 1: Sólidos opticamente transparentes ($\mu_\beta > 1$)

Caso 1a: Sólidos termicamente finos I ($\mu_s \gg l; \mu_s > \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 1 - \beta l$ e $\exp \pm \sigma_s l \cong 1$. Também fazemos $|r| > 1$ na equação (14). Então, obtemos:

$$S_f = \frac{lY}{2a_g a_b k_b} (\beta - 2a_s b - j\beta) \cong \frac{\frac{(1-j)\beta l}{2} (\mu_b/a_g)}{k_b} Y. \quad (15)$$

O sinal fotoacústico é, então, proporcional a βl e, como $\frac{\mu_b}{a_g}$ é proporcional a ω^{-1} , o sinal fotoacústico varia inversamente com a frequência da fonte. Para esse caso termicamente fino, as propriedades térmicas do material do suporte estão na expressão para S_f .

Caso 1b: Sólidos termicamente finos II ($\mu_s > l; \mu_s < \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 1 - \beta l$, $\exp \pm \sigma_s l \cong 1 \pm \sigma_s l$ e $|r| < 1$ na equação (14). Obtemos:

$$S_f = \frac{\beta Y l}{4k_s a_g a_s^3 b} [(\beta^2 + 2a_s^2) + j(\beta^2 - 2a_s^2)] \cong \frac{(1-j)\beta l}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b}\right) Y. \quad (16)$$

O sinal fotoacústico é de novo proporcional a βl , varia inversamente com a frequência e depende das propriedades térmicas do material do suporte. Equação (16) é idêntica à equação (15).

Caso 1c: Sólidos termicamente grossos ($\mu_s < l; \mu_s \ll \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 1 - \beta l$, $\exp -\sigma_s l \cong 0$ e $|r| \ll 1$. O sinal fotoacústico então se torna:

$$S_f \cong -j \left(\frac{\beta \mu_s}{2a_g}\right) \left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) Y. \quad (17)$$

Aqui, diferentemente de (15) e (16), o sinal é proporcional a $\beta \mu_s$ ao invés de ser proporcional a βl . Isso significa algo muito interessante fisicamente, a saber, que apenas a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica μ_s contribui para o sinal, mesmo que a luz esteja sendo absorvida em todo o comprimento l do sólido. Também, como $\mu_s < l$, as propriedades térmicas presentes na equação (14) são do sólido, não do material do suporte. A dependência do sinal fotoacústico com a frequência é dada por: $S_f \propto \omega^{-3/2}$.

Caso 2: Sólidos opticamente opacos ($\mu_\beta \ll l$)

Caso 2a: Sólidos termicamente finos ($\mu_s \gg l; \mu_s \gg \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 0$, $\exp \pm \sigma_s l \cong 1$ e $|r| \gg 1$. Obtemos:

$$S_f = \frac{1-j}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b}\right) Y. \quad (18)$$

Nesse caso, temos “opacidade” fotoacústica, no sentido que nosso sinal fotoacústico independe de β . Esse é o caso de um absorvedor muito escuro (tal

como carvão). O sinal é bem forte e depende das propriedades térmicas do material do suporte e varia inversamente com a frequência da fonte.

Caso 2b: Sólidos termicamente grossos I ($\mu_s < l; \mu_s > \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 0$, $\exp -\sigma_s l \cong 0$ e $|r| > 1$. Obtemos:

$$S_f \cong \frac{Y}{2\alpha_g \alpha_s k_s \beta} (\beta - 2\alpha_s - j\beta) \cong \frac{1-j}{2\alpha_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) Y. \quad (19)$$

Equação (19) é análoga à equação (18), mas os parâmetros térmicos do suporte são substituídos pelos do sólido. De novo, o sinal independe de β e é inversamente proporcional à frequência.

Caso 2c: Sólidos termicamente grossos II ($\mu_s \ll l; \mu_s < \mu_\beta$)

Expandimos em série $\exp -\beta l \cong 0$, $\exp -\sigma_s l \cong 0$ e $|r| < 1$. Obtemos:

$$S_f = -\frac{j\beta Y}{4\alpha_g \alpha_s^3 k_s} (2\alpha_s - \beta + j\beta) = -\frac{j\beta \mu_s}{2\alpha_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) Y. \quad (20)$$

Esse é um caso extremamente importante e interessante. Ópticamente, estamos lidando com um sólido extremamente opaco ($\beta l \gg 1$). Mesmo assim, enquanto $\beta \mu_s < 1 \rightarrow \mu_s < \mu_\beta$, o sólido não é fotoacusticamente opaco, pois, como no caso 1c, somente luz absorvida no primeiro comprimento de difusão térmica, μ_s , contribuirá para o sinal fotoacústico. Então, mesmo que o sólido seja ópticamente opaco, o sinal fotoacústico será dado por: $S_f \propto \beta \mu_s$. Como no caso 1c, o sinal depende de propriedades térmicas do sólido e é proporcional a $\omega^{-3/2}$.

Nossas expressões mostraram que o sinal fotoacústico é governado, em última análise, pelo comprimento de difusão térmica do sólido. Então, mesmo um sólido ópticamente opaco não é necessariamente opaco fotoacusticamente. De fato, desde que $\beta \mu_s < 1$, o sinal fotoacústico será proporcional a β , mesmo que a espessura óptica da amostra seja muito maior que 1. Como o comprimento de difusão térmica pode ser alterado mudando a frequência ω de modulação da luz, é possível, com a técnica fotoacústica, obter espectros de absorção óptica em qualquer (a não os mais opacos) sólido. Essa capacidade da fotoacústica, aliada ao fato dela ser insensível à luz espalhada, faz do seu uso

para o estudo de materiais sólidos e semi-sólidos altamente atrativos. Em especial, tais características dão à técnica fotoacústica um potencial único para o estudo não-invasivo de tecidos humanos *in vivo*. Tal potencial foi levado a cabo em diversas pesquisas e, em particular, em uma pesquisa realizada pelo Grupo de Estudos Fototérmicos e Fotoacústicos (GEFF) da UEM (no qual o graduando não teve participação), sobre a qualidade de diversos protetores solares *in vivo*. [12]

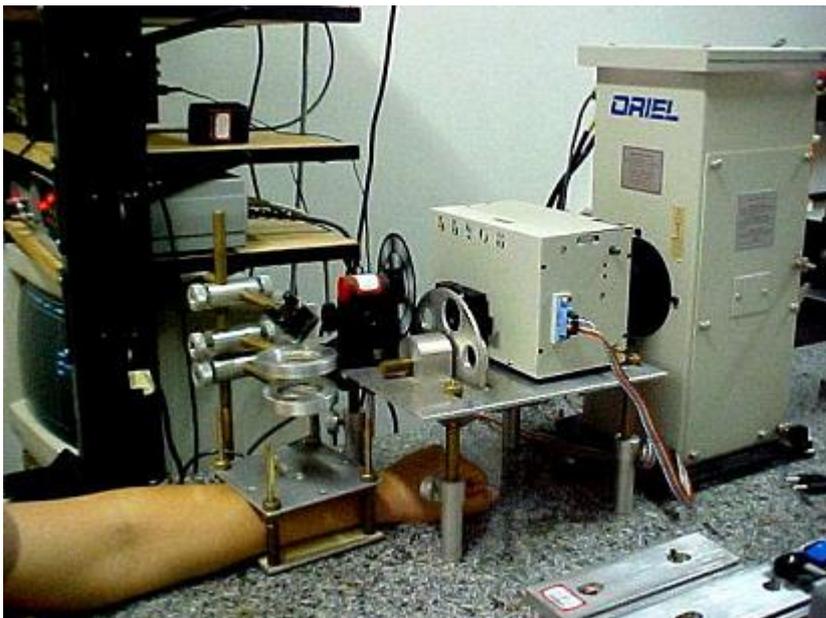


Fig. 9 Arranjo experimental para medidas *in vivo* realizadas pelo GEFF-UEM [12]

Assim, completamos a análise teórica do modelo de Rosencwaig-Gersho da PAS e chegamos à seguinte conclusão: assumimos que a fonte primária de sinal fotoacústica vem do fluxo periódico de calor do sólido para a camada de gás em volta dele. Esse fluxo gera um movimento periódico de uma fina camada de gás na fronteira sólido-gás e é esse movimento que gera o sinal fotoacústico detectado pelo microfone. Daí, obtemos soluções exatas para a pressão acústica produzida na célula e escolhemos analisar alguns casos particulares de interesse físico. Agora, devemos passar para a análise experimental de dados obtidos pelo graduando.

1.6 Resultados e discussão

1.6.1 Vidros codopados (Praseodímio e Ytérbio)

Todas as amostras de vidro codopadas foram medidas no mesmo dia para se evitar oscilações muito abruptas na umidade (que causaria bandas falsas no espectro) e, portanto, na seção de choque de absorção da amostra, na região de 800 a 1600nm (ou seja, no infravermelho próximo), já que para as medidas as amostras foram moídas e transformadas em pó para que a área de contato fosse maximizada. O volume de amostra na câmara fotoacústica foi controlado. O ganho do microfone foi de 20dB, a potência da lâmpada foi de 800W, a escala utilizada no *lock-in* foi de 200mV, o tempo de *step* foi de 1 segundo (o tempo para andar um nm).

O resultado mostrou que a banda de absorção do itérbio em torno de 980 nm aumentou significativamente com o aumento da concentração de itérbio no vidro (fig. 10a e 10b). Isto significa que ao invés de reemitir a luz absorvida na forma de luminescência, o que implicaria em não haver aumento do sinal fotoacústico, houve transferência de energia dos íons de itérbio para os de praseodímio, com conseqüente geração de calor.

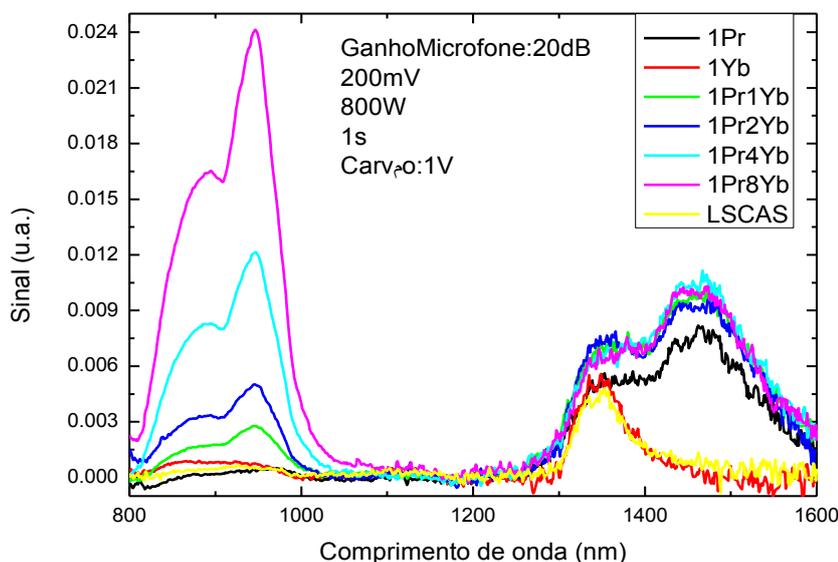


Fig. 10a Espectro fotoacústico no IV próximo para as amostras codopadas com Yb e Pr.

Em que 1Pr equivale à amostra dopada com 1% de praseodímio, 1Pr1Yb à amostra dopada com 1% de praseodímio mais 1% de itérbio, e assim por diante. A região de 900nm é a banda do itérbio, 1450nm a banda do praseodímio e a banda na região de 1300-1350nm é devido à presença de

umidade nas amostras, mesmo depois do aquecimento em estufa. Como é uma banda comum a todas as amostras, foi decidido subtrair essa banda, para ressaltar as diferenças no espectro em função da concentração de dopantes. O resultado final foi o seguinte:

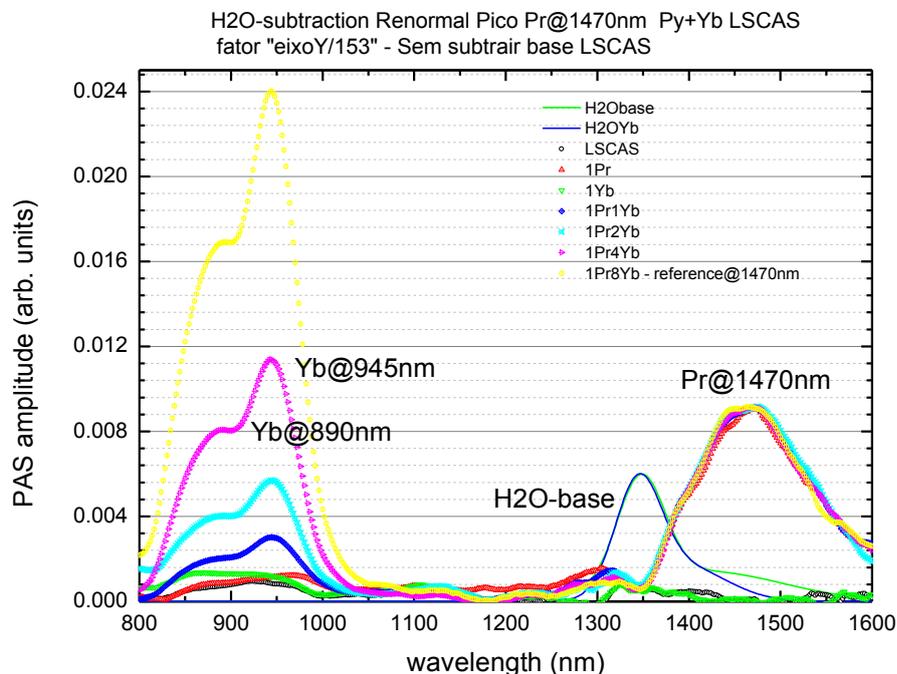


Fig. 10b Espectro fotoacústico no IV próximo para as amostras codopadas. Remoção da contribuição da banda da água.

Mostra claramente um processo de transferência de energia em função do aumento na concentração de Yb_2O_3 .

Também foram realizadas medidas na região visível do espectro eletromagnético. Como mostrado na Figura 11 nota-se grande aumento na região do UV para a amostra com 8% de Yb, e um aumento menos intenso das bandas deste íon na região de 440nm em razão do aumento da concentração de Yb. Isto reforça o fato de ter havido processos de transferência de energia entre estes íons com geração de calor nas amostras.

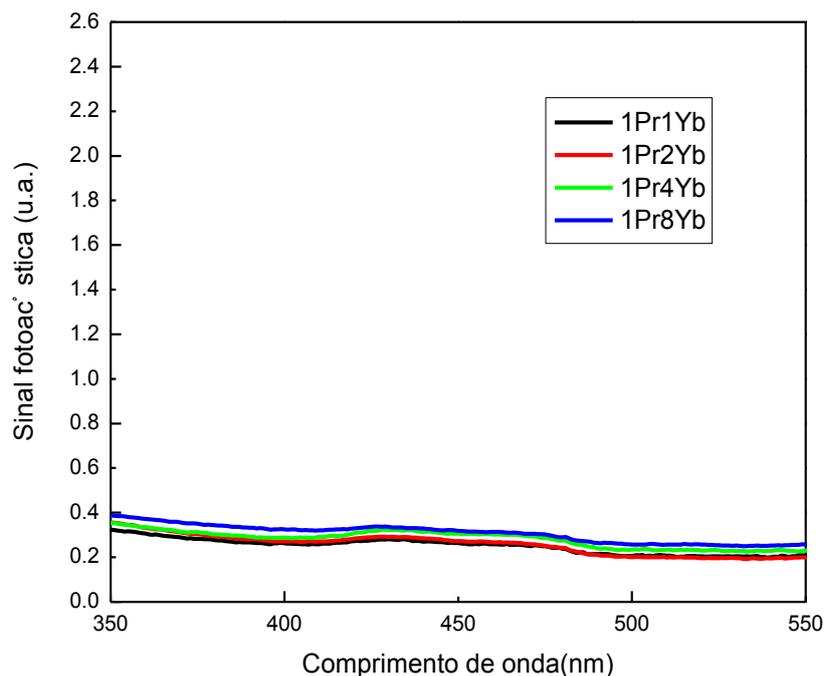


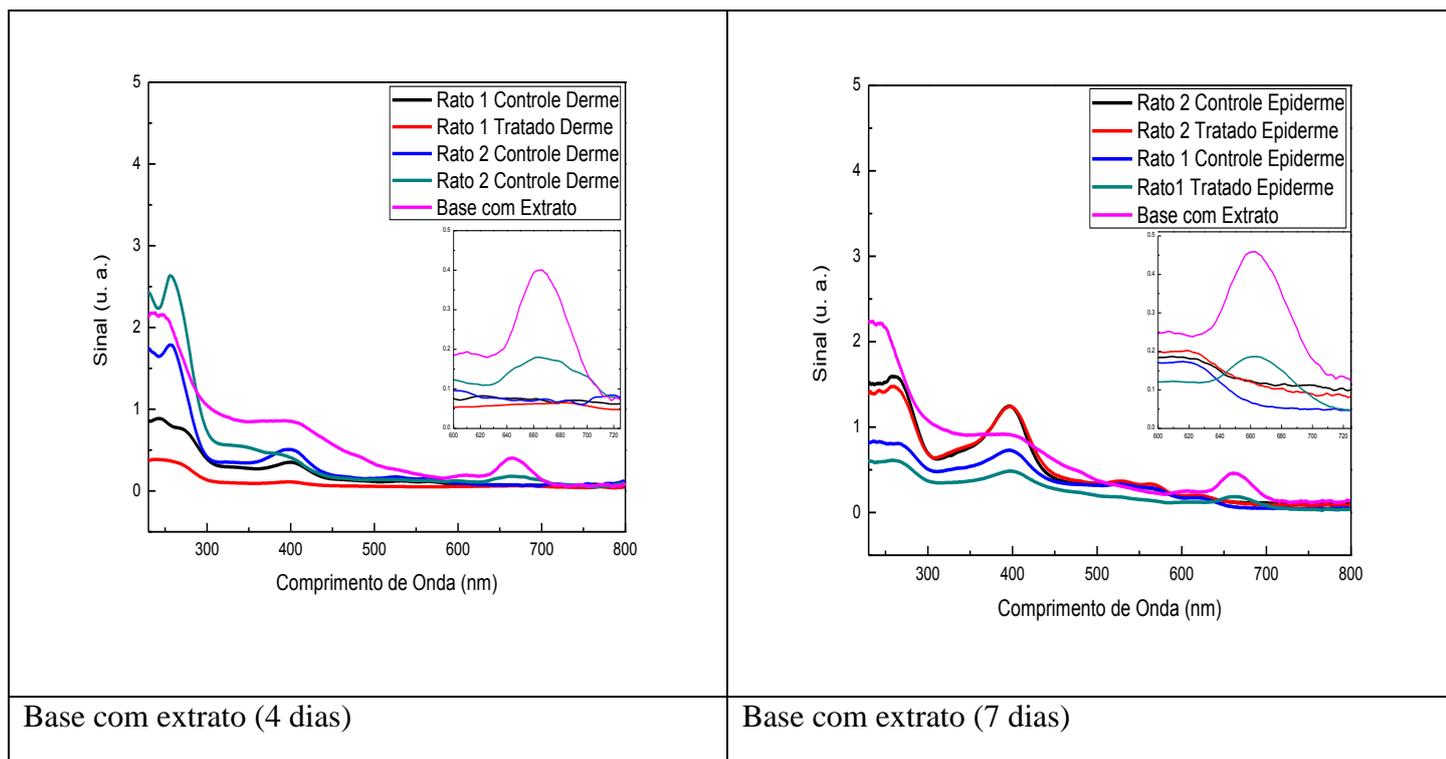
Fig. 11 Espectro fotoacústico no UV-VIS para as amostras codopadas.

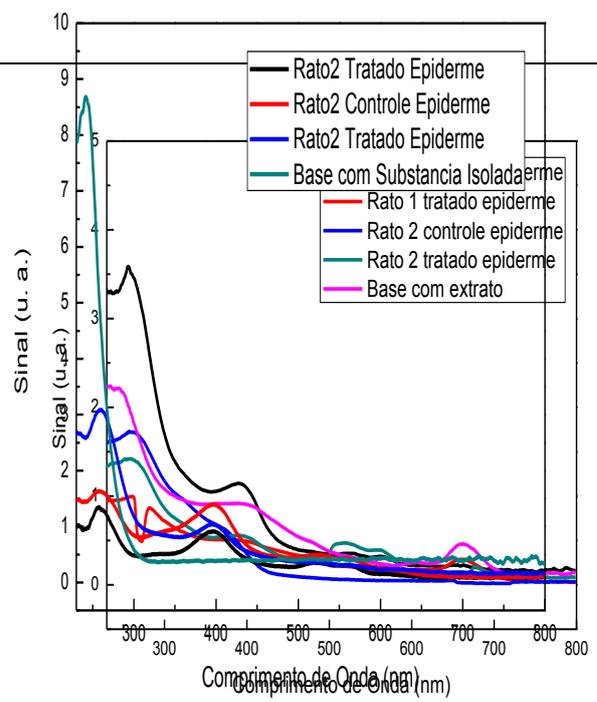
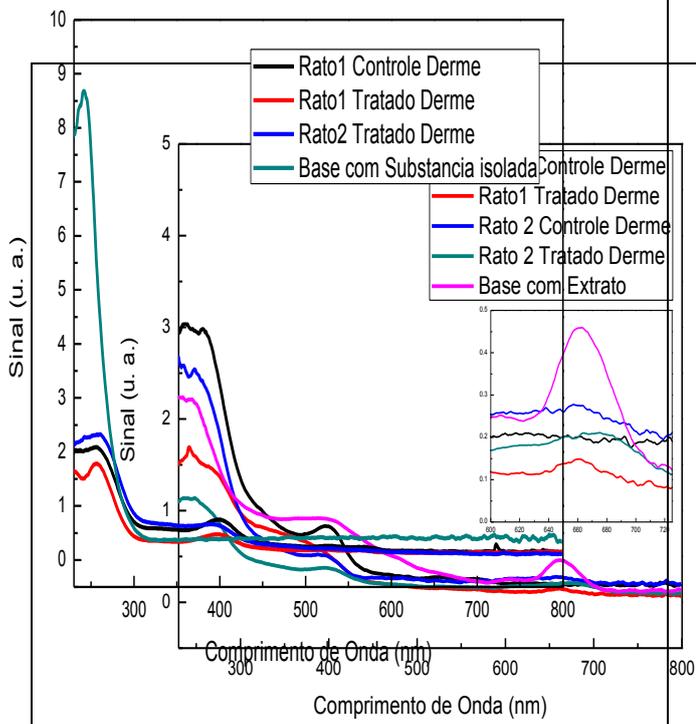
Em conclusão, neste trabalho a Espectroscopia Fotoacústica mostrou-se uma técnica muito útil para se avaliar os processos de transferência de energia entre os íons de Pr^{3+} e Yb^{3+} , revelando que este sistema é pouco eficiente para se obter emissão na região do infravermelho e, ao contrário, apresenta alta taxa de conversão de energia em calor.

1.6.2 Análise da cicatrização em sistemas biológicos (derme e epiderme de ratos)

Foram analisadas duas amostras, face dermal e a face epidermal de amostras provenientes de três ratos, um deles sendo o controle, outro sendo tratado apenas com a substância pura e outro sendo tratado com o extrato. Este estudo foi aprovado pelo comitê de ética em pesquisa da Universidade Estadual de Maringá. A evolução do processo de cicatrização foi estudada no decorrer de vários dias (4 dias, 7 dias, 10 dias e 14 dias, a partir da aplicação do fármaco), e o espectro de absorção foi analisado durante esse período. A espessura da amostra foi controlada e o sacrifício dos ratos foi realizado no

mesmo dia da aquisição de dados. Os resultados são positivos, mostrando uma diminuição mais rápida na banda característica da hemoglobina (na epiderme) nos ratos tratados. Também foi possível observar a presença das formulações na derme dos ratos, o que mostra que ocorreu permeação do fármaco até próximo da derme.

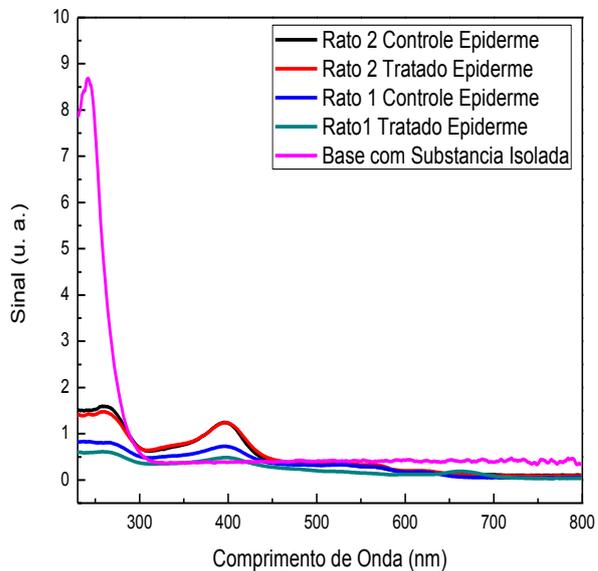
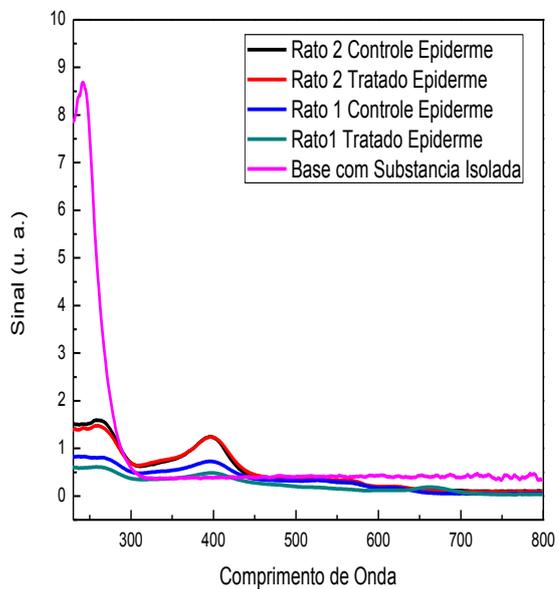




Base com extrato (10 dias)

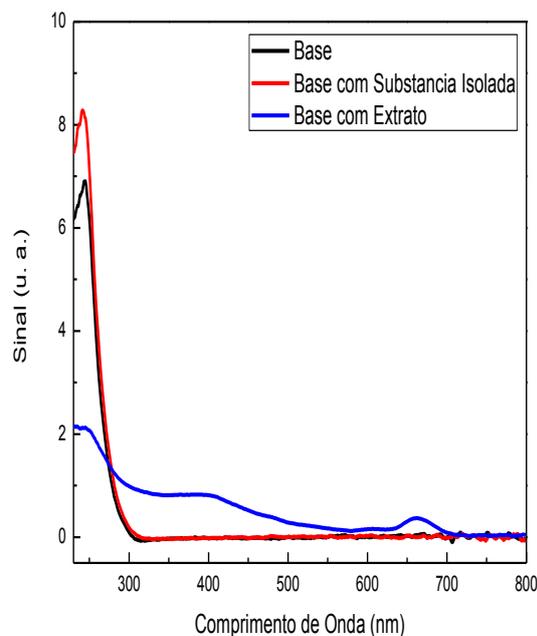
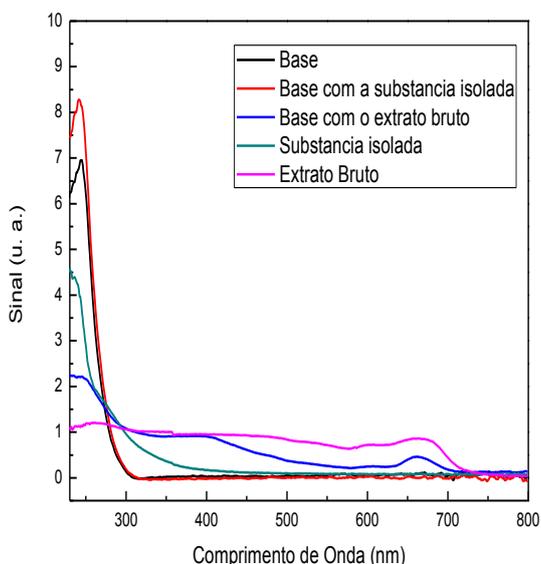
Substância pura (4 dias)

Substância pura (7 dias)



Substância pura (10 dias)

Substância pura (14 dias)



Formulações

Formulações utilizadas

A comprovação da penetração do fármaco até a derme é importante porque é nesta região que o processo de cicatrização é governado por meio de diversos mecanismos, entre eles a proliferação celular. Assim, o uso da PAS permitiu relacionar a eficiência do fármaco com a comprovação da penetração do mesmo através da ferida. Desta forma o estudo da dinâmica do processo de cicatrização pode ser realizada e correlacionada com a eficácia da formulação utilizada.

1.6.3 Conclusões

Ambos os resultados mostraram-se positivos, revelando a PAS como uma poderosa técnica não destrutiva na análise e caracterização de amostras. No caso do material biológico, ela conseguiu, com clareza, mostrar a diferença no processo de cicatrização da epiderme de um fármaco de aplicação tópica (em função do tempo de tratamento), que é um sinal positivo de que o fármaco está agindo adequadamente. Ou seja, acreditamos que a PAS possa ser utilizada na fase de *screening* do desenvolvimento de um fármaco, como uma forma de tirar dados qualitativos e quantitativos sem destruir o objeto estudado, permitindo o estudo de um conjunto de amostras em função do tempo.

No caso do vidro, o resultado da pesquisa também foi positivo, pois no infravermelho próximo percebe-se que houve um processo de transferência de energia nas duas bandas do Yb_2O_3 (em 890 e 945nm) e, considerando que o aumento de concentração de Yb não é suficiente para explicar o aumento da amplitude do sinal fotoacústico, provavelmente, o que está ocorrendo é um processo de transferência de energia do Yb para o Pr e a subsequente geração de fónons, causadores do sinal fotoacústico. Isto é, revelando que este sistema é pouco eficiente para se obter emissão na região do infravermelho e ao contrário, apresenta alta taxa de conversão de energia em calor.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, pela paciência e pelas orientações durante não só o período do TCC, mas, também, durante o desenvolvimento de meus projetos de iniciação científica.

Também agradeço à banca pelas contribuições para o melhoramento do trabalho.

Apêndice A – Profundidade Óptica e o Número de Biot

Profundidade Óptica: De uma forma intuitiva, a profundidade óptica mede o grau que uma amostra impede que a luz atravesse-a; depende da constituição do material, forma, concentração de partículas etc. A profundidade óptica T de um meio é uma quantidade adimensional que caracteriza a atenuação da radiação óptica no meio. A atenuação resulta da ação conjunta da absorção de luz com o espalhamento. Uma camada de uma substância com $T > 1$ é dita opticamente grossa; inversamente, se $T < 1$, ela é dita opticamente fina[14].

Número de Biot: Similar ao caso anterior, o número de Biot (Bi) é uma quantidade adimensional que representa a razão entre a resistência para transferência de calor dentro da amostra e a resistência para transferência de calor na superfície da amostra. Essa razão determina se as temperaturas dentro da amostra vão variar muito ou não. Em geral, $Bi \ll 1$ é um caso simples, no qual a temperatura é praticamente uniforme dentro da amostra. Valores menores que 0.1 implicam que a condução de calor dentro da amostra é muito mais rápida que a convecção para fora da amostra. Por isso, os gradientes de temperatura dentro da amostra são desprezíveis. Se $Bi < 0.1$, a amostra é dita termicamente fina. Se $Bi > 0.1$, a amostra é dita termicamente grossa[13].

Referências

1. A. Rosencwaig, A. Gersho, "Theory of the Photoacoustic Effect in Solids", **J. Appl. Phys.** 47, 64-69 (1976).
2. A. G. Bell, **Phil. Mag.** 11, 510 (1881).
3. C. Haisch, R. Niessner. "Light and sound - photoacoustic spectroscopy". **Spectroscopy Europe**, 14/5 (2002).
4. N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L. C. M. Miranda, "Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils". **J. Appl. Phys.** 61 3025-7, (1987).
5. G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello, E. C. Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda "Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: application to metallic-ion-doped glasses". **Phys. Rev. B** 36 9812-5 (1987).
6. L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, "A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes". **Appl. Physics Lett.** 95, 081104 (2009).
7. Sehn, L. Hernandez, S.L. Franco, C.C.M. Goncalves, M.L. Baesso, "Dynamics of reepithelialisation and penetration rate of a bee propolis formulation during cutaneous wounds healing". **Analytica Chimica Acta** 635 115–120 (2009).
8. F. Berbicza, A. C. Nogueira, A. M. Neto, M. R. M. Natali, M. L. Baesso, G. Matioli. "Use of photoacoustic spectroscopy in the characterization of inclusion complexes of benzophenone-3-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and ex vivo evaluation of the percutaneous penetration of sunscreen". **Europ. J. of Pharma and Biopharma**, 79-2, 449-457, (2011).
9. H. Bults, S. Malkin, D. Cahen. "Photoacoustic measurements of photosynthetic activities in whole leaves. Photochemistry and gas exchange" **Biochimica et Biophysica Acta**, 679, 452-465, (1982).
10. http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico
11. http://en.wikisource.org/wiki/Popular_Science_Monthly/Volume_19/July_1881/Production_of_Sound_by_Radiant_Energy_II
12. E. Sehn, K.C. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, and S.L. Franco. "Photoacoustic spectroscopy to evaluate the potentiality of bee-propolis as UV protector: In vivo test in humans". **Journal de Physique IV**, 125, 681-683, (2005).

13. Incropera; DeWitt, Bergman, Lavine. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. John Wiley & Sons. pp. 260–261, (2007).

14. Kitchin, Christopher Robert **Stars, Nebulae and the Interstellar Medium: Observational Physics and Astrophysics**. (1987).
