



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Nilson Evilásio de Souza Filho**

**Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo de materiais não cristalinos dopados: modelo para obtenção de tempo de relaxação em vidros e estudo *in vitro* da cinética de liberação de hormônio de blenda biodegradável**

Maringá

2012

---



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**Nilson Evilásio de Souza Filho**

**Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo de materiais não cristalinos dopados: modelo para obtenção de tempo de relaxação em vidros e estudo *in vitro* da cinética de liberação de hormônio de blenda biodegradável**

*Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.*

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Maringá

Fevereiro de 2012

---

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao Prof.  
Dr. Nilson Evelázio de Souza

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES por custear as pesquisas desenvolvidas, ao Prof. Bento pela orientação e ao Programa de Pós-Graduação em Física da UEM por fornecer o espaço físico e o suporte técnico. Gostaria de agradecer também:

- A secretaria da PGF e a Akiko, aos professores Newller Kimura, Jurandir Rohling, Franciele Sato, Daniel Velasco, Medina Neto e Nelson Astrath; e aos doutorandos Gustavo Sanguino Dias, Vinícius Mariucci e Wesley Spack.

## EPÍGRAFE

*"Há três métodos para ganhar sabedoria:  
Primeiro, por reflexão, que é o mais nobre;  
Segundo, por imitação, que é o mais fácil; e  
Terceiro, por experiência, que é o mais amargo."*

Confúcio

# RESUMO

Este trabalho discute o uso de modelos fotoacústicos com aplicações em materiais vítreos e técnicas fotoacústicas para o estudo de materiais poliméricos. É proposto um modelo que considera contribuições simultâneas da expansão e da difusão térmica para solução da equação diferencial acoplada para a obtenção da temperatura no material. Esse modelo é simulado para amostras transparentes próximas a região termicamente grossa e aplicado a vidros *LSCAS* dopados com *Eu* e co-dopados com *V*, que permitem medir o tempo de relaxação do íon dopante. Quatro bandas de absorção (280 nm, 350 nm, 420 nm, e 600 nm) que apresentaram dependência a partir de  $f^{-1,00}$  até  $f^{-1,52}$  foram analisadas. O tempo de relaxação não-radioativo foi encontrado entre  $33 < \tau < 39$  ms enquanto que o tempo de difusão característico foi de  $\tau_\beta \sim 70$  ms para íon de *Eu* e  $340 < \tau_\beta < 710$  ms para o íon de *V*. Os coeficientes de absorção foram determinados a partir de  $\tau_\beta$  no intervalo de  $15 < \beta < 51$  cm<sup>-1</sup> e obtiveram boa concordância com os resultados obtidos com o espectrofotômetro para os mesmos íons. No estudo de biopolímeros, amostras de um conjunto de dispositivos intravaginais compostos por uma blenda de policaprolactona e polihidroxibutirato com progesterona (*P4*) foram analisadas por Espectroscopia Fotoacústica (PAS) e Célula Fotoacústica Aberta (OPC). Foi possível associar uma cinética de liberação de *P4 in vivo* com a área de absorção da blenda. O tempo característico de liberação de *P4* encontrado foi de  $T_{CL} \simeq 53$  h (2,2 dias). As variações de difusividade térmica foram relacionadas com a biodegradação da blenda *in vivo*. O tempo característico de biodegradação encontrado foi de  $T_{CB} \simeq 30$  h (1,3 dias).

# ABSTRACT

This work discusses the use of photoacoustic models with applications to glassy materials and photoacoustic technique for the study of polymeric materials. It is proposed a model which considers simultaneous contributions of thermal diffusion and expansion to solve the differential equation coupled to obtain the temperature in the material. This model is simulated for transparent samples near of the thermally thick region and applied to *LSCAS* glasses doped with *Eu* and co-doped with *V*, which allow measure the relaxation time of dopant ion. Four absorption bands (280 nm, 350 nm, 420 nm, and 600 nm) which showed dependence from  $f^{-1.00}$  to  $f^{-1.52}$  have been analyzed. The non-radioactive relaxation time found was between  $33 < \tau < 39$  ms while the characteristic diffusion time was  $\tau_\beta \sim 70$  ms for *Eu* ion and  $340 < \tau_\beta < 710$  ms for *V* ion. The absorption coefficients were obtained from  $\tau_\beta$  in the interval  $15 < \beta < 51\text{cm}^{-1}$  and achieved good agreement with the results obtained with the spectrophotometer for the same ions. In the study of biopolymers, a set of samples of intravaginal devices composed of a blend of polycaprolactone and polyhydroxybutyrate with progesterone (*P4*) were analyzed by Photoacoustic Spectroscopy (PAS) and Open Photoacoustic Cell (OPC). Was possible to associate a release kinetics of *P4 in vivo* with the absorption area of the blend. The characteristic time of release of *P4* found was  $T_{CL} \simeq 53$  h (2.2 days). The variations of thermal diffusivity were related to the biodegradation of the blend *in vivo*. The characteristic time of biodegradation found was  $T_{CB} \simeq 30$  h (1.3 days).

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>8</b>
<b>Objetivos</b>	<b>13</b>
<b>1 Efeito Fototérmico</b>	<b>14</b>
1.1 Aspectos históricos . . . . .	14
1.2 Fenômeno fototérmico . . . . .	16
1.3 Célula fotoacústica convencional e parâmetros fototérmicos . . . . .	18
1.4 Propriedades ópticas e térmicas . . . . .	20
<b>2 Modelos da Fotoacústica</b>	<b>26</b>
2.1 Modelo de difusão térmica para uma célula convencional . . . . .	29
2.2 Modelo de expansão térmica para uma célula convencional . . . . .	31
2.3 Modelo para a célula fotoacústica aberta (OPC) . . . . .	32
2.4 Dependência geral do sinal fotoacústico . . . . .	36
<b>3 Materiais Vítreos</b>	<b>37</b>
3.1 Conceitos básicos sobre vidros . . . . .	37
3.2 Características e critérios para formação de vidros . . . . .	39
3.3 Dopagem com terras raras e metais de transição . . . . .	41
3.3.1 Óxido de Európio . . . . .	44
3.3.2 Óxidos de Vanádio . . . . .	46
3.4 Preparação das amostras . . . . .	48
<b>4 Materiais Poliméricos</b>	<b>51</b>
4.1 Conceitos básicos sobre polímeros . . . . .	51

4.2	Biopolímeros . . . . .	55
4.3	A blenda de <i>PCL – PHB</i> . . . . .	57
4.3.1	Polihidroxibutirato ( <i>PHB</i> ) . . . . .	58
4.3.2	Policaprolactona ( <i>PCL</i> ) . . . . .	59
4.4	Preparação das amostras . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Técnicas Experimentais-Equipamentos</b>	<b>64</b>
5.1	Espectroscopia fotoacústica (PAS) . . . . .	64
5.2	Célula fotoacústica aberta (OPC) . . . . .	67
5.3	Espectrofotômetro UV-VIS e FTIR . . . . .	69
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>74</b>
6.1	Materiais vítreos . . . . .	74
6.1.1	Modelo composto por expansão e difusão térmica . . . . .	74
6.1.2	Simulações do modelo TETD . . . . .	77
6.1.3	Espectro de absorção fotoacústico ( <i>LSCAS – Eu – V</i> ) . . . . .	82
6.1.4	Espectrofotômetro . . . . .	89
6.2	Materiais poliméricos . . . . .	92
6.2.1	Espectros de absorção fotoacústico ( <i>blendas e P4</i> ) . . . . .	92
6.2.2	Difusividade térmica (OPC) . . . . .	94
6.2.3	Espectro FTIR . . . . .	96
6.2.4	Morfologia das micrografias . . . . .	97
	<b>Conclusão</b>	<b>103</b>
	<b>Apêndice A - Modelo RG para a Difusão Térmica</b>	<b>116</b>
	<b>Apêndice B - Modelo RG para a Expansão Térmica</b>	<b>134</b>
	<b>Apêndice C - Produção realizada no Doutorado</b>	<b>145</b>

# Introdução

Na área de fenômenos fototérmicos existem diversas técnicas para detectar a onda térmica, cada uma delas com vantagens ou desvantagens, de acordo com determinada situação. Atualmente, as técnicas fototérmicas que fornecem imagens são as que mais se destacam. Uma avaliação sobre a evolução do campo da imagem de onda térmica e a caracterização de materiais, foi realizada por R.L. Thomas [1], desde as suas origens no primeiro Seminário Internacional sobre Fotoacústica e Fenômenos Fototérmicos (*International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena - ICPPP*) em 1979 até o 11<sup>o</sup> ICPPP em 2000. Após duas décadas da primeira conferência, é possível afirmar que imagens formadas por ondas térmicas, ainda possuem grande destaque na área de fenômenos fototérmicos, como foi constatado na 16<sup>o</sup> ICPPP de dezembro de 2011.

Embora o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) tenha iniciado um trabalho no desenvolvimento de técnicas de formação de imagens [2], a alta demanda do uso da técnica pioneira dos fenômenos fototérmicos, chama a atenção. A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que apresenta grande potencial para o estudo de materiais. A versatilidade da espectroscopia fotoacústica no estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais em geral, aliada ao fato de sua utilização ser de caráter não destrutivo, confere à técnica, vasta aplicabilidade de âmbito multidisciplinar.

Dentre os diversos tipos de materiais analisados por espectroscopia fotoacústica, os resultados de dois diferentes sólidos amorfos dopados foram destacados nesta tese. Material amorfo é uma substância classificada no estado desordenado da matéria, sem uma estrutura atômica definida. Por isso, possui duas características importantes: *(i)* é um sólido; *(ii)* a difração de raio X, sensível a estrutura atômica, não detecta a presença de cristais.

Etimologicamente a palavra *amorfo* significa "*sem forma*", portanto, a denominação mais lógica para um material amorfo é a de sólido não-cristalino [3], enquanto que dopagem, consiste no ato de introduzir alguma substância estranha num meio ou sistema, com propósitos bem determinados.

Desta maneira, o presente trabalho é um estudo sobre sólidos não-cristalinos dopados. Em particular, é o estudo de um vidro de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (*LSCAS* - *low silica calcium aluminosilicate*) dopado com európio (*Eu*) e vanádio (*V*), e o estudo de uma blenda biopolimérica composta de policoprolactona e polihidroxibutirato impregnada com progesterona. Esses materiais foram estudados sob o ponto de vista de teorias fototérmicas existentes e por meio de outras técnicas que complementaram os resultados obtidos por técnicas fotoacústicas. As técnicas e equipamentos utilizados para complementar as análises foram: espectrofotômetro UV-VIS para o estudo de vidros; espectroscopia de transmissão no infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo de biopolímeros.

Vidros *LSCAS* dopados com *Eu* podem ser usados numa variedade de aplicações, tais como sensores de imagens de raios-X, dispositivos de memória, emissão fosforescente azul, mostradores, etc. Além disso, a dopagem divalente de európio em materiais pode ser usada como fonte luminescente no UV para o azul-verde e os trivalentes tem aplicação na região do vermelho-alaranjado. A vantagem de usar vidros dopados em relação à cristais dopados está na homogeneidade e facilidade de fabricação de várias formas.

Para diversas aplicações, o conhecimento do tempo de vida não radioativo e do tempo característico de difusão é muito importante na caracterização dos íons no vidro hospedeiro. Medidas de tempo de relaxação são importantes quando se requer o tempo de vida do estado excitado.

A utilização da fase do sinal fotoacústico para medidas de tempo de relaxação tem sido objeto de vários estudos, entre os quais a determinação da influência do sistema de detecção na mudança de fase do sinal e o estudo de faixas de frequências de modulação apropriadas [4, 5]. Além disso, a fase do sinal é utilizado na fotoacústica resolvida no tempo com aplicação em estudos de relaxação de estados vibracionais altamente excitados [6], e de processo não radiativo de transição iônica em cristais [7], ou por exemplo, no processamento não-radiativo de nanopartículas de ouro em soluções de protoporfirina [8].

Outra aplicação é o estudo no domínio do tempo da resposta fotoacústica [9], medidas da fase no domínio da frequência que inclui o tempo de relaxação para processos de desexcitação não radiativos em estudos espectroscópicos [10] e também medidas com resolução na fase de sistemas como vidros soda-lime dopados com *Mn* e *Co* [11], vidros de aluminato de cálcio dopado com *Cr* [12] e aplicação da resolução de fase em vidros dopados com íon metálico, como *Co-Cr* e *Co-Cu* [13].

Assim, parte deste trabalho reporta um modelo alternativo para o estudo de *LSCAS* dopados com dois íons diferentes  $Eu_2O_3$  e  $V_2O_5$ . Foram realizados experimentos com a espectroscopia fotoacústica convencional para avaliação do tempo de relaxação não radiativo e do tempo de difusão térmica característico, com medidas complementares para obter o coeficiente de absorção óptica. O modelo proposto é comparado aos modelos de expansão e difusão térmica a fim de considerar ambos, mas a expansão térmica com uma contribuição menor.

Além do estudo de vidros dopados, outra aplicação da espectroscopia fotoacústica (PAS) foi o estudo da liberação de progesterona e biodegradação de blenda biopolimérica *in vitro* de um dispositivo usado em Inseminação Artificial (AI). A AI é essencial na pecuária moderna por ser uma biotecnica que proporciona a melhoria genética de um rebanho. Nos protocolos de AI é fundamental o uso de dispositivos intravaginais para a liberação de progesterona *P4* [14].

A maioria dos sistemas de distribuição de medicamentos veterinários é de silicone, poliuretano vinilacetato ou etileno, devido ao baixo custo e por serem biocompatíveis [15, 16]. Porém, podem causar um estresse ao animal e não são ecologicamente amigáveis, já que não são biodegradáveis. Com o crescente progresso em pesquisa e produção de produtos biodegradáveis [16], novos dispositivos intravaginais tem sido desenvolvidos [17]. Em geral, esses materiais são biopolímeros produzidos a partir de amido, celulose, ácido láctico e que degradam por hidrólise ou pela ação de microorganismos vivos [18, 19, 20].

Os produtos biodegradáveis têm diversas aplicações e contribuem com avanços significativos na biomedicina, como implantes e sistema de liberação de fármacos. A liberação de medicamentos a partir de polímeros desempenha um importante papel na indústria farmacêutica [21]. Para os cuidados da saúde animal, por exemplo, muitas vezes a duração da liberação de medicamento deve ser prolongada [15].

Em circunstância de AI, resultados positivos já foram obtidos com a incorporação de fármacos em biopolímeros para controlar o tempo de liberação de medicamentos a partir da degradação do material [22, 23, 24]. Na tentativa de reduzir custos de produção e impactos ambientais, Pimentel et al. [14] desenvolveram dispositivos intravaginais para liberação sustentada de progesterona. A progesterona é o mais atrativo entre os esteróides para regular a fertilidade e tratar a infertilidade [17]. O dispositivo utilizado para o controle farmacológico do ciclo estral bovino foi uma blenda biopolimérica composta por polihidroxibutirato (*PHB*) e policaprolactona (*PCL*) [17]. Em estudos anteriores com esse novo dispositivo com 46% de *PHB*, 46% de *PC* e 8% de *P4*, foi estimado uma liberação de *P4* semelhante aos dispositivos comercialmente disponíveis à base de silicone [14] .

Existem vários modelos teóricos conhecidos que tratam de liberação de fármaco [25, 26, 27]. O caso da degradação com liberação de medicamentos foi estudado recentemente em um dispositivo fabricado com seda, para administração oral [23]. Entretanto, com a dificuldade na determinação exata de uma cinética de liberação de *P4 in vivo* devido a existência de diversas variáveis, surgiu, então, a necessidade de relacionar essa cinética com os resultados *in vitro* por técnicas alternativas.

A fotoacústica é uma das técnicas fototérmicas que tem sido amplamente utilizado para estudar as propriedades termo-ópticas de materiais. As aplicações de medidas de difusividade térmica de polímeros e análise de perfil de profundidade têm sido relatados por diversos trabalhos. A difusividade térmica pode refletir efeitos indiretos na estrutura sólida que estão relacionados com alterações estruturais, como cristalinidade, efeitos de dopagem e condições de processamento [28].

Em ciência, *ex vivo* refere-se à experimentação realizada com um tecido animal em um ambiente artificial fora do organismo com alterações mínimas das condições naturais. Condições *ex vivo* devem permitir a experimentação sob condições mais controladas do que em experimentos *in vivo*, em detrimento de alterar o ambiente natural. Em biologia celular, por exemplo, muitas vezes os procedimentos para experimentação *ex vivo* envolvem células vivas ou tecidos obtidos a partir de um organismo e cultivados em laboratório, geralmente sob condições estéreis e sem alterações no período de 24 horas. Experimentos com tecidos ou com células vivas que duram mais tempo do que 24h são tipicamente

considerados *in vitro* [18].

Mesmo que a biodegradação da blenda e a liberação de progesterona tenham ocorrido *in vivo*, todas as análises foram realizadas *in vitro*. Desse modo, neste trabalho, o termo *in vitro* foi considerado o mais adequado para ser usado como uma aproximação do que ocorreu *in vivo*.

O interesse em estudar esse biopolímero foi de encontrar uma relação entre a cinética de liberação de progesterona *in vitro* com os resultados de PAS e uma relação entre a biodegradação da blenda *in vitro* com os resultados de difusividade térmica. Por isso, amostras de dispositivos usados foram analisadas por Espectroscopia Fotoacústica (PAS) e Célula Fotoacústica Aberta (OPC).

Esta tese está dividida em seis capítulos. No *Capítulo 1* consta a revisão sobre o efeito fototérmico, seus aspectos históricos, parâmetros e propriedades ópticas e térmicas e as vantagens da espectroscopia fotoacústica. O modelo tradicional RG para a difusão, o modelo da expansão térmica, e o modelo para a célula fotoacústica aberta (OPC) são revisados no *Capítulo 2*. O *Capítulo 3* é uma revisão sobre materiais vítreos e os óxidos dopantes usados na preparação das amostras de *LSCAS*: o Európio (*Eu*) e o Vanádio (*V*). O *Capítulo 4* é uma revisão sobre materiais poliméricos e os componentes que constituem as amostras de uma blenda biopolimérica para liberação parenteral de progesterona, o *PHB* e o *PCL*. No *Capítulo 6* são discutidos os resultados obtidos para o material vítreo (*Seção 6.1*) e para o material polimérico (*Seção 6.2*), a partir das técnicas experimentais e equipamentos descritos no *Capítulo 5*. Por fim, são apresentados os apêndices. Os *Apêndices A* e *B* auxiliam a compreensão do *Capítulo 2* e da *Seção 6.1.1*. O *Apêndice A* está dividido em duas partes, na primeira parte apresenta-se a descrição do modelo de Rosencwaig-Gersho (RG) para difusão térmica, desde a determinação do sinal fotoacústico até a análise dos casos limites. Já na segunda parte, apresenta-se a descrição da álgebra desenvolvida na determinação de uma expressão para a fase do sinal fotoacústico que considera uma amostra transparente e termicamente grossa. No *Apêndice B* apresenta-se a descrição matemática do modelo RG de expansão térmica, a determinação do sinal fotoacústico e de uma expressão da fase para uma amostra transparente e termicamente grossa. A produção científica gerada durante a realização deste trabalho é apresentada no *Apêndice C*.

# Objetivos

Aplicar a espectroscopia fotoacústica para o estudo de materiais não-cristalinos dopados: *Vidros e Polímeros*.

## *Vidros*

- Elaborar um modelo que considera contribuições simultâneas da expansão térmica e da difusão térmica durante o efeito fototérmico e encontrar uma solução para equação diferencial acoplada que fornece a temperatura do material e realizar simulações para amostras transparentes próximas a região termicamente grossa.
- Aplicar o modelo elaborado à vidros dopados com *Eu* e co-dopados com *V*: (1) Determinar o tempo de relaxação não-radiativo,  $\tau$ , de cada íon dopante na matriz vítrea; e (2) Determinar o tempo característico de difusão térmica,  $\tau_{\beta}$ , para cada íon dopante na matriz vítrea;

## *Polímeros*

- Determinar o tempo característico de liberação de *P4 in vitro*,  $T_{CL}$ , a partir dos resultados do espectro de absorção fotoacústico.
- Determinar o tempo característico de biodegradação *in vitro*,  $T_{CB}$ , a partir dos resultados de difusividade térmica das blendas.

# Capítulo 1

## Efeito Fototérmico

Esse capítulo apresenta os aspectos históricos, a definição do fenômeno fototérmico, a célula fotoacústica e os parâmetros fototérmicos, as propriedades ópticas e térmicas, os mecanismos de geração de sinal fotoacústico e as vantagens da espectroscopia fotoacústica.

### 1.1 Aspectos históricos

Os fenômenos fototérmicos surgem quando um feixe de luz modulado aquece algum meio material absorvedor e ocorre um processo intermitente de difusão de calor para a vizinhança. Dentre as mais diversas formas de se observar este efeito, a primordial é aquela em que se utiliza o acoplamento de uma coluna de gás entre os meios e um microfone.

Este tipo de observação ficou conhecido como efeito fotoacústico. O efeito fotoacústico foi verificado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell [29]. Enquanto trabalhava em seu "fotofone", Bell percebeu que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, gerava no ar a sua volta um som audível, que era escutado por meio de um tubo ligado à célula.

Em 1881 Bell conclui: *"a natureza dos raios que produzem efeitos sonoros em substâncias diferentes depende da natureza das substâncias expostas à radiação, e que os sons são, em cada caso, devido aos raios do espectro que são absorvidos pelo corpo"*.

Segundo sua dedução, a intensidade do sinal fotoacústico dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula.

Ainda em 1881, Lord Rayleigh [30] afirmou: *"o sinal fotoacústico, em discos finos*

*e flexíveis, é devido a vibração mecânica do disco como consequência do aquecimento desigual do mesmo, quando iluminado periodicamente*", o que estava em total acordo com a explicação de Bell.

A explicação que mais se aproxima da formulação atualmente aceita foi dada por Mercadier e Preece ao afirmar: "*o sinal fotoacústico é causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da amostra, principalmente da coluna de ar que está diretamente em contato com a superfície aquecida*" [31, 32].

O sistema de detecção nos experimentos de Graham Bell era o próprio ouvido, o que tornava difícil a obtenção de dados quantitativos e o efeito fotoacústico passa a ser mera curiosidade por várias décadas. Com o desenvolvimento do microfone, o efeito voltou a despertar grande interesse e após cinquenta anos essa experiência foi retomada com a construção do "espectrofone", desenvolvido para o estudo de gases.

Viengerov [33], em 1938, usou o efeito fotoacústico para estudar absorção de luz em gases e obteve estimativas quantitativas, da concentração de misturas gasosas através da magnitude de sinal. No período Pós-Guerra Mundial, o fotofone foi usado para a espectroscopia no infravermelho e para estudos de processos de desexcitação e transferência de energia. Seu uso em espectroscopia perdeu interesse ante ao surgimento de técnicas mais precisas na década de 50, mas foi reavivado com o surgimento de fontes lasers e a evolução dos equipamentos de detecção e amplificação de ondas sonoras.

Na década de 70 Parker [34] notou que a vibração mecânica da amostra é em geral desprezível face ao efeito térmico: o sinal gerado era então um sinal fotoacústico significativo. A partir deste conceito, Rosencwaig e Gersho [35, 36] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica usada para obter espectros de amostras sólidas e líquidas fortemente absorvedoras. Toda a teoria que descreve o fenômeno foi desenvolvida e através dos experimentos demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico é o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica.

Através de um método espectroscópico (PAS - Espectroscopia Fotoacústica), o efeito passou a ser estudado sistematicamente em todo tipo de amostras a partir do modelo RG, a fim de se obter informações sobre propriedades térmicas e ópticas de materiais.

A Ciência Fototérmica engloba um extenso conjunto de técnicas e fenômenos uti-

lizados para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais. O princípio básico destas técnicas é a conversão da energia luminosa em calor.

Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, obtendo-se assim uma técnica mais adequada pela sensibilidade em relação à propriedade particular que se deseja obter. É possível assim afirmar que a Ciência Fototérmica é relativamente jovem multidisciplinar, o que confere a ela uma versatilidade no estudo de propriedades ópticas, térmicas e espectroscópicas de materiais em geral, aliada ao fato de sua aplicação ser de caráter não-destrutivo.

## 1.2 Fenômeno fototérmico

A absorção de energia luminosa modulada ou de um feixe energético em um material, gera aquecimento e causa os efeitos fototérmicos. Vários processos de decaimento podem ocorrer após a absorção. Os processos de decaimento não-térmicos (fluorescência, fosforescência, fotoquímica, fotovoltaico, etc.) podem contribuir para a geração de calor, de tal forma que as contribuições térmicas e não térmicas se somam para produzir calor na amostra [37]. Esses processos estão ilustrados na figura 1.1.

A flutuação de temperatura, resultado final do aquecimento fototérmico, pode ser detectado por transdutores específicos, que geram um sinal fototérmico ou um sinal fotoacústico. O aquecimento fototérmico modulado pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra, pois a forma de detecção está vinculada aos mecanismos de decaimento. Alguns desses efeitos são ilustrados na figura 1.2.

Cada um desses efeitos gera uma ou mais técnicas de detecção fototérmica. A detecção se processará de duas formas: técnicas em que o sistema de detecção está em contato direto com a amostra, como é o caso da célula fotoacústica aberta, da piezelétrica e fotopiroelétrica; e técnicas em que o sistema de detecção não está em contato direto com a amostra, como é o caso das técnicas por deflexão de feixe (efeito miragem), efeito de lente térmica, espectroscopia de microondas, radiometria fototérmica, deslocamento superficial fototérmico, opto refletância modulada, entre outras.

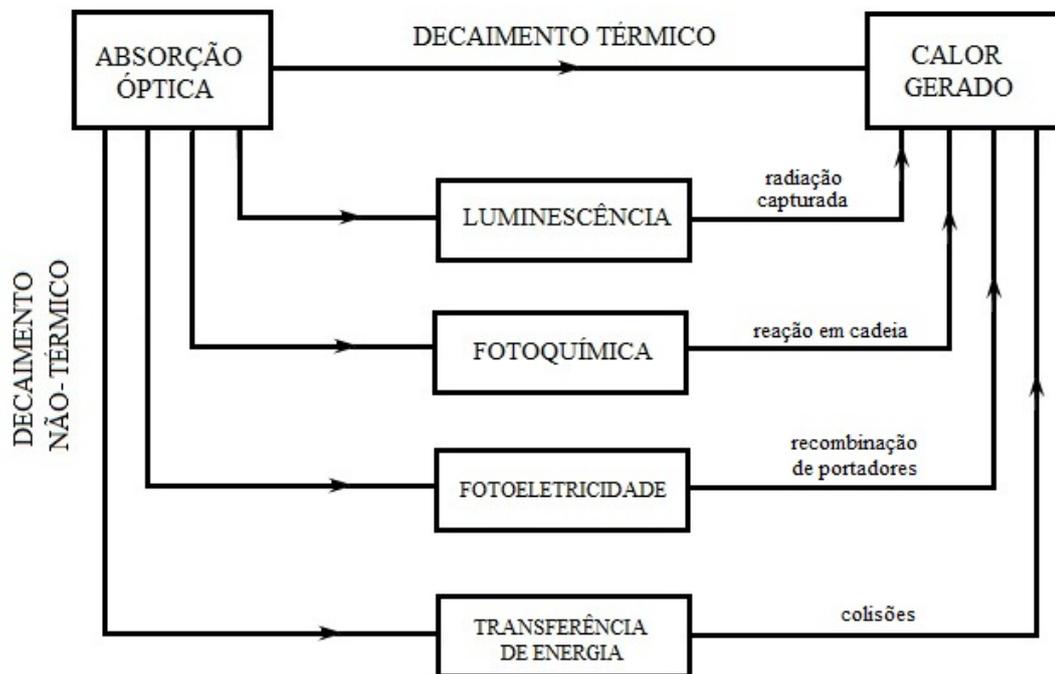


Figura 1.1: *Processos de decaimento para a geração de calor na amostra [37].*

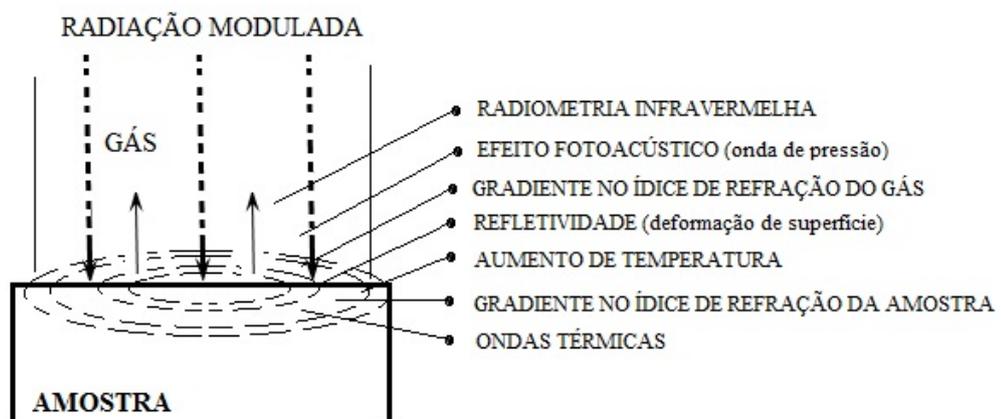


Figura 1.2: *Fenômeno fototérmico devido à absorção superficial de luz modulada [37].*

### 1.3 Célula fotoacústica convencional e parâmetros fototérmicos

O sinal fotoacústico pode ser gerado por vários mecanismos. A forma principal de geração do sinal fotoacústico é a expansão-contracção da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra, quando esta absorve luz modulada. Essa camada fronteira do gás se expande e se contrai periodicamente com o calor, provoca ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás até atingirem um microfone localizado em uma das paredes laterais da célula que converte as variações de pressão em sinal elétrico. Devido ao seu caráter modulado, essa variação de pressão é encarada como um pistão vibratório, e portanto o sinal elétrico é chamado de sinal fotoacústico.

A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na figura 1.3. Este modelo padrão foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho e procura descrever quantitativamente o sinal PA (modelo RG) em amostras sólidas e é conhecido por "modelo de pistão térmico" [35, 36].

O modelo de pistão térmico consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância  $l_g$  de uma janela de vedação transparente, por onde se incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação que emerge da janela e que atinge a amostra.

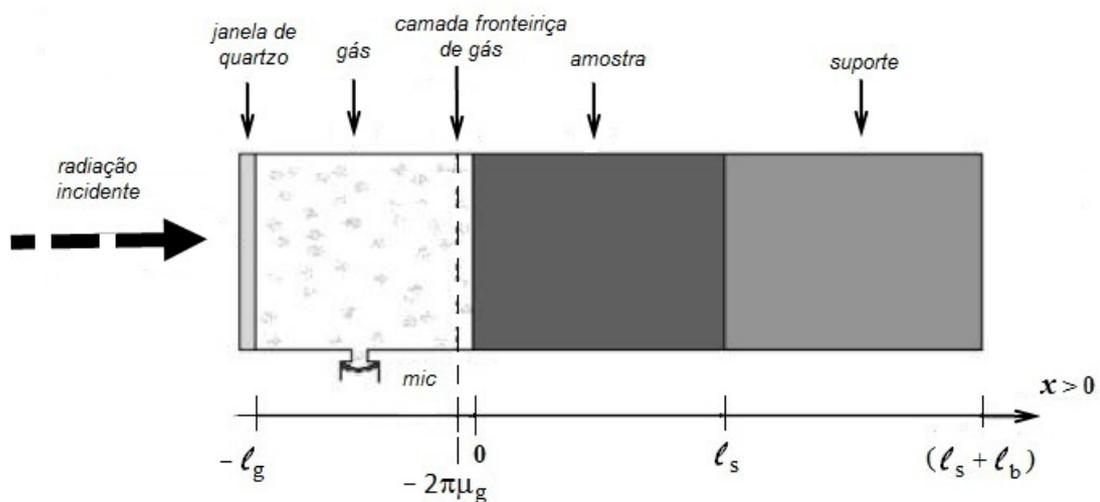


Figura 1.3: Configuração unidimensional para a célula fotoacústica.

Com o aumento da frequência de modulação, a intensidade do sinal fotoacústico decresce, isso dificulta a espectroscopia em altas frequências. No entanto, pode-se trabalhar em uma frequência típica em que ocorre ressonância de Helmholtz dentro do volume do gás contido na célula, ao amplificar intensamente o sinal fotoacústico, porém, isso dificulta a análise via dependência com a frequência, que é útil na identificação do mecanismo de geração do sinal fotoacústico.

No modelo de difusão RG, assume-se que o gás e o suporte da amostra não sejam fontes absorvedoras e geradoras de calor. Para facilitar o entendimento das equações existentes neste trabalho, a tabela 1.1 apresenta os parâmetros mais utilizados, sendo o subíndice "i" indicativo do meio considerado: gás (g), amostra(s) ou suporte(b).

Tabela 1.1: *Parâmetros fotoacústicos e respectivas unidades.*

Parâmetros	Denominação	Unidade
$\omega = 2\pi f$	Frequência de modulação	$rad/s$ ou $Hz$
$\rho_i$	Densidade de massa	$g/cm^3$
$c_i$	Calor específico	$J/gK$
$l_i$	Espessura	$cm$
$\beta$	Coefficiente de absorção óptica	$cm^{-1}$
$l_\beta$	Comprimento de absorção óptica	$cm$
$k_i$	Condutividade térmica	$W/cmK$
$\alpha_i = k_i/\rho_i c_i$	Difusividade térmica	$cm^2/s$
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	$cm^{-1}$
$\mu_i = 1/a_i$	Comprimento de difusão térmica	$cm^1$
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	$cm^{-1}$
$e_i = (k_i\rho_i c_i)^{1/2}$	Efusividade	$Ws^{1/2}/cm^2K$
$\eta$	Eficiência de conversão de luz em calor	$cm^{-1}$
$\tau$	Tempo de relaxação não-radioativo	$ms$
$\tau_\beta$	Tempo de difusão característico	$ms$
$j = (-1)^{1/2}$	Unidade Imaginária	<i>adimensional</i>

## 1.4 Propriedades ópticas e térmicas

Um determinado material pode não absorver totalmente um feixe de luz que incide sobre ele. Da parte absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e o restante é absorvido gradativamente, interage com as camadas moleculares cada vez mais profundas. À medida que penetra na amostra o feixe luminoso tem sua intensidade exponencialmente diminuída. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei exponencial conhecida como Lei de Beer, e a distância de penetração do feixe na amostra, até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de  $1/e$ , é chamado de comprimento de absorção óptica,  $l_\beta$ , e caracteriza a absorção óptica do material. Ou seja, de uma intensidade inicial  $I_o(x_o)$  que atinge um determinado material de coeficiente de absorção óptica  $\beta(\lambda)$  apenas uma intensidade  $I(x)$  atingirá a profundidade  $x$  da amostra. A figura 1.4 ilustra as três definições ópticas de uma amostra.

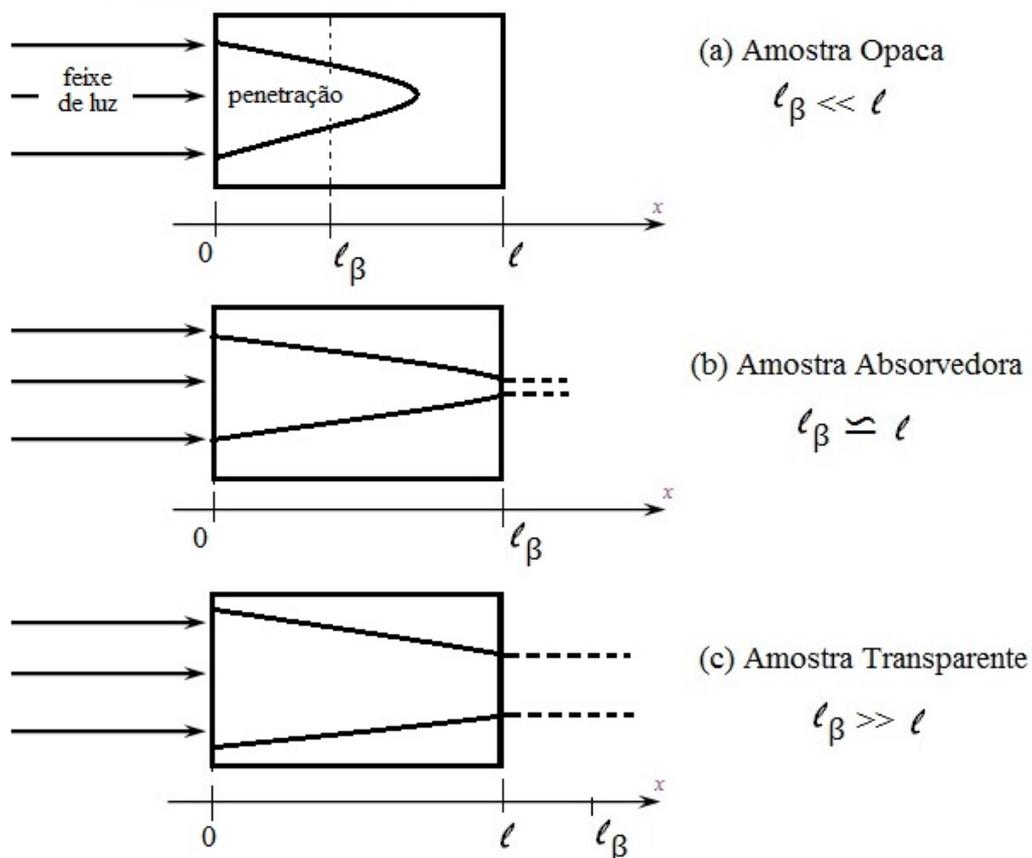


Figura 1.4: Definições de amostra: (a) opticamente opaca; (b) absorvedora e (c) transparente [37].

A absorção óptica é determinada pela distância  $l_\beta$  que a radiação luminosa penetra na amostra. Após a absorção da radiação, ocorrem processos de transferência da energia térmica, que é gerada na profundidade atingida pela luz. A transmissão da energia térmica para o restante da amostra, através da condução, caracteriza a difusão térmica. Esta é monitorada através da medida da velocidade com que o calor se propaga no meio.

Do ponto de vista microscópico, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida excita um estado eletrônico da molécula (no caso da luz visível ou ultravioleta) ou vibracional (no caso da luz infravermelha). O elétron excitado é promovido a níveis mais elevados de energia e excita toda a molécula. Os estados excitados de um átomo são estados com tempo de vida curto, em tempos da ordem de  $10\text{ ns}$  o elétron retorna ao estado fundamental, ocorre então a desexcitação do átomo ou da molécula como um todo, nessa desexcitação a energia absorvida é liberada. O processo de decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto da amostra, a não ser que ocorra um processo não térmico, radiação fotoquímica estimulada, ou um novo fóton seja emitido (luminescência). Os tipos de processos de transferência de calor são medidos por taxas de transferência de energia por unidade de tempo por área. Sabe-se que a condução segue a Lei de Fourier, a convecção a Lei de resfriamento de Newton e a Irradiação a Lei de Stefan-Boltzmann.

As ondas acústicas, produzidas através de pulsos de calor ocorridos na amostra, podem ser geradas por basicamente quatro diferentes mecanismos, conforme ilustra a figura 1.5. No mecanismo de difusão térmica (figura 1.5a), a incidência de uma radiação modulada na amostra produz o calor periódico local, que se difunde através do material e gera uma onda térmica que se propaga até a interface amostra-gás [35]. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá e passará a se expandir e contrair periodicamente, assim, gera uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. O sinal fotoacústico é resultado da variação de pressão detectada por um microfone acoplado ao sistema [36].

No mecanismo de expansão térmica, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a amostra funcione como um pistão vibratório e inicie um processo de expansão e contração que origina a onda acústica no gás [36], figura 1.5b.

Quando a absorção de radiação na amostra gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano ocorre o mecanismo de expansão térmica. Já que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material, a absorção de radiação será maior na superfície, ocorre assim um gradiente de temperatura que faz com que os planos de diferentes profundidades sofram diferentes dilatações térmicas [38].

No mecanismo termoelástico, a superfície da amostra irá flexionar periodicamente (uma vez que suas bordas estão fixas) e gerar uma onda de pressão no gás e conseqüentemente o sinal fotoacústico [39], esse tipo de mecanismo de geração de calor está representado na figura 1.5c.

A contribuição fotobárica consiste na liberação de gás ou bolhas da amostra como, por exemplo, em folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese, ou em amostras porosas contendo vapores ou líquidos em seu interior, que dissolvem quando aquecida [40, 41], como ilustra a figura 1.5d.

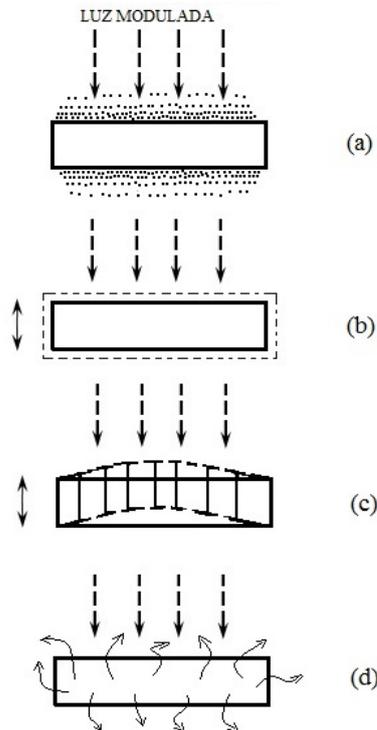


Figura 1.5: *Principais tipos de mecanismos de geração do sinal fotoacústico [42]: (a) Difusão Térmica; (b) Expansão Térmica; (c) Flexão Termoelástica e; (d) Contribuição Fotobárica.*

Fisicamente, o aquecimento da amostra após incidência de radiação modulada depende não apenas da quantidade de calor que é gerado na amostra (coeficiente de absorção óptica  $\beta$  da amostra) que é a eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de como esse calor se difunde pelo material (difusão térmica).

Então, através de técnicas fotoacústicas é possível realizar estudos espectroscópicos, pois existe a dependência do sinal fotoacústico com o coeficiente de absorção óptica e esse coeficiente  $\beta$  também pode ser utilizada na obtenção de informações relacionadas aos processos de decaimento não térmicos.

O fato de o sinal fotoacústico depender de como o calor se difunde através do material permite realizar não só a caracterização térmica da amostra (medidas de difusividade, condutividade e expansão térmicas), como também permite fazer mapeamento do comportamento térmico de amostras, pois a geração de ondas térmicas devido à absorção de pulsos de energia, pode sofrer reflexão e espalhamento ao encontrar defeitos ou impurezas dentro da amostra e afetar o sinal detectado. A conversão fotoacústica depende de como o calor gerado na amostra é trocado com sua vizinhança e isso permite determinar flutuações de temperatura e pressão no meio circunvizinho, calcular parâmetros térmicos, etc.

A propriedade térmica medida é a difusividade térmica  $\alpha$  que descreve processos transientes ou periódicos de transmissão de calor. Outro parâmetro relacionado com a difusão térmica é a condutividade térmica, que descreve processos estacionários, dá o fluxo de calor em função do gradiente de temperatura no material. De modo análogo ao comprimento de absorção óptica  $l_\beta$ , pode-se definir o comprimento de difusão térmica  $\mu_s$  como a profundidade da amostra em que a magnitude da oscilação térmica é atenuada em  $1/e$ . Uma determinada amostra de espessura  $l$  pode ser classificada termicamente através da comparação de sua espessura com o comprimento de difusão térmica,  $\mu_s$ :

Se  $\mu_s \gg l$  a amostra é termicamente fina;

Se  $\mu_s \ll l$  a amostra é termicamente grossa.

É importante salientar quanto à classificação térmica que o comprimento de difusão térmica não é um parâmetro intrínseco do material, pois depende da frequência de modulação da luz incidente:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_s}{\omega}} \quad (1.1)$$

com  $\omega = 2\pi f$ , em que  $f$  é a frequência de modulação da radiação incidente.

Como  $\mu$  é inversamente proporcional à raiz quadrada da frequência, é possível obter o perfil de profundidade do campo de temperatura pela variação da frequência de modulação. Devido à relação direta de ( $f_c$ ) com a espessura, pode-se escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela alteração da espessura da amostra. O parâmetro  $\alpha$  é uma constante de difusão denominada difusividade térmica do material  $i$ . A dependência de  $\mu_s$  com  $f$  também possibilitam a variação de  $\mu_s$  e, portanto uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa aumentando-se a frequência de modulação  $f$ . Denomina-se frequência de corte  $f_c$ , a frequência na qual ocorre essa transição, e é dada por:

$$\mu_s = l_s \implies f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (1.2)$$

Com o aumento da frequência, é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais e devido à dependência do comprimento de difusão com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material, também é possível realizar uma análise detalhada de uma amostra com duas camadas e espectros distintos [43, 44] como representado na figura 1.6.

O comprimento de difusão térmica é um termo muito importante nas análises fotoacústicas porque ele representa, ao mesmo tempo, características de amortecimento e o número de onda da temperatura periódica. Valores típicos do comprimento de difusão térmica estão compreendidos na faixa que vai de micro a uns poucos milímetros.

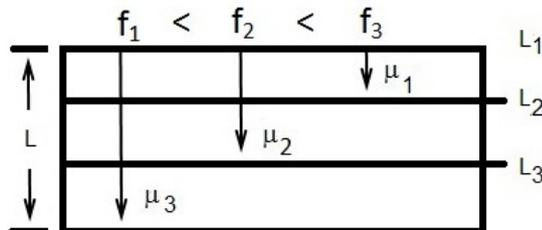


Figura 1.6: *Variação do comprimento de difusão térmica com a frequência.*

A espectroscopia fotoacústica (PAS) tornou-se uma técnica extremamente útil em todos os segmentos das ciências, tanto teórico quanto experimental. No caso de amostras com absorção do tipo Lei de Beer, o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção óptica  $\beta$ , tanto no caso de amostras transparentes ( $l_s < l_\beta$ ), quanto para amostras opacas ( $l_s > l_\beta$ ), neste último caso desde que a frequência de modulação seja alta o suficiente para satisfazer  $\mu_s < l_\beta$ . A PAS apresenta vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), destaca-se porque:

- É possível avaliar um espectro de absorção óptico similar em qualquer tipo de amostra (sólido, semi-sólido ou amorfo); É possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e transparentes;
- Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde o ultra violeta, visível, até região de microondas com a utilização do mesmo detector;
- A luz espalhada no material não representa qualquer dificuldade, pois somente a luz absorvida é convertida em calor;
- A quantidade de amostra necessária para medir um espectro é relativamente mínima;
- Com uma varredura de frequências na amostra é possível analisar seu perfil de profundidade;
- É possível obter informações tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal fotoacústico;
- Trata-se de uma técnica não-destrutiva.

# Capítulo 2

## Modelos da Fotoacústica

Este capítulo apresenta os modelos de difusão térmica e de expansão térmica para uma célula fotoacústica convencional. É apresentado também, o modelo teórico para a célula fotoacústica aberta e uma discussão sobre a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação do *chopper* para as células fotoacústicas convencional e aberta. Os modelos considerados são soluções da equação de difusão de calor com condições de contorno específicas para cada caso. Portanto, inicialmente é necessário determinar a equação de difusão de calor.

A condução de calor num material é dada pelo fluxo de calor  $\phi$  que entra ou sai de um volume unitário de matéria  $V$ .

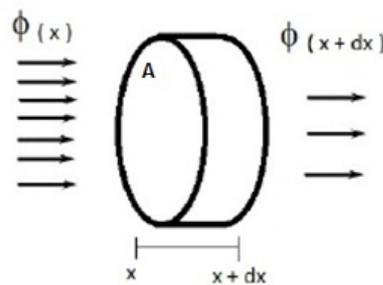


Figura 2.1: Fluxo de calor que entra e sai num volume unitário de matéria [45].

A variação de fluxo de calor na seção transversal  $A$  é:  $d\phi(x) = [\phi(x) - \phi(x+dx)]A$ ,

ou

$$d\phi(x) = \frac{1}{dx} [[\phi(x) - \phi(x+dx)]A]dx = -\frac{\partial\phi}{\partial x}dV \quad (2.1)$$

A Lei de Fourier para a condução de calor num material, com condutividade térmica do meio  $k$ , é dada por:

$$\phi(x) = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.2)$$

Então, da equação 2.1, a derivada parcial de  $\phi(x)$  pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \implies d\phi(x) = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dV \quad (2.3)$$

O calor armazenado no elemento de volume é dado por  $dQ = \rho c dT$ . A variação do calor fornecido no tempo é igual ao diferencial do fluxo de calor:

$$\frac{dQ}{dt} = d\phi(t) \therefore d\phi(t) = c \left( \frac{dm}{dV} \right) dV \left( \frac{dT}{dt} \right) \implies d\phi(x) = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (2.4)$$

Com a igualdade das equações 2.3 e 2.4 chega-se a equação de difusão de calor:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \implies \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (2.5)$$

A difusividade térmica  $\alpha = \frac{k}{\rho c}$  é o parâmetro relevante no transporte transiente de calor. Se no meio condutor existe geração de calor a equação 2.3 é reescrita da forma:

$$d\phi = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} f(x, t) dV \quad (2.6)$$

Assim, a equação de difusão tridimensional com o termo de fonte fica

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{k} f(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

Agora a difusão de calor é caracterizada somente por seu aspecto espacial. O coeficiente complexo de difusão (ou número de onda térmica),  $\sigma$ , é definido por:

$$\sigma = (1 + j) \left[ \frac{\omega \rho c}{2k} \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

A origem do termo *onda térmica* está na forma da equação 2.7. Esta relação é formalmente equivalente à equação de Helmholtz para o movimento ondulatório e, portanto, tem soluções semelhantes.

Estas soluções representam ondas fortemente amortecidas, devido ao fato de que as partes real e imaginária do vetor de onda,  $\sigma$ , são iguais.

Para o caso especial da equação de difusão de calor em que não existe fonte de aquecimento e a onda térmica encontra-se no estado estacionário, a expressão resultante é denominada equação de Laplace.

Ao introduzir uma fonte de calor a expressão é chamada de equação de Poisson. Conforme a simetria das fontes de calor num material a equação de difusão térmica tem uma solução diferente. Na maioria dos casos, usam-se fontes harmônicas, cujas soluções são bem conhecidas. A solução da equação de difusão de calor para uma célula fotoacústica segue o modelo RG.

O modelo de Pistão Térmico [36] é o mecanismo mais comum responsável para a geração do efeito fotoacústico, outros efeitos como expansão térmica (deslocamento superficial) [46] efeito membrana (*bending* termoelástico) [47, 39] e o efeito fotobárico [48] podem contribuir num sinal fotoacústico detectável. Todos esses efeitos resultam numa variação de pressão dentro da câmara de gás e podem ser relativamente mensuráveis ao efeito de difusão térmico, isto é, o modelo RG de pistão térmico. Entretanto, o efeito fotoacústico pode ser produzido por cada tipo de absorção que resulta num aquecimento periódico que é transferido para o gás ou pela expansão volumétrica produzido pelo efeito termomecânico. Na capítulo 6.1, será considerado que o efeito de difusão térmica e mecânica, assim como o efeito da expansão, podem não ser independentes um do outro, e tendem a apresentar dificuldades quando analisadas separadamente em amostras que são aquecidas de forma periódica. Para o propósito deste trabalho, dois esquemas de geração de sinal fotoacústico são retratados na figura 2.2.

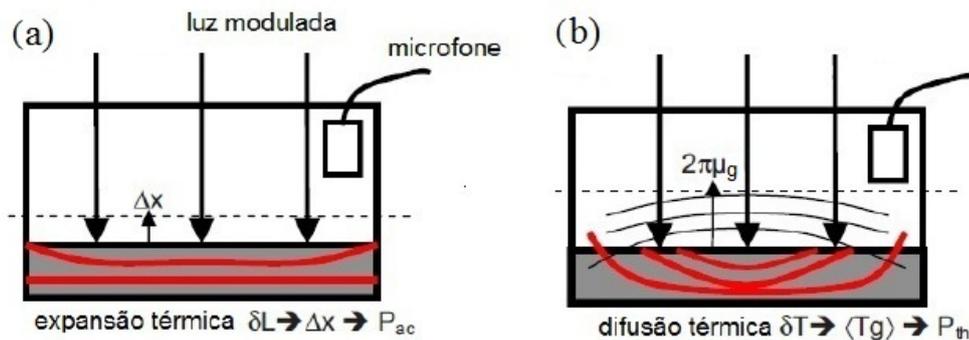


Figura 2.2: (a) Pistão mecânico; e (b) Pistão térmico, produzidos por efeito fotoacústico [49].

## 2.1 Modelo de difusão térmica para uma célula convencional

A equação diferencial acoplada unidimensional (EDA) que descreve a difusão de calor no modelo RG [36], de acordo com a geometria da figura 1.3 é:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} \right) T_i(x, t) = -F_i(x, t) \quad \text{com} \quad F_i(x, t) = \frac{f_i(x, t)}{k_i} \quad (2.9)$$

Com  $i = s(\text{sample})$ ,  $g(\text{gás})$  ou  $b(\text{backing})$ . Assume-se que as fontes de calor  $f_g(x, t) = f_b(x, t)$  para o gás e  $f_s = -\beta(\lambda)I_0e^{-\beta(\lambda)x}(1 + e^{j\omega t})$  para a amostra. Em que  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular da modulação,  $I_0$  é a intensidade de luz,  $\beta(\lambda)$  é o coeficiente de absorção no comprimento de onda  $\lambda$  e  $k_i = \alpha_i\rho_i c_i$  é a condutividade térmica definida pela difusividade térmica  $\alpha_i$  e a capacidade térmica no volume  $\rho c$ .

As condições de contorno para continuidade de temperatura e fluxo de calor são especificadas para um meio adjacente na interface  $ij$  como  $T_i = T_j$  e  $k_i(\frac{\delta T_i}{\delta x}) = k_j(\frac{\delta T_j}{\delta x})$ . A solução da EDA em  $x = 0$  é:

$$T_s(0) = \frac{-\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \frac{(1+b)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{\beta l_s}}{(g+b)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \quad (2.10)$$

Com interface e parâmetros termo-ópticos definidos como:

$$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}, \quad g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad \text{e} \quad r = \frac{\beta}{\sigma_s} \quad (2.11)$$

e a parte não temporal da pressão:

$$\delta P_{th} = \frac{\gamma P_0}{l_g \sigma_g T_0} T_s(0). \quad (2.12)$$

O parâmetro complexo  $\sigma_i = (1+j)a_i$  depende da frequência, no qual  $a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$  e  $\mu_i = \frac{1}{a_i}$  é chamado de comprimento de difusão térmico.

O caso de interesse é uma amostra transparente termicamente grossa, o que significa que a inclinação numa linearização gráfica *log-log* da equação 2.10 será próxima a  $f^{-3/2}$ , além disso, é possível derivar uma expressão para fase:

$$\Phi_{TD} = -\phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan\left[\frac{1}{\left(\frac{2}{\omega\tau_\beta}\right)^{1/2} + 1}\right] \quad (2.13)$$

A fase na equação 2.13 é  $\phi_0 \approx \frac{3\pi}{4}$ . O tempo de difusão térmica característico da amostra  $\tau_\beta$ , dentro do comprimento de absorção  $l_\beta$ , é o tempo que o calor gerado em cada centro absorvedor da amostra leva para atingir a superfície e gerar o sinal fotoacústico [13, 11]:

$$\tau_\beta = \frac{l_\beta^2}{\alpha_s} = \frac{1}{\beta^2\alpha_s} \quad (2.14)$$

O aumento do tempo de difusão característico  $\tau_\beta$  significa a diminuição do coeficiente de absorção óptico  $\beta$  do material. A figura 2.3 é a simulação da equação 2.13 para diversos valores de  $\tau_\beta$  e um tempo de relaxação não radiativo  $\tau$  fixo em  $5 \times 10^{-3}$  s. Ao considerar um sistema composto de apenas dois níveis,  $\tau$  é um tempo médio de decaimento entre a transição eletrônica, no caso da absorção no espectro visível, e a entrega da energia para rede via fônons [50].

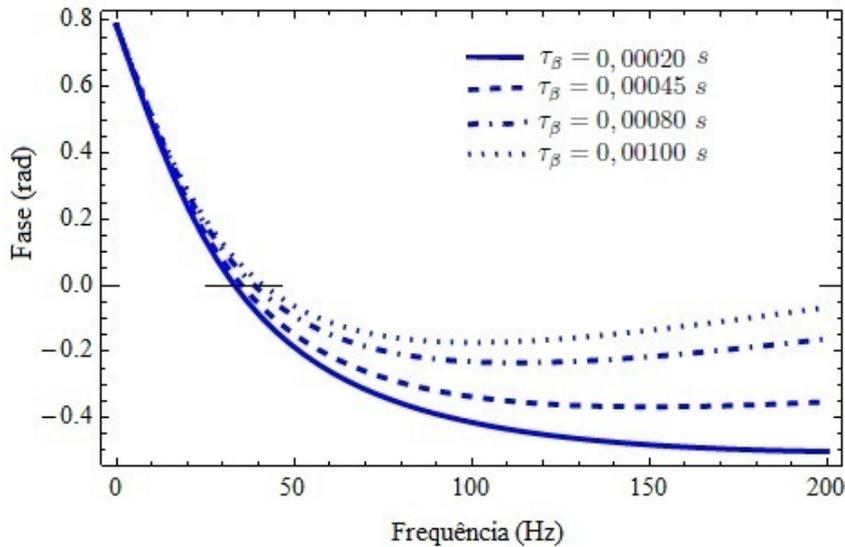


Figura 2.3: *Comportamento da fase no mecanismo de difusão térmica de uma amostra transparente e termicamente grossa com  $\tau$  fixo em  $5 \times 10^{-3}$  s e para quatro valores diferentes de  $\tau_\beta$ .*

## 2.2 Modelo de expansão térmica para uma célula convencional

Para um aquecimento uniforme, não gradiente de temperatura na amostra (ver figura 2.2) é possível desprezar o efeito termoelástico, e a expansão térmica pode estar presente. Sob essas condições, a solução da equação 2.9 é encontrada ao considerar que não há fluxo de calor dentro do gás, ou seja  $k_s \left( \frac{\delta T_s}{\delta x} \right) = 0$ . Então, a temperatura média é dada como:

$$\langle T_s \rangle = \frac{-I_0}{l_s k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[ \frac{(r - b)e^{-\beta l_s} (e^{\sigma_s l_s} - e^{-\sigma_s l_s}) + 2br}{(1 + b)e^{\sigma_s l_s} - (1 - b)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.15)$$

Na equação 2.15,  $l_s$  é a espessura da amostra, e  $\tau$  o tempo de relaxação não radiativo. A variação de pressão é comandada pela seguinte expressão  $\Delta x = l_s \alpha_T \langle T_s \rangle$  e dada por  $\delta P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{l_g} \Delta x$ . Se só a expansão térmica está presente, pode-se derivar uma expressão para fase [51] ao considerar a amostra transparente, termicamente grossa e fraco condutor de calor. Assim, nesse caso a fase é dada por:

$$\Phi_{TE} \approx \phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan \left[ \frac{1}{\left( \frac{2}{\omega\tau\beta} \right)^{1/2} - 1} \right] \quad (2.16)$$

Similarmente a equação 2.10, a inclinação numa linearização gráfica *log-log* da equação 2.15 será próxima a  $f^{-1}$  e na equação 2.16 a fase é  $\phi_0 \approx \frac{\pi}{4}$ .

O tempo de relaxação não-radiativo  $\tau$ , é o tempo que um determinado centro absorvedor leva para absorver energia da radiação incidente e emitir calor. O tempo de relaxação  $\tau$  medido fotoacústicamente não necessita ser o tempo daquele particular nível de energia excitado, mas o tempo de vida médio entre todos os estados no qual durante o processo de desexcitação geram calor. Sendo assim,  $\tau$  representa o valor médio dos tempos para gerar calor, somente quando existe apenas um único nível de energia dominante é que  $\tau$  medido corresponde ao tempo de relaxação desse nível [45].

## 2.3 Modelo para a célula fotoacústica aberta (OPC)

O sistema de detecção da célula fotoacústica convencional, envolve o uso de uma câmara de gás em que um microfone é montado em uma de suas paredes. O material absorvedor é colocado dentro da câmara cheia de ar e exposta a radiação modulada. Como resultado da conversão da luz em calor na amostra absorvedora, uma flutuação de pressão é produzida na câmara de ar, que é detectada pelo microfone.

Na célula fotoacústica aberta, o sinal fotoacústico é detectado por transmissão direta de calor da amostra para um microfone de eletreto de volume mínimo [52]. Uma de suas principais vantagens está no baixo custo do microfone. A amostra a ser analisada (material absorvedor) é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletreto para formar a célula fotoacústica. A figura 2.4a ilustra o esquema básico da OPC.

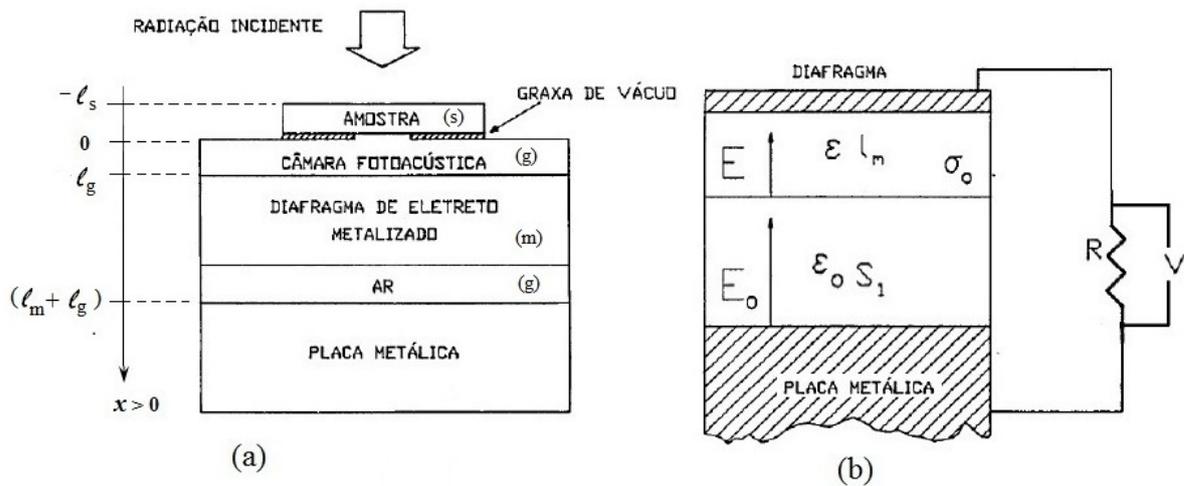


Figura 2.4: (a) Geometria e esquema básico da OPC [52]; (b) Corte transversal do microfone de eletreto [53].

O diafragma do eletreto possui uma espessura  $l_d$ , densidade de carga  $\sigma_0/cm^2$ , uma constante dielétrica  $\epsilon$  e está separada da placa de metal por uma camada de ar com espessura  $S_1$ , como ilustra a figura 2.4b.

A onda sonora ao entrar em contato com a membrana de eletreto inicia uma vibração na superfície do diafragma e, como conseqüência, a espessura  $S_1$  se altera, muda os campos elétricos, induz cargas elétricas nas placas do capacitor e gera uma tensão  $V$  sobre o resistor  $R$ .

O deslocamento do diafragma devido à onda sonora pode ser representado em  $S_1$  como:

$$S_1 = l_d + \eta e^{j\omega t} \quad (2.17)$$

Em que  $\eta e^{j\omega t}$  representa o deslocamento provocado pela variação de pressão  $\delta P e^{j\omega t}$  e  $l_m$  é a espessura da camada de ar adjacente ao bloco metálico. Ao aplicar o teorema de Gauss nas interfaces ar-eletreto e ar-placa metálica [53], têm-se:

$$\varepsilon E - \varepsilon_0 E_0 = \sigma_0 \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_0 E_0 = \sigma_i \quad (2.19)$$

Os termos  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_0$  são respectivamente as constantes dielétricas do eletreto e do ar,  $A$  é a área da placa de metal,  $\sigma_0$  e  $\sigma_i$  são as densidades do eletreto e da carga induzida que a está relacionada com  $V$  por:

$$V = RA \frac{d\sigma_i}{dt} = RA \varepsilon_0 \frac{dE_0}{dt} \quad (2.20)$$

Ao Aplicar a Lei de Ohm ao circuito tem-se:

$$E_0 = -\frac{\varepsilon V + l_m \sigma_0}{l_m + S_1 \varepsilon} \quad (2.21)$$

Ao diferenciar a equação 2.21 em relação ao tempo e usar a equação 2.20 para eliminar  $\frac{dE_0}{dt}$ , obtém-se:

$$RC \frac{dV}{dt} + \left[ 1 - \frac{RC \varepsilon}{l_m \varepsilon_0 + S_1 \varepsilon} \frac{dS_1}{dt} \right] V = RC \frac{l_m \sigma_0}{l_m \varepsilon + S_1 \varepsilon} \frac{dS_1}{dt} \quad (2.22)$$

A capacitância do microfone é:

$$C = \frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{l_m \varepsilon + S_1 \varepsilon_0} \quad (2.23)$$

Para  $\eta \ll l_d$ , a solução da equação 2.22, em que  $S_1$  é dado na equação 2.17, é:

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_d \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \eta e^{j\omega t} \quad (2.24)$$

O deslocamento do diafragma é obtido com a solução da equação de movimento para uma membrana circular [54]. Se a velocidade das ondas na membrana for menor que a velocidade do som no ar, a compressão e expansão da camada de ar serão as mesmas em toda a extensão da membrana, e depende apenas do deslocamento médio, que é dado por:

$$\bar{\eta} = \frac{l_d}{\gamma P_0} \delta P \quad (2.25)$$

A pressão ambiente é representada por  $P_o$  e  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos  $\frac{C_p}{C_v}$  do ar. Então, a equação 2.24 que é a tensão de saída do microfone fica:

$$V = \frac{l_d l_m \sigma_0}{l_d \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t} \quad (2.26)$$

A frequência de modulação é dada por  $\omega = 2\pi f$ . Simplifica-se a equação 2.26 por:

$$V = V_0 \chi \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t} \quad (2.27)$$

Em que:

$$V_0 = \frac{l_d l_m \sigma_0}{l_d \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \quad (2.28)$$

é a tensão dependente dos constituintes do microfone com resposta:

$$\chi = \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC}. \quad (2.29)$$

O módulo da função resposta do microfone é dado por:

$$\bar{\chi} = |\chi \cdot \chi|^{1/2} = \frac{\omega \tau_E}{[1 + (\omega \tau_E)^2]^{1/2}} \quad (2.30)$$

com constante de tempo de resposta capacitiva dada por  $\tau_E = RC$ .

A luz modulada pode ser tanto um laser de He-Ne como também uma lâmpada de tungstênio entre outras fontes de radiação [55], uma vez que esta técnica é baseada na absorção superficial da luz na condição em que o coeficiente de absorção óptica é representado por uma função delta denominada  $\beta$ . Como consequência, o sinal fotoacústico é induzido pelo calor gerado na superfície da amostra que, ou se propaga através da mesma até atingir e aquecer o gás via mecanismo de difusão térmica, ou induz flexão termoelástica em razão das bordas estarem presas no suporte.

O modelo teórico para o mecanismo de difusão térmica para a célula fotoacústica aberta é similar ao descrito por Rosencwaig-Gersho para a determinação de flutuações periódicas de pressão na célula fotoacústica convencional e pode ser mais uma vez resolvido por equações de difusão térmica acopladas. Porém, a OPC segue uma geometria de transmissão no cálculo da flutuação de pressão de acordo com a figura 2.4a. Sendo assim, a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG na configuração de iluminação traseira em que a absorção ocorre na superfície da amostra, é a parte não temporal da expressão da variação de pressão  $\partial P$  induzida pelo processo de excitação:

$$\partial P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g) e^{-j(\sigma_s - \frac{\pi}{2})}}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.31)$$

Para uma amostra termicamente fina (TF)  $\mu_s l_s \gg 1$ , a equação se reduz a:

$$\partial P = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_g}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_s l_g k_s f^{3/2}} e^{-j(\sigma_s - \frac{3\pi}{4})} \quad (2.32)$$

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico varia com  $f^{-3/2}$  quando a frequência de modulação aumenta.

Para o caso termicamente grosso (TG)  $\mu_s \ll l_s$ , a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\partial P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)}{\pi l_g k_s f} e^{-l_s (\frac{\pi f}{\alpha_s})^{1/2}} e^{-j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)} \quad (2.33)$$

Para a amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico (S) que decresce exponencialmente com  $f^{-1/2}$  é dada por:

$$S = \frac{A}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad \text{com} \quad b = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}} \quad (2.34)$$

A difusividade térmica,  $\alpha_s$ , pode ser obtida por meio do ajuste do sinal fotoacústico para se obter o coeficiente  $b$ . Assim, com a espessura da amostra a equação 2.34 pode ser utilizada para o cálculo da difusividade térmica.

## 2.4 Dependência geral do sinal fotoacústico

A intensidade do sinal fotoacústico depende da frequência de modulação. Por outro lado, a frequência de modulação varia com tipo de material estudado, de acordo com suas propriedades ópticas e térmicas. Esta relação entre sinal e frequência define o mecanismo dominante responsável pela geração do sinal fotoacústico. Como por exemplo, em uma situação que se tenha sinal gerado através do processo de difusão térmica. Se a amostra é termicamente fina com  $l_\beta > l_s$  (e transparente) ou termicamente grossa com  $l_\beta > \mu_s$ , para uma determinada região do espectro.

Nestes casos obtém-se um espectro resolvido, uma vez que o sinal fotoacústico será gerado por uma camada de espessura constante, o que revela a capacidade da amostra em converter a radiação incidente em calor. No entanto sendo a amostra termicamente fina com  $l_\beta < l_s$  (amostra opaca), ou termicamente grossa e  $l_\beta > \mu_s$ , pode-se dizer que toda radiação incidente contribui para o sinal fotoacústico e o espectro é dito saturado.

Neste caso o espectro obtido não se refere à capacidade da amostra em converter a radiação incidente em calor de forma diferenciada em função dos comprimentos de onda, mas sim ao espectro de emissão da fonte de radiação luminosa. Ou seja, mesmo uma amostra opaca pode ter seu espectro resolvido, desde que  $\mu_s < l_\beta$ . Em caso contrário a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico.

A saturação pode ser contornada ao diminuir as dimensões da amostra (até deixar de ser opaca), ou aumentar a frequência de modulação (a fim de reduzir  $\mu_s$ ). Pois com o aumento da frequência tem-se o sinal de camadas cada vez mais superficiais e devido à dependência do comprimento de difusão  $\mu_s$  com a frequência de modulação, é possível efetuar um perfil de profundidade no material. O que permite também fazer uma análise detalhada de uma amostra com duas camadas e espectros distintos e ainda, análises *in vivo*, em que é necessário o controle da profundidade em que a luz chega.

Quando se fala em amostras termicamente finas ou com espectros saturados, a intensidade do sinal é proporcional a  $f^{-1}$ . Já para amostras termicamente grossas, que apresentam espectros resolvidos, essa dependência é proporcional a  $f^{-3/2}$ . Ambos os casos se referem para o processo de difusão térmica. Já para os casos de expansão térmica e efeito termoelástico o sinal geralmente apresenta proporcionalidade a  $f^{-1}$ .

# Capítulo 3

## Materiais Vítreos

Esse capítulo apresenta: os conceitos básicos sobre vidros; características e critérios para formação de um vidro; dopagem com terra rara európio e co-dopagem com metal de transição vanádio. Após a revisão sobre materiais vítreos, é apresentada a descrição da preparação das amostras de *LSCAS – Eu – V* que foram analisadas com o espectrofotômetro e com o espectrômetro fotoacústico.

### 3.1 Conceitos básicos sobre vidros

O vidro é uma substância que sob um aspecto macroscópico se apresenta como um material sólido. Entretanto, sob o ponto de vista molecular o vidro não se comporta de tal forma, já que este carece da estrutura cristalina bem organizada e definida que caracteriza e define materiais sólidos, apresenta desta forma uma rede não cristalina bastante aleatória e não periódica típica de materiais amorfos.

Um vidro é obtido através do resfriamento de uma massa em fusão, que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade, assim a dureza adquirida não é solidificação propriamente dita, e sim, um aumento progressivo da viscosidade durante todo o período de resfriamento.

Porém, quando se resfria rapidamente aumenta-se tanto sua viscosidade que as moléculas praticamente perdem o movimento de translação, movem-se tão lentamente que nunca encontram a orientação adequada para formar um sólido cristalino, conserva assim a mesma disposição caótica que possuíam no estado líquido [56].

Este fato constitui uma limitação para incluir os vidros entre os sólidos, por outro lado é insuficiente para considerá-los e aceitá-los como líquidos, ainda que possa justificar a designação de líquidos de viscosidade infinita.

Devido a essa dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria, levou-se a postular um novo estado de agregação: o estado vítreo [57]. Mas este estado de agregação nunca chegou a ter aceitação geral. Outros autores consideram o vidro um sólido não cristalino, ou um sólido amorfo. Material amorfo é a designação dada à estrutura que não têm ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos), ou seja, não existe repetição da célula unitária, característica de um material cristalino [58].

Na realidade, existe duas definições que explicam melhor o comportamento de um vidro. A primeira trata-se da maneira operacional, na qual afirma que: "*Um vidro é um sólido obtido por resfriamento de um líquido sem cristalização*"; e a segunda refere-se à forma estrutural: "*Vidro é um sólido não cristalino*". Essas definições são muito usadas, porém, nenhuma delas é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é de caráter geral. Embora o vidro seja verdadeiramente um sólido não cristalino, nem todo sólido não cristalino é necessariamente um vidro, como o gel, por exemplo, que quando submetido a tratamentos térmicos apropriados pode ser levado à condição vítrea.

Já a definição operacional exige uma pequena ajuda no que diz respeito à sua origem ou no modo de preparação do material. Além disso, alguns materiais não cristalinos não podem ser produzidos pelo processo de resfriamento rápido de um líquido, necessitam de métodos de preparação especial [59]. Entretanto, expressões como, sólido amorfo, sólido não cristalino e estado vítreo são usualmente utilizadas como sinônimos.

Mas segundo Gupta [59], cada uma de tais expressões possui um conceito específico, portanto, não podem ser usadas como sinônimos. Ainda de acordo com Gupta, sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos os materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, ou seja, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Dessa forma um sólido não-cristalino seria um vidro ao apresentar o fenômeno da transição vítrea e um sólido amorfo quando não apresentar tal fenômeno [57, 59].

Uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo comitê *U. S. National Research Council* [60]: *"O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida"*.

## 3.2 Características e critérios para formação de vidros

É possível obter um número quase ilimitado de vidros inorgânicos. Existem ainda vidros metálicos e os orgânicos. Os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros.

O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como "vidro líquido") seguida de tratamento térmico para eliminação da água residual. O mais interessante desta situação é que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio de mesma composição que é produzido pelo método clássico de fusão/resfriamento [56].

Na formação de um vidro é necessário resfriar um líquido suficientemente rápido de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se [57]. Durante o resfriamento deste líquido, sua viscosidade aumenta, até que, em uma determinada faixa de temperatura onde há uma redução na movimentação das moléculas chega-se ao ponto em que acontece uma solidificação final.

Esta faixa de temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na qual um líquido super resfriado passa por mudanças em suas propriedades físicas e termodinâmicas [61]. A transição nos vidros, do líquido fundido ao líquido superresfriado, transcorre sem que ocorra descontinuidade na curva do volume específico com a temperatura, ao contrário de quando um fundido é resfriado para formar um cristal, onde há uma brusca descontinuidade no volume específico, geralmente surge uma brusca contração. O ponto definido como transição vítrea no gráfico  $V \times T$ , mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento.

Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento de  $T_g$  para altas temperaturas, e o contrário acontece quando o material é resfriado mais lentamente. Por isso é mais apropriado considerar a influência da taxa de resfriamento ( $\beta$ ) em relação à posição do ponto de transição vítrea  $T_g$  [62].

Assim, teoricamente seria possível obter vidro de qualquer material, desde que se resfriasse o mesmo de forma suficientemente rápida. Entretanto, na prática os materiais capazes de tornarem-se vidros necessitam apresentar a característica de alterar bruscamente sua viscosidade com a mudança de temperatura. Portanto, para se obter um vidro, é necessário ter um líquido fundido que tenha a característica de ser viscoso e que essa viscosidade seja aumentada bruscamente durante o resfriamento, e que, finalmente apresente a transição vítrea. Cabe lembrar que cada material utilizado na fabricação de vidros possui suas propriedades físicas e químicas específicas, por isso ao se tratar do valor da temperatura de transição vítrea deve-se sempre especificar o método usado para a preparação e obtenção do vidro.

As teorias que procuram explicar a formação de vidros, principalmente baseadas em vidros silicatos, são chamadas de teorias estruturais. Para descrever os fatores químicos determinantes da tendência a formar um vidro com maior facilidade, o ponto de partida das teorias estruturais passa pela descrição da estrutura vítrea de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimentos das ligações químicas [56]. Devido à grande diversidade de substâncias formadoras de vidro, é difícil encontrar critérios que possam ser aplicados igualmente aos diferentes casos. A abordagem aqui será apenas para os vidros óxidos, que são de interesse deste trabalho.

Zachariasen, por meio de raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que teve uma importância considerável na pesquisa dos vidros. Sua análise é fundamentada nas seguintes considerações: os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças como em um cristal, oscila em torno de posições de equilíbrio que, como nos cristais, se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria. Depois de considerar que a formação dos vidros óxidos simples dependia de uma rede aleatória, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede. Zachariasen, ainda nesse trabalho, generalizou suas regras para vidros óxidos em geral [63].

Através desses estudos Zachariasen concluiu que além dos óxidos conhecidos até então capazes de formar vidro ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  e  $As_2O_3$ ), os óxidos  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  também poderiam formar vidros. Além disso, foram introduzidos o termo formador estrutural para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e o termo modificador (ou deformador) para óxidos que não participam diretamente dessa estrutura, estes são essencialmente metais alcalinos e alcalinos terrosos. Aos cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários [57].

Ainda que as regras propostas por Zachariasen possuam uma ampla validade e tenham permitido o desenvolvimento de um modelo estrutural mais intuitivo sobre a estrutura do vidro, vale ressaltar que existem modos de preparar vidros de diversas composições que não se enquadram nas condições e regras estabelecidas por Zachariasen. As considerações estruturais estabelecidas por Zachariasen não levam em conta a natureza nem a energia das ligações químicas entre os elementos que constituem o vidro. Para tal, um bom número de regras semi-empíricas foram propostas para correlacionar a habilidade de vitrificação e a natureza das ligações interatômicas [57].

### 3.3 Dopagem com terras raras e metais de transição

Vidros dopados com íons terras raras apresentam características importantes quando comparados com outros materiais opticamente ativos, uma vez que absorvem e emitem sob um intervalo de comprimento de onda estreito, os tempos de vida dos estados excitados são longos e suas linhas de absorção e emissão abrangem as regiões do visível e infravermelho próximo.

Dessa forma essas propriedades tornam os íons terras raras excelentes candidatos a várias aplicações no campo da óptica. Dentre as aplicações, é possível citar a aplicação de íons terras raras como meio ativos para lasers, bem como amplificadores ópticos [64]. Os elementos terras raras, na tabela periódica, correspondem aos quinze elementos da série dos lantanídeos, com número atômico entre 51 (Lantânio) e 71 (Lutécio). As configurações atômicas dos íons terras raras neutros possuem como base a mesma configuração eletrônica do gás nobre xenônio ( $Xe$ ).

O xenônio tem configuração: ( $Xe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ), com dois ou três elétrons mais externos ( $6s^2$  ou  $5d 6s^2$ ), seguido do preenchimento gradual da camada  $4f$ . Somente o Cério ( $Ce$ ), Gadolínio ( $Gd$ ) e Lutécio ( $Lu$ ) tem um elétron na camada  $5d$ , para os demais o deslocamento do elétron  $5d$  para o nível  $4f$  é mais favorável. Em termos de arranjos eletrônicos ideais  $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ , a trivalência é perfeitamente coerente em todos os casos, onde há perda dos três elétrons das camadas mais externas  $6s$  e  $5d$ ; mas em configurações do tipo  $4f^m 5s^2 5p^6 6s^2$  (onde  $m = n + 1$ , em que  $n$  é o número de elétrons que ocupam a camada  $4f$ ), que acontece na maioria das terras raras, a trivalência em termos desta configuração não é necessariamente esperada. Assim nos elementos em que o nível  $5d$  se encontra desocupado (exceto o cério, o gadolínio, e o lutécio) o estado trivalente envolve a remoção de um elétron em  $4f$ .

Ao considerar a estabilidade geral do estado tripositivo, segue-se que, nestes casos, um dos elétrons da camada  $4f$  se acha "fracamente" ligado e comporta-se quase como um elétron  $5d$ , ou seja, a remoção de um elétron da camada  $4f$  requer praticamente a mesma energia que um elétron da camada  $5d$  [65]. Dessa forma dois elétrons do nível  $6s$  e um dos elétrons do nível  $4f$  são removidos, mas os elétrons dos níveis mais externos  $5s$  e  $5p$  permanecem inalterados. Conseqüentemente, o restante dos elétrons de  $4f$  são parcialmente protegidos da perturbação de campos externos [66].

Como mencionado anteriormente, todos os íons terras raras possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas  $5s^2 5p^6 6s^2$ , que são camadas preenchidas. Os elétrons que ocupam a camada  $4f$  não são os mais externos, portanto, devido a esse fato os íons terras raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas  $5s$  e  $5p$ .

Esta blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do meio externo, como por exemplo, variações do campo cristalino presente no interior das matrizes. Além disso, nessa camada  $4f$ , o número de elétrons comanda suas características ópticas.

Absorção e emissão ópticas provocam transições dentro desta camada. Por isso, quando incorporadas em matrizes sólidas, como, por exemplo, matrizes vítreas, que usualmente apresentam bandas muito largas, os espectros de absorção e emissão (no visível e no infravermelho próximo) dos íons terras raras possuem linhas bastante estreitas.

No que se diz respeito às matrizes sólidas hospedeiras dos íons terras raras, de maneira geral podem ser agrupadas principalmente entre sólidos cristalinos e amorfos. Esta matriz hospedeira deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas para que possam vir a tornar-se um bom aplicativo óptico. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de *stress* interno e de variação do índice de refração, e facilidade de fabricação [67].

Os vidros constituem uma classe importante de materiais hospedeiros para íons de terras raras. Uma característica a ser citada com relação ao material hospedeiro vítreo é o fato dos íons terras raras nestas redes hospedeiras possuírem uma largura de linha maior do que se os mesmos estivessem num cristal. Isso ocorre porque numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal. Assim, por exemplo, para o caso de aplicação em lasers, estes apresentam um limiar de operação mais alto do que os cristais.

Dessa forma, em sólidos amorfos, como a linha é mais larga, tem-se um aumento no valor do limiar de amplificação, assim, oferece a possibilidade de amplificar pulso de luz mais curtos. Além disso, os vidros têm condutividade térmica muito menor que os hospedeiros cristalinos devido ao aumento do processo de dispersão por fônons, o que leva a efeitos intensos de lente térmica e distorção óptica, quando operados em níveis altos de potência [64, 67]. Já a introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta destes materiais [68, 69].

Este fato é devido à forte interação que ocorre entre a camada eletrônica  $3d$  destes íons e a estrutura do vidro. As transições eletrônicas são responsáveis pelas bandas geradas, e as dificuldades para estudá-las estão na simultânea presença dos íons em diferentes estados de valência e coordenação [70]. O tratamento teórico adotado neste estudo é o da teoria do campo ligante, assim denominada porque o íon metálico está submetido ao campo elétrico gerado por elétrons vizinhos, que é decrescente na razão  $\frac{1}{r^5}$ . Isso indica que apenas os primeiros átomos vizinhos, íons ou moléculas, diretamente ligados aos íons metálicos, são efetivos na determinação do espectro. Este tipo de tratamento teórico depende essencialmente da simetria do campo elétrico local, e fornece informações sobre as simetrias que os íons podem ter no vidro [70].

### 3.3.1 Óxido de Európio

Descoberto em 1901 por Eugène-Anatole Demarçay, o európio  $Eu$  de número atômico 63 e com massa atômica  $152u$ ; é um metal de transição interna que faz parte do grupo terras-raras (lantanídeos) e é o mais reativo dos elementos terras-raras. Sob forma de óxido ( $Eu_2O_3$ ), é empregado como absorvente de nêutrons, no controle de reatores nucleares desde 1960. Nesta época, ocorreu uma revolução na indústria de terras-raras, originada pelo anúncio do desenvolvimento de um novo fósforo vermelho para televisores à cores que consistia de ortovanadato de ítrio ativado por európio, e substituiu o sulfureto de cádmio-zinco ativado por prata. Graças a esta revolução o consumo de európio teve um aumento na indústria de televisores em cores. Atualmente, é usado em lâmpadas tricromáticas e em telas de televisores de alta definição. Também é usado como agente para a produção de vidros fluorescentes.

Os materiais vítreos que contêm íons de európio têm atraído muita atenção dos pesquisadores devido às suas várias aplicações em dispositivos ópticos como lasers, *LEDs* e dispositivos de armazenamento de dados [71] devido à forte emissão no vermelho (em torno de  $615\text{ nm}$ ), que permite substituir os dispositivos que contêm fósforo, que apresentam emissão em torno de  $610\text{ nm}$  [72].

Um estudo relativamente recente, mostrou que o óxido de európio pode ser utilizado em sistemas de detecção de câncer de mama, de próstata e de leishmaniose, pois das terras-raras, o elemento európio é um dos que apresenta espectro de emissão mais bem definido [73] e a possível detecção de células cancerígenas torna-se mais eficiente.

O európio apresenta algumas particularidades interessantes que permitem o estudo da interferência de íons metálicos em suas emissões. As transições de dipolo elétrico,  ${}^5D_0 \rightsquigarrow {}^7F_{2,4}$  têm intensidades sensíveis ao campo local em torno dos íons de  $Eu^{3+}$ . Isto não ocorre para transições de dipolo-magnético  ${}^5D_0 \rightsquigarrow {}^7F_{1,3}$ . Em geral, a razão de intensidade entre as transições de dipolo-elétrico e dipolo-magnético é usada para o estudo da ligação química entre ânions e os íons de terras-raras. A transição dipolo elétrico é sempre mais afetada por efeito de campo local na presença de estruturas metálicas, pois são transições hipersensitivas. Este é um critério para identificar a modificação na simetria local em torno dos íons  $Eu^{3+}$  quando se faz modificações na composição da amostra.

O európio é útil para este estudo devido à proximidade de energia das transições  ${}^5D_0 \rightsquigarrow {}^7F_1$  (dipólo-magnético) e  ${}^5D_0 \rightsquigarrow {}^7F_2$  (dipolo-elétrico)[71]. O diagrama de energia do  $Eu^{3+}$ , descrito na figura 3.1, apresenta uma peculiaridade que é a grande distância entre os níveis  ${}^5D_0$  e  ${}^7F_J$  ( $J = 0 \rightarrow 6$ ). Essa peculiaridade faz com que as excitações que ocorrem acima de  ${}^5D_0$  decaiam de forma não radiativa até este nível, e as excitações em  ${}^7F_6$  ou inferior decaiam também de forma não radiativa até  ${}^7F_0$ . Assim os processos ficam limitados a decaimentos do nível  ${}^6D_0$  para um dos níveis  ${}^7F_J$  ( $J = 0 \rightarrow 6$ ) [74].

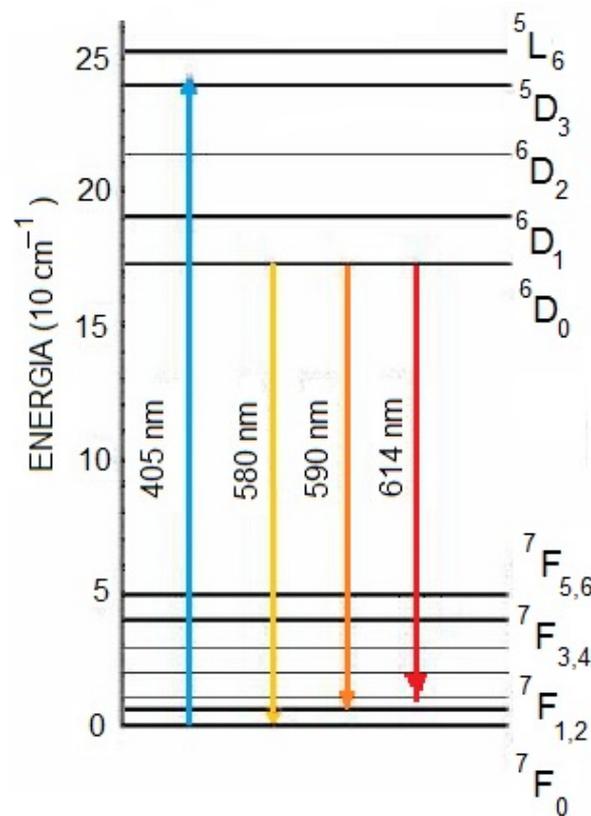


Figura 3.1: Diagrama de níveis de energia do  $Eu^{3+}$ .

### 3.3.2 Óxidos de Vanádio

O vanádio (homenagem a deusa da beleza na mitologia Escandinava *Vanadis*) é um elemento químico, símbolo  $V$ , número atômico 23 de massa atômica  $51u$  que, nas condições ambientes, é encontrado no estado sólido.

O vanádio é um metal de transição, cor cinza e brilhante, muito dúctil e mole. Apresenta alta resistência ao ataque de bases como o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ao ácido clorídrico ( $HCl$ ) e água salgada. É obtido a partir de diversos minerais, até do petróleo. Sua principal fonte de obtenção é o mineral *Vanadita*. Também pode ser obtido da recuperação do óxido de vanádio em pó procedente de processos de combustão. Oxida-se rapidamente quando aquecido acima de  $660^\circ C$ .

Foi descoberto, em princípio, por um mineralogista espanhol Andrés Manuel del Río, no México, em 1801, num mineral de chumbo. Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström descobriu o elemento num óxido que encontrou enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente. Mais tarde, em 1831, Friedrich Woehler concluiu que este elemento se tratava do mesmo elemento descoberto em 1801 por Andrés Manuel del Río.

O vanádio metálico foi obtido em 1867 por Henry Enfield Roscoe, mediante a redução do tricloreto de vanádio,  $VCl_3$ , com hidrogênio. O vanádio tem algumas aplicações nucleares devido a sua baixa captura de nêutrons. É um elemento químico essencial em alguns seres vivos, embora não seja conhecida exatamente a sua função. Nos seus compostos apresenta estados de oxidação +2, +3, +4 e +5. Óxidos mais ricos em oxigênio, notadamente  $V_2O_5$ , têm mostrado alto desempenho na inserção de lítio, propriedade útil na produção de baterias de alta capacidade.

Devido às peculiaridades de suas propriedades físicas e químicas, os óxidos de vanádio por décadas têm despertado interesse de pesquisadores. Chamam a atenção, inicialmente, tanto a diversidade estequiométrica como a quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. São apenas 4 os óxidos de vanádio que formam sólidos (*bulk*) onde todos os átomos de vanádio possuem a mesma valência:  $VO \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_5$  onde  $V$  assume as valências +2, +3, +4 e +5 respectivamente e as setas indicam a seqüência da série em relação a quantidade de oxigênio [75].

Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valências mistas e surgem como séries de óxidos, ou fases, entre os óxidos de valência única [76, 77]. O interesse nestes óxidos, do ponto de vista físico, está focalizado nas suas transições de fase, mais precisamente em transições de fase em que o material evolui em função da temperatura de um semicondutor a um metal.

Estas transições foram observadas em pelo menos 8 destes óxidos, em temperaturas que variam de  $-147$  a  $68^{\circ}\text{C}$ , e que se refletem as vezes de maneira dramática em suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e ópticas [78]. Alguns dos mecanismos que explicam estas transições, em especial no  $\text{VO}_2$ , ainda são objetos de estudo e debate [79].

O pentóxido de vanádio  $\text{V}_2\text{O}_5$  é o mais estável dos óxidos de vanádio e tem sido estudado principalmente devido a seu desempenho eletroquímico [80]. Este é um material largamente usado como cátodo em baterias de lítio de grande capacidade devido a sua alta performance na inserção de lítio. Há estudos sobre a sua potencial aplicação na forma de filmes finos em equipamentos de baixo consumo energético e sensores de gases [81] e como um material para o desenvolvimento de atuadores. Foi observado [82] que folhas de nanofibras enroladas de pentóxido de vanádio comportam-se como músculos artificiais (atuadores) que se contraem reversivelmente quando é aplicado um sinal elétrico.

O vanádio pode entrar na estrutura do vidro nos estados de oxidação  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  e às vezes  $\text{V}^{5+}$  [83]. O espectro fotoacústico para amostras com 0,8%  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresenta absorções praticamente em todos os comprimentos de onda. Para o vanádio, a espectroscopia fotoacústica confirma a presença do  $\text{V}^{3+}$  no vidro, numa simetria octaédrica, embora as bandas não tenham sido resolvidas, e a RPE mostra de modo bastante evidente a presença do  $\text{V}^{4+}$  numa forma do complexo  $(\text{VO})^{2+}$  num sítio de simetria octaédrica com forte compressão tetragonal [50].

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades da transição deste material são interessantes para a concepção e produção de dispositivos baseados nas mudanças das propriedades elétricas e ópticas. Entre estes equipamentos podemos destacar espelhos com índice de reflexão variável, memórias ópticas, sensores térmicos e chaves elétricas termicamente ativadas [84].

### 3.4 Preparação das amostras

As amostras de *LSCAS* dopadas e co-dopadas, foram preparadas pelo prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling a partir dos reagentes  $CaCO_3$  (99,0%),  $Al_2O_3$  (99,1%),  $SiO_2$  (99,0%),  $MgO$  (97,0%),  $Eu_2O_3$  (99,99 %) e  $V_2O_5$  (99,99%). Foram utilizados materiais de alta pureza para obter boa qualidade óptica. Inicialmente foram realizados os cálculos das concentrações dos reagentes. O vidro utilizado como base foi o aluminosilicato de cálcio com composição em massa de: 47,4%  $CaCO_3$ ,  $(40,5 - X - Y)\%$   $Al_2O_3$ , 7,0%  $SiO_2$ , 4,1%  $MgO$ , com  $X$  sendo a concentração do dopante e  $Y$  a concentração do co-dopante,  $X = 0,5\%$   $Eu_2O_3$  e  $Y = 0,5\%$   $V_2O_5$ .

O óxido de cálcio ( $CaO$ ) foi obtido a partir da decomposição térmica de  $CaCO_3$  (carbonato de cálcio). Em seguida, foi realizada a pesagem e a homogeneização dos componentes para constituir o vidro. As amostras foram preparadas em um forno que pode atingir temperaturas de até 1600 °C.

O forno possui uma câmara fechada que está acoplada em uma bomba de vácuo para se obter atmosfera controlada como mostra a Figura 3.2. O fato das amostras serem fundidas a vácuo possibilita a diminuição da presença de  $OH$  no vidro, que é de grande importância para os materiais para aplicação em lasers. A fusão é realizada durante duas horas. O choque térmico é feito no interior da câmara.

Este sistema é constituído por: Uma fonte elétrica com painel de controle de corrente e tensão (*Faraday equipamentos Elétricos Ltda, de 30 KVA*); Um Forno com uma câmara fechada que possui: Dois compartimentos, um inferior a tampa do forno e outro superior a ela. No compartimento inferior ficam as resistências de grafite e uma blindagem térmica (feita por dois cilindros concêntricos de grafite). No compartimento superior tem-se uma haste, que é presa externamente por um anel. Esta é a região em que o choque térmico é realizado. O cadinho de grafite é fixado na haste. Janelas de quartzo para a observação constante do forno durante a fusão e para medida da temperatura interna do forno, realizada com um pirômetro. Saída para bomba de vácuo no compartimento inferior. Paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento por meio de circulação de água a alta pressão. Bomba de vácuo *Edwards*, modelo *A65401903*, com taxa de bombeio de  $8\ m^3/h$ .

Manômetro Edwards, modelo *Pirani* 501, para medir a pressão interna do forno antes e durante o processo de fusão. Bomba d'água, *Schneider*, modelo *ME BR2230*, responsável pela circulação de água do forno à pressão de 50 *PSI*. Reservatório de água conectado ao forno por meio da bomba d'água. A figura 3.2 apresenta uma foto do forno do grupo GEFf do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

O procedimento padrão para a obtenção das amostras vítreas foi o seguinte: Os óxidos foram pesados em uma balança com precisão de milésimo de grama. A mistura de óxidos foi homogeneizada por cerca de 12 horas num moinho de bolas. Em seguida a mistura foi colocada em um cadinho de grafite, que por sua vez foi fixado à haste do forno. O forno é fechado, e em seguida aciona-se a bomba de vácuo, e posteriormente, ligou-se a fonte elétrica. A corrente elétrica foi aumentada a cada 15 minutos aproximadamente, dependendo da pressão interna da câmara do forno, até o sistema começar a liberação dos carbonatos. A eliminação dos carbonatos é verificada após a estabilização do nível de vácuo na câmara. Quando isto ocorre a corrente é aumentada até que se atinja a temperatura de aproximadamente 1600 °C. Esta é a temperatura de fusão deste vidro. A mistura foi fundida por cerca de uma hora e meia a duas horas dependendo das amostras. Em seguida, foi realizado o choque térmico ao deslocar o cadinho para a parte superior do forno e desligar simultaneamente a fonte elétrica do sistema. Após alguns minutos nesta condição (cerca de 10 *min*), o cadinho foi devolvido a sua posição original. Quando as amostras ficaram prontas, foram cortadas e polidas para a caracterização. Um lote foi derretido a 1600 °C numa quantidade de 30 *g* sob condições de vácuo ( $2,0 \times 10^{-2}$  *bar*) num cadinho de grafite por 90 *min* para refinamento. O líquido foi esfriado pelo desligamento do aquecedor e então ao mover cadinho para cima da câmara de vácuo para a região próxima a temperatura ambiente ( $\sim 48$  °C).

A amostra foi levada a taxa de aquecimento de 10 °C/*min* para poucos graus da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , e permaneceu nessa temperatura por 12 *h*, antes de esfriar até a temperatura ambiente. Todos os vidros foram examinados para cristalinidade com microscópio óptico e difração de raio-X. As amostras foram cortadas com uma serra de velocidade baixa (BUEHLER - *Low Speed Saw Isomet*), em duas formas diferentes, discos de 1 *mm* de espessura e 6 *mm* de diâmetro para medidas espectroscópicas e e quadrados de 8 × 8 *mm* com 1 *mm* de espessura para medidas ópticas.



Figura 3.2: Foto do forno do GEF, DFI-UEM.

A amostra final depois do procedimento de polimento reduz a espessura para 0,094 *cm*. A figura 3.3 apresenta uma foto da amostra final de *LSCAS – Eu – V*.

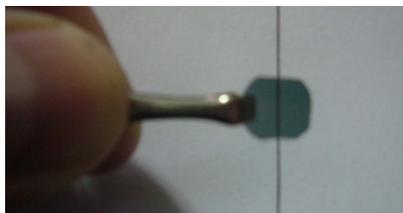


Figura 3.3: Foto da amostra final de *LSCAS-Eu-V*.

# Capítulo 4

## Materiais Poliméricos

Esse capítulo apresenta conceitos básicos sobre polímeros e biopolímeros, trata especificamente da blenda formada por policaprolactona e polihidroxibutirato impregnada com progesterona. Após a revisão sobre materiais poliméricos, é apresentada a descrição da preparação das amostras de *PCL – PHB – P4* para análises de PAS, OPC, FTIR e MEV.

### 4.1 Conceitos básicos sobre polímeros

Antes de 1823, quando os um composto químico novo, inorgânico ou orgânico, era analisado, sempre era encontrada uma composição centesimal diferente de todas as correspondentes aos compostos até então conhecidos. Esse fato conduziu aos químicos uma conclusão óbvia: *"Um composto químico está suficientemente definido quando se conhece sua composição centesimal"* [85].

Berzelius, o mais eminente químico de sua época, estudou e organizou as novas relações entre compostos químicos, criou os termos isômero, metâmero e polímero em 1833. Do grego *"meros"* significa *"partes"*; *"mono"* - *um ou uma*; *"polys"* - *muitos*; *"iso"* - *igual* [86]. Desde então, não parou de aumentar a lista de compostos químicos com igual composição centesimal, ou seja, com igual fórmula mínima, que podem ter iguais ou diferentes fórmulas moleculares.

Em 1953, Herman Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho em síntese polimérica e por sua firme defesa do conceito de macromolécula. Hoje em

dia 90% dos químicos e bioquímicos trabalham com polímeros naturais ou artificiais. Os polímeros naturais dão o suporte aos processos biológicos, e os polímeros sintéticos dominam a indústria química [85].

O conceito de monômero é essencial para o entendimento do polímero. A partir da origem da palavra "mero" já é possível compreender a idéia de polímero. Os monômeros, para realizarem reações de adição, devem ter ligações duplas, ligações triplas ou determinados ciclos. Segundo o número de moléculas de monômero que se unem entre si, originam-se diferentes tipos de compostos [86]. Monômeros são substâncias constituídas por pequenas moléculas cujas ligações são covalentes. Deve ter pelo menos dois pontos reativos. Em cada molécula pontos reativos correspondem às ligações insaturadas entre átomos de carbono e grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados [85]. Portanto, polímero é um composto químico de peso molecular elevado, formado por muitos monômeros, unidos uns aos outros por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição consecutivas [86].

De forma geral os polímeros são divididos em inorgânicos ou orgânicos e em naturais e sintéticos. Os demais tipos de classificação [87] são feitos em:

**i) Relação ao tipo de reação:**

Polimerização por (a) *Adição* e (b) *Condensação*.

**ii) Função da configuração molecular:**

(a) *Isotático*; (b) *Sindiotático* e (c) *atático*.

**iii) Função de propriedades/comportamento:**

(a) *Termoplásticos*; (b) *Elastômeros* e (c) *Termofixos*.

**iv) Função da forma da cadeia:**

(a) *Lineares*; (b) *Ramificados* e (c) *Reticulados*.

Essas quatro classificações são as mais conhecidas e importantes para o estudo e desenvolvimento de materiais poliméricos e podem ser encontradas facilmente na literatura [85, 86, 87]. Existem semelhanças bem claras entre essas classificações, como por exemplo, polímeros lineares são termoplásticos e polímeros com ligações cruzadas são termofixos ou elastômeros. A classe de polímeros de interesse, de acordo com o enfoque dessa parte do trabalho, são os termoplásticos.

Em geral, quanto maior o comprimento da molécula, maior a resistência mecânica e maior a resistência ao calor. Esse tipo de comportamento originou o estudo de plásticos. Plástico deriva do grego "*plastikós*", que significa "*relativo às dobras do barro*", em latim transformou-se em "*plasticu*", que significa: "*que pode ser moldado*". Termoplásticos são polímeros que podem ser repetidamente processados sob aquecimento. Possuem cadeias lineares e ramificadas, com forças de interação relativamente fracas [85].

Os plásticos não sofrem alterações em sua estrutura química durante o aquecimento e após o resfriamento podem ser novamente moldados. Possuem massa molar elevada. Eles devem ser reciclados, pois não são decompostos com facilidade pela natureza. Como exemplos a citar estão: Polipropileno (PP), Polietilenotereftalato (PET), Poliestireno (PS), Policloreto de Vinila (PVC), etc.

O arranjo atômico em polímeros é mais complexo do que em metais e cerâmicas. Os polímeros são geralmente parcialmente cristalinos, com regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. Não são completamente cristalinos, mas podem ser completamente amorfos. O grau de cristalinidade [85] é definido pela taxa de resfriamento durante a solidificação, é o tempo necessário para as cadeias se moverem e se alinharem em uma estrutura cristalina [87]. Quanto à complexidade do mero: quanto mais complexo o mero, menos cristalino é o polímero. Quanto à configuração da cadeia: polímeros lineares cristalizam com facilidade, ramificações inibem a cristalização, polímeros em rede são quase totalmente amorfos e são possíveis vários graus de cristalinidade para polímeros com ligações cruzadas [87, 88].

Quanto mais cristalino, maior a densidade, a resistência mecânica, a resistência à dissolução e ao amolecimento pelo calor. Polímeros cristalinos são mais densos, então o grau de cristalização [85] pode ser obtido do cálculo de sua densidade:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\rho_c(\rho_e - \rho_a)}{\rho_e(\rho_c - \rho_a)} \times 100\% \quad (4.1)$$

Em que:

$\rho_c$  é a densidade de um polímero cristalino perfeito;

$\rho_a$  é a densidade de um polímero completamente amorfo;

$\rho_e$  é a densidade do polímero que está em análise.

A organização dos átomos em estruturas geométricas como a dos cristais deve-se à interação intermolecular.

Interações intermoleculares referem-se às forças de atração que mantêm as moléculas unidas nos estados sólido e líquido. Podem também ser chamadas de forças ou ligações intermoleculares. No estado gasoso as moléculas estão em movimento constante e caótico e a força de atração entre elas é muito fraca, por isso, as interações intermoleculares não são aplicadas ao estado gasoso [87].

Na ligação covalente primária, o compartilhamento de elétrons ocorre entre os átomos da molécula, então a força é intramolecular. Já nas ligações covalentes secundárias, a interação ocorre entre átomos de moléculas diferentes, por isso essa interação é chamada intermolecular e é muito mais fraca que as ligações primárias. Em suma, as ligações químicas intramoleculares ou primárias são as ligações covalente, iônica e metálica, enquanto as ligações intermoleculares ou secundárias são ligações físicas. Estas ligações são de menor energia que as ligações químicas [85].

Degradação é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como "qualidade de interesse" entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc. [88].

Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso [88].

Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado já há muitas décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja hoje da ordem de 180.000.000 t/ano. Por outro lado, a limitação crescente de disponibilidade e as altas sucessivas do preço do petróleo, tem ensejado, cada vez mais, novas pesquisas no desenvolvimento de biopolímeros provenientes de recursos renováveis.

## 4.2 Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polisacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Dentre os biopolímeros que já foram pesquisados, os de maior importância são os: polilactato (PLA), polímeros de amido (PA), xantana (Xan) e polihidroxialcanoato (PHA) [89].

O PLA é um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com potencial em embalagens, itens de descarte rápido e fibras para vestimentas e forrações. Os PA são polisacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca. Pode ser utilizado na produção de embalagens e itens de descarte rápido e, em blendas com polímeros sintéticos, na confecção de filmes flexíveis. A Xan é um exopolissacarídeos produzido por microrganismos a partir de carboidratos extraídos de milho ou cana-de-açúcar, com ampla utilização na área de alimentos e uso potencial na área de cosméticos e na exploração de petróleo. A classe de biopolímeros de interesse aqui são os PHA, que constituem uma ampla família de poliésteres produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma. Conforme a composição monomérica, pode ser utilizado na produção de embalagens, itens de descarte rápido e filmes flexíveis [89].

Como exemplo de PHA comercial, os mais conhecidos são os produzidos pela *Metabolix*<sup>®</sup>. São termoplásticos semicristalinos com a seguinte estrutura:

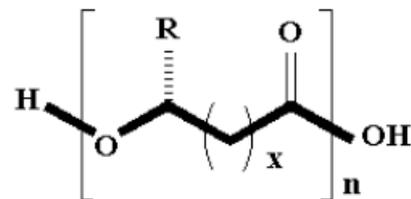


Figura 4.1: *Estrutura química do PHA produzido pela Metabolix*<sup>®</sup>.

O comportamento da cadeia e as cadeias laterais podem variar e fornecer uma ampla faixa de propriedades físicas e mecânicas. O radical  $\mathbf{R}$  pode ser hidrogênio ou cadeias de hidrocarbonetos com até cerca de 13 átomos de  $\mathbf{C}$ , e  $\mathbf{x}$  pode variar de 1 a 3, ou mais, átomos de  $\mathbf{C}$ . Ao variar  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{R}$ , variam a hidrofobicidade,  $T_g$ , e o grau de cristalinidade, que pode ir de cerca de 70% a valores bem baixos, o que resulta em excelentes durezas ou elasticidades, de acordo com a necessidade. Se  $\mathbf{R}$  é um grupo metil e  $\mathbf{x}$  igual a um, o polímero é o polihidroxibutirato (*PHB*), o homopolímero básico da família dos PHAs. Para comparação, quando  $\mathbf{R}$  é um grupo metil e  $\mathbf{x}$  é igual a zero, o produto é o PLA (poli-ácido láctico ou polilactato) e quando  $\mathbf{R}$  é um átomo de hidrogênio e  $\mathbf{x}$  é igual a 4 o produto é o policaprolactona (*PCL*) [90].

Os problemas decorrentes da poluição ambiental pelo lixo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis alternativas para o problema. A Metabolix, Inc. eliminou a síntese química pelo emprego de microorganismos que produzem os polímeros finais PHAs. Atualmente essa empresa produz vários tipos desses plásticos naturais através de fermentação de açúcares de plantas e óleos com a utilização de "bio-usinas" microbianas. Esses materiais apresentam larga faixa de propriedades desde termoplásticos duros apropriados para bens de consumo até materiais altamente elásticos apropriados para adesivos e revestimentos. Em alguns casos, esses plásticos oferecem combinações de propriedades impossíveis em materiais sintéticos [90].

Para o gerenciamento do lixo plástico produzido na sociedade, a biodegradação é uma das alternativas que tem sido proposta. A biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. A ASTM (*Society of Testing and Materials*) define 'biodegradável' como "*capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microorganismos, que podem ser medidos por testes padronizados, em um determinado período de tempo, e que reflete nas condições de escoamento existentes*".

Houve muito progresso na produção de produtos biodegradáveis a partir de biopolímeros como o amido, celulose, ácido láctico e etc. Biopolímeros glicólicos tem uma vasta gama de aplicações na produção de produtos ecologicamente amigáveis, como bioplásticos aplicados na indústria e na medicina.

Uma variável muito importante que pode afetar a difusão de água pelas camadas superficiais de um polímero, é o grau de cristalinidade. Além disso, o ataque enzimático é dificultado nas regiões mais cristalinas. O grau de cristalinidade de um polímero é reflexo da homogeneidade da distribuição espacial das suas macromoléculas, e é importante na determinação de suas propriedades e comportamento [91]. Os polímeros no estado amorfo são caracterizados por uma disposição desordenada das moléculas, de formato irregular, e não possui ordem estrutural em suas cadeias. Quando o ataque ocorre por agentes externos, ele é localizado na superfície do material polimérico. A macromolécula reage com a água e se hidrolisa em fragmentos menores que podem ser usados como nutrientes por microorganismos [88].

Os bioplásticos podem ser decompostos em seus elementos constitutivos naturais e ser absorvido pelo meio ambiente. Dentre os polímeros biodegradáveis os mais conhecidos estão o *PHB* e o *PCL*.

### 4.3 A blenda de *PCL* – *PHB*

Uma blenda polimérica é uma mistura física ou mecânica de dois ou mais polímeros de interação intermolecular secundária (como Forças de Van der Waals, forças de dispersão, etc.) que resulta num material heterogêneo. Não ocorre qualquer reação química tradicional entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros [87]. Muitas blendas poliméricas são utilizadas como plásticos de engenharia, com muitas aplicações, principalmente nas indústrias automobilística e eletro-eletrônica.

A biodegradabilidade de polímeros, blendas e copolímeros é fortemente afetada pela composição, distribuição das sequências, grau de cristalinidade, temperatura de fusão, comprimento de cadeia dos constituintes alifáticos, massa molar, imiscibilidade entre os componentes (no caso de blendas), dentre outros fatores [88].

Um estudo realizado com biopolímeros, mostrou que o *PHB* sofreu maior biodegradação, provavelmente por causa da sua estrutura química que pode ser atacada mais facilmente, que o *PCL*, que apresentou menor degradação. As blendas biopoliméricas, são apresentadas como uma solução para a questão do alto custo desses materiais no emprego de incineração artificial em rebanhos.

Assim a composição polimérica, além do *PHB*, deve conter teores variáveis de outro biopolímero, como o *PCL* [92]. Um fármaco pode ser dissolvido, disperso, ou parcialmente dissolvido numa matriz polimérica. A liberação de medicamentos a partir de polímeros estáveis, ocorre por difusão, que pode ocorrer com cinética de primeira ordem ou de ordem zero. A liberação do fármaco a partir de polímeros biodegradáveis é predominantemente consequência da difusão da molécula do fármaco e degradação simultânea da matriz polimérica. Além disso, existem vários outros fatores que precisam ser levados em conta quando os dispositivos de liberação de medicamentos são desenvolvidos [21].

### 4.3.1 Polihidroxibutirato (*PHB*)

A presença de poliéster em células bacterianas, a composição química e também o fato de que os mesmos se tratavam de polímeros, foram relatados na literatura em 1929 [93]. Mas o fato de que bactéria poderia produzir poliésteres era desconhecido antes de 1958 para os químicos que trabalhavam com polímeros, para os bioquímicos e para os microbiologistas. Esses poliésteres naturais permaneceram desconhecidos pela comunidade científica por muito tempo porque seu descobridor, Maurice Lemoigne, publicou seus resultados referindo-se a eles como lipídeos. Lemoigne e co-autores realizaram estudos sobre o polihidroxibutirato com 27 publicações de 1923 até 1951 [90].

O *PHB* é produzido por microorganismos (como *Ralstonia eutrophus* ou *Bacillus megaterium*), aparentemente em resposta a condições de estresse fisiológico (como por exemplo, a fermentação). A redescoberta do *PHB* ocorreu simultaneamente e foi publicada independentemente em 1957 por Wilkinson, e em 1958 por Stanier, ambos microbiologistas. Eles verificaram que grânulos de *PHB* na bactéria servem como reserva de alimento e de energia intracelular e que o polímero é produzido pela célula em resposta a uma limitação nutricional no ambiente a fim de evitar a "fome" se um elemento essencial faltar [90]. Dentro da célula, o polímero atua como fonte de energia e de carbono, permanece no estado amorfo. Entretanto, no processo de extração, a cristalização ocorre rapidamente com altos graus de cristalinidade e portanto de rigidez. Devido a sua origem natural, o *PHB* tem uma excepcional regularidade estereoquímica; suas cadeias são lineares com interações do tipo van der Waals entre os oxigênios da carbonila e os grupos metila e interações por pontes de hidrogênio devido à presença de hidroxilas [94].

O polihidroxibutirato e seus copolímeros obtidos por métodos biotecnológicos se tornaram o assunto de interesse crescente devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, o que torna possível a utilização destes polímeros em medicina. As propriedades físico-químicas e biológicas do *PHB* permite que este polímero seja utilizado como um material para dispositivos médicos implantáveis e revestimentos (aplicada sobre a superfície de marca-passos, endopróteses, próteses vasculares, etc.) [22].

### 4.3.2 Policaprolactona (*PCL*)

O policaprolactona também é um poliéster e outro biopolímero muito estudado como substrato para biodegradação e como matriz em sistemas de liberação de medicamentos. O *PCL* surge da abertura do anel de polimerização do  $\epsilon$ -caprolactona. O *PCL* é degradado por hidrólise das ligações dos seus ésteres em condições fisiológicas (como no corpo humano) e, portanto, recebeu uma grande atenção para o uso como um biomaterial implantável. Em particular, é especialmente interessante para a preparação de dispositivos implantáveis de longo prazo, devido à sua degradação, que é ainda mais lenta do que a do ácido poliláctico. O *PCL* foi aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA) em aplicações específicas utilizadas no corpo humano, como por exemplo, em um sistema de entrega de medicamentos [95].

Entre os esteróides, a progesterona é o composto mais atrativo para regular a fertilidade e para o tratamento da infertilidade, pois ocorre em altas concentrações no organismo e não apresenta problemas de toxicidade, como geralmente ocorre com os progestágenos sintéticos.

Entretanto, a progesterona não é oralmente ativa, exceto em altas doses e tem meia vida biológica bastante curta. Desta forma, é um candidato ideal para o encapsulamento e para liberação controlada [17].

Um de uma série de efeitos fisiológicos da progesterona é inibir o crescimento de células epiteliais de mama humana [96]. Após difusão através da membrana plasmática da célula, a progesterona se liga com seu receptor de esteróides, situado no citoplasma e se transloca para o núcleo onde ocorre a ativação de genes específicos e a síntese de proteínas [97]. A progesterona produz seu efeito sobre as células-alvo e aumenta a síntese de novas proteínas estruturais ou enzimas [98].

Na tentativa de reduzir custos de produção e impactos ambientais, Pimentel et al. [14] desenvolveram dispositivos vaginais para liberação sustentada de progesterona, com uma mistura de biopolímeros *PHB* e *PCL* para uso no controle farmacológico do ciclo estral bovino. Nesse dispositivo, foi encontrado valores da liberação de *P4* semelhantes a um dispositivo comercialmente disponível à base de silicone com a utilização de um dispositivo com 46% de *PCL*, 46% de *PHB* e 8% de *P4* [14].

## 4.4 Preparação das amostras

O dispositivo intravaginal de bovinos *Progestar*<sup>®</sup> (Inovare, Brasil), foi produzido no Núcleo de Reologia e Processamento no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA - UFSCAR). O dispositivo apresenta uma proporção de 46% de *PHB*, 46% de *PCL* e 8% de *P4*, possui área superficial de 197,2 cm<sup>2</sup>, 1,72 g de *P4* inicial e 21,5 g de massa total. A confecção dos novos dispositivos envolve as seguintes fases: (a) mistura e incorporação de *P4* no *PHB*; (b) extrusão da mistura e obtenção dos *pellets* e; (c) obtenção dos dispositivos pelo processo de injeção em molde de aço.

Para observar a liberação total de progesterona *in vivo* durante oito dias, foram fornecidas pela Dr. Patrícia Helena Paiva Miguez e pelo Prof Dr. Ed Hoffmann Madureira, a metade do lado direito de dispositivos que foram usados em vacas mestiças, *Bos taurus taurus* X *Bos taurus indicus* ovariectomizadas, do Departamento de Reprodução Animal (VRA), Faculdade de Medicina Veterinária (FMVZ), Universidade de São Paulo, no Campus Administrativo de Pirassununga.

As amostras foram nomeadas como *Dj* (*j* = dias de liberação de *P4*) de acordo com o tempo de inserção (em dias). A amostra *D0* é antes da introdução do dispositivo [*PHB* + *PCL* + *P4*] e a amostra *D8* é para o oitavo dia após o implante do dispositivo. Também foi fornecido um tubo com progesterona padrão em HPCL (*P4*, 99 %), que sobrou da impregnação dos implantes e um dispositivo sem impregnação de *P4*, ou seja, somente a blenda de *PCL* + *PHB*, que foi chamado de *BASE* .

Foram extraídas amostras, da parte fornecida, em forma de discos. A figura 4.2 mostra uma foto dispositivo intravaginal *Progestar*<sup>®</sup>, as setas indicam a parte do implante em que as amostras foram extraídas.

No canto inferior direito da figura 4.2 está ilustrado o formato da amostra de diâmetro  $D$  e espessura  $L$ , com uma seta que indica a parte externa do lado direito que foi analisada.

A figura 4.3 mostra três discos de diâmetros diferentes ( $3,75\text{ mm}$ ,  $4,70\text{ mm}$ ,  $10,05\text{ mm}$ ) extraídos de um dos dispositivos, os discos têm espessura média de  $L = 2,705\text{ mm}$ . Os discos com diâmetro  $3,75\text{ mm}$  e espessura  $L = 2,705\text{ mm}$  das amostras  $D0$  à  $D8$  foram analisadas por FTIR.

Foram extraídos dois discos do dispositivo  $D0$  e um do dispositivo  $BASE$ , com diâmetros de  $4,70\text{ mm}$  e espessuras  $L = 2,705\text{ mm}$ . Uma amostra de  $D0$  foi cortada e a outra teve a superfície lixada a seco, essas três amostras ficaram com espessuras em torno  $1,50\text{ mm}$  e foram comparadas no espectrôgrafo fotoacústico.

Foram extraídos dois discos com diâmetro de  $4,70\text{ mm}$  e espessuras  $L = 2,705\text{ mm}$  de cada dispositivo, de  $D0$  à  $D8$  e da  $BASE$ . Um grupo de amostras, de  $D0$  à  $D8$  e da  $BASE$ , tiveram a espessura  $L$  reduzida (até  $\sim 1,00\text{ mm}$ ) através de um corte paralelo à superfície de diâmetro  $D$  e foram analisadas por PAS.

O outro grupo, de  $D0$  à  $D8$  e da  $BASE$ , com diâmetros  $4,70\text{ mm}$ , também tiveram a espessura  $L$  reduzida (até  $\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ ) através de um corte paralelo à superfície de diâmetro  $D$  para serem analisadas por OPC. Foram extraídos também folhas de alumínio com diâmetros de  $3,75\text{ mm}$  e espessuras  $l_{Al} = 20,00\text{ }\mu\text{m}$  para serem fixadas com óleo de microscópio em cada amostra de  $D0$  à  $D8$  e na  $BASE$ , para garantir a absorção superficial nas análises com a OPC.

As amostras com diâmetro de  $10,05\text{ mm}$  foram cortadas em retângulos de aproximadamente  $5,00\text{ mm}^2$ . As amostras em forma de retângulos receberam um revestimento em ouro da ordem de  $20\text{ nm}$  para serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram realizadas na superfície e depois na parte lateral de cada amostra .

Os discos foram extraídos com a utilização de um vazador mecânico. Nas amostras que foram lixadas a seco, foi utilizada uma lixa  $N^{\circ}320$  e depois outra lixa  $N^{\circ}800$ . Os cortes foram realizados manualmente com uma lâmina de aço inoxidável enriquecida com platina e cromo com  $0,100\text{ mm}$  de espessura.

Para aferir os diâmetros e as espessuras foi utilizado um micrômetro digital *Mitutoyo* (0-25 *mm*) com precisão de 0,001 *mm*. As amostras foram armazenadas em pequenos recipientes, as mesmas ficam dentro de caixas fechadas protegidas da ação da luz. Em todos os procedimentos utilizou-se luvas cirúrgicas para não contaminar as amostras. A tabela 4.1 fornece a espessura final de cada amostra para as análises de PAS e OPC.

Tabela 4.1: *Espessura final de cada amostra para análises de PAS e OPC.*

Amostra	PAS	OPC
<i>D0</i>	$l_{D0} = 1,00 \text{ mm}$	$l_{D0} = 405 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D1</i>	$l_{D1} = 1,25 \text{ mm}$	$l_{D1} = 454 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D2</i>	$l_{D2} = 0,85 \text{ mm}$	$l_{D2} = 420 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D3</i>	$l_{D3} = 0,83 \text{ mm}$	$l_{D3} = 418 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D4</i>	$l_{D4} = 1,00 \text{ mm}$	$l_{D4} = 413 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D5</i>	$l_{D5} = 1,15 \text{ mm}$	$l_{D5} = 503 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D6</i>	$l_{D6} = 0,94 \text{ mm}$	$l_{D6} = 409 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D7</i>	$l_{D7} = 1,03 \text{ mm}$	$l_{D7} = 395 \text{ }\mu\text{m}$
<i>D8</i>	$l_{D8} = 1,02 \text{ mm}$	$l_{D8} = 410 \text{ }\mu\text{m}$
<i>BASE</i>	$l_{BASE} = 0,98 \text{ mm}$	$l_{BASE} = 415 \text{ }\mu\text{m}$

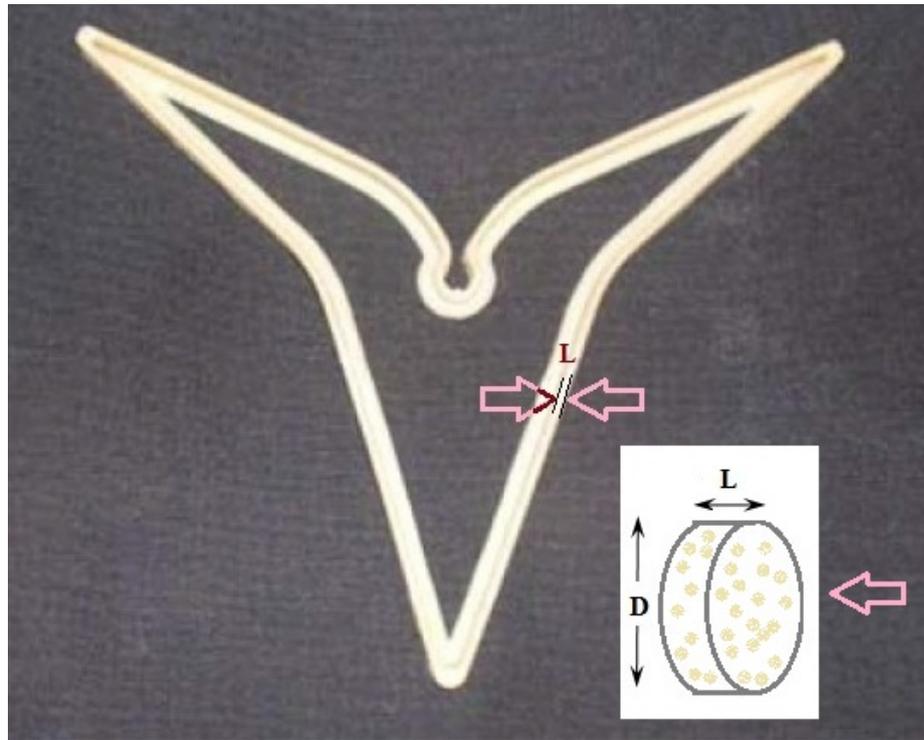


Figura 4.2: *Dispositivo intravaginal Progester®.*

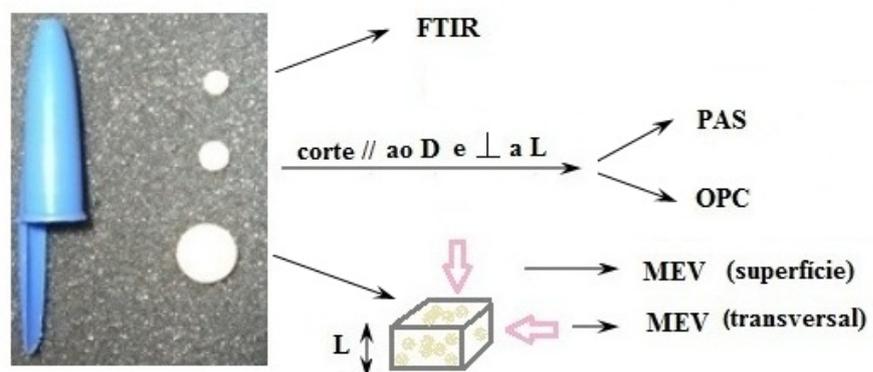


Figura 4.3: *Amostras retiradas do dispositivo, com 3,75mm de diâmetro para o FTIR, com 4,70 mm de diâmetro para PAS/OPC e 10,05 mm de diâmetro para MEV.*

# Capítulo 5

## Técnicas Experimentais-Equipamentos

Esse capítulo descreve os arranjos experimentais e equipamentos utilizados para estudar os materiais vítreos: PAS e espectrofotômetro; e os para estudar os materiais poliméricos: PAS, OPC, FTIR e MEV.

### 5.1 Espectroscopia fotoacústica (PAS)

O arranjo experimental do espectrôgrafo fotoacústico consiste de uma lâmpada de arco xenônio de alta pressão da *Oriel Corporation modelo 68820* como fonte de radiação. A luz é difratada, em comprimentos de ondas selecionados por um monocromador modelo *77250* da *Oriel Instruments* que possui uma grade modelo *Oriel 77296* para o ultravioleta e visível, uma grade modelo *77299* para o infravermelho próximo (NIR) e outra grade *77300* para o infravermelho médio (MIR), essas grades permitem varrer comprimentos de onda de 180 a 800 *nm*, de 800 a 1600 *nm* e de 1600 a 3200 *nm* respectivamente. O feixe de luz passa por uma fenda de 3,16 *mm* de espessura, depois por filtros de banda larga para que sejam eliminadas ordens superiores de difração. A modulação da luz é realizada por um controlador de *chopper* (*Stanford & Research Systems SR 540, 1 Hz a 3 kHz*) antes de chegar na célula fotoacústica. A luz atinge o interior da célula fotoacústica após ser transmitida através de uma janela óptica de quartzo, um material transparente na região espectral de emissão da lâmpada que permite a radiação chegar até a amostra dentro da célula. As lentes da montagem devem fazer com que a amostra seja excitada na região do foco do feixe de luz, para que esta receba o máximo de intensidade possível.

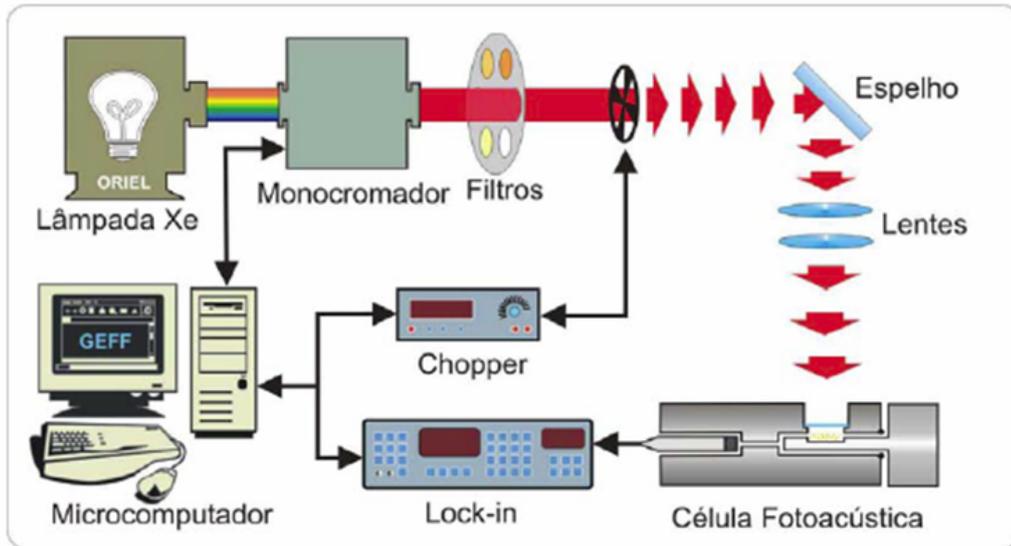


Figura 5.1: *Montagem Experimental da Espectroscopia Fotoacústica.*

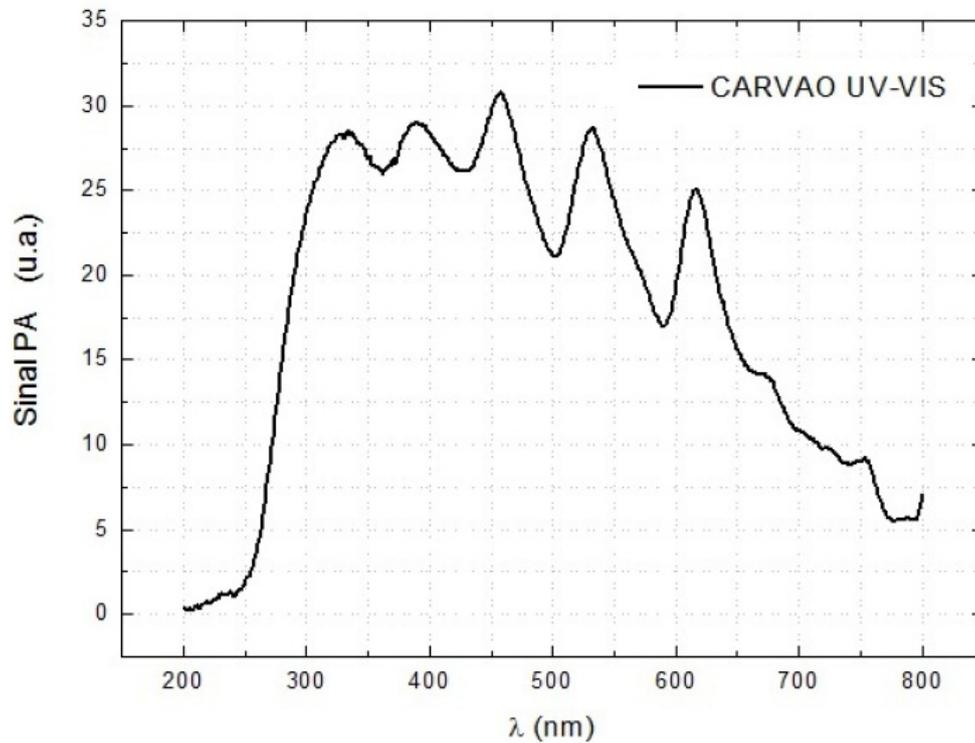


Figura 5.2: *Espectro de emissão da lâmpada de Xe na região UV-VIS, sinal fotoacústico da absorção de um corpo negro (carvão).*

Um microfone de medição está acoplado à célula fotoacústica. O microfone *Brüel & Kjær* modelo *BK 4166* tem resposta em frequência plana conforme a figura 5.4 e está conectado a uma fonte de alimentação e a um pré-amplificador modelo *BK 2669*. O sinal do microfone é monitorado por um amplificador *lock-in EG & G Instruments*, modelo 5110, e sincronizado com o sinal gerado pelo *chopper* que é fornecido ao canal de referência do *lock-in*. O *lock-in* mede a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que são transferidos para um microcomputador via interface *GPIB*. Os experimentos (com vidros e biopolímeros) foram realizados com uma frequência de 20 *Hz* e com uma potência 700 *W*.

O espectro fotoacústico necessita ser normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada, uma vez que a mesma não emite igualmente em todos os comprimentos de onda. Como procedimento padrão usa-se o espectro de absorção do carvão usinado (corpo negro) da figura 5.2 para normalizar os espectros obtidos.

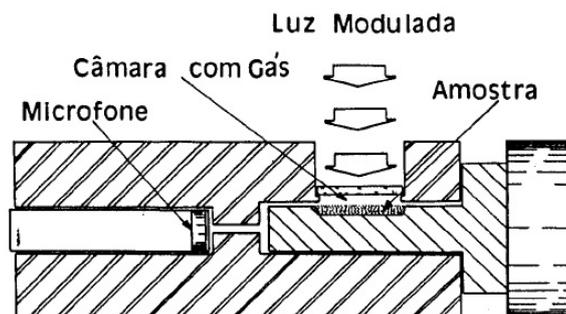


Figura 5.3: Ilustração do corte lateral da célula fotoacústica [42].

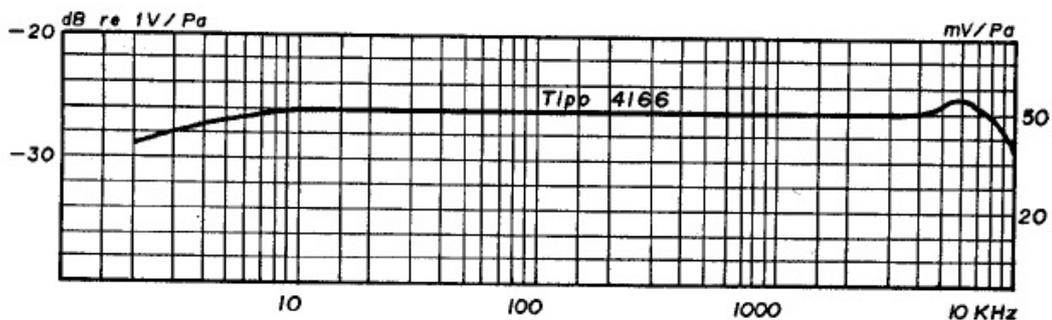


Figura 5.4: Resposta em frequência do Microfone Brüel & Kjær modelo 4166.

## 5.2 Célula fotoacústica aberta (OPC)

A figura 5.5 ilustra o arranjo experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica pelo método denominado célula aberta (OPC). A fonte de radiação utilizada foi um laser de estado sólido (*Laser Aperture BWT-50-E*) que fornece 45 *mW* de potência com um comprimento de onda de 532 *nm*. A luz é modulada por um chopper (modelo *SR540*, *Stanford Research Systems*) e amplificador *lock-in* *Stanford Research Systems*, modelo *SR 830 DPS* (1 *mHz* até 102 *kHz*).

Foi elaborado um programa de varredura de frequência e aquisição de dados com comunicação USB em *Labview*<sup>®</sup> para a realização dos experimentos com a OPC. Como o microfone não possui uma resposta linear em baixa frequência é necessário normalizar o sinal fotoacústico com a função resposta do microfone. A resposta em frequência para o microfone está representada na figura 5.6. Para obter este tipo de curva de resposta é utilizada uma lâmina de alumínio de 60  $\mu\text{m}$  de espessura por aproximadamente 6,0 *mm* de diâmetro. A difusividade do alumínio é de 0,92  $\text{cm}^2/\text{s}$ , portanto, ele deve permanecer termicamente fino até frequências da ordem de 1 *kHz* isso permite obter uma curva teórica devida a dependência  $S_{\text{Teórico}} = Kf^{-3/2}$ , em que  $K$  é constante. A função resposta será  $\chi = \frac{S_{\text{Alumínio}}}{S_{\text{Teórico}}}$  que pelo ajuste da equação 2.30 fornece as constantes de tempo capacitivo  $\tau_E$  para o microfone e a constante de tempo total. A função  $\chi$  é praticamente constante para frequências acima de 100 *Hz* quando o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone.

As medidas de difusividade térmica, das amostras biopoliméricas, foram realizadas entre 10 e 100 *Hz* através da técnica OPC. A amostra foi colocada sobre a câmara de ar na célula OPC no intuito de vedação. Para que haja uma fixação eficaz da amostra, é necessária a aplicação de graxa de vácuo ao redor do orifício da célula de tal forma que, ao colocar suavemente a amostra, apenas suas bordas permanecem fixas.

Se deseja uma absorção superficial, portanto foi usado óleo de microscópio para acoplar uma camada finíssima de alumínio sobre a amostra. Esse arranjo experimental usa a câmara de ar frontal interna do microfone como uma célula fotoacústica. A luz modulada ao incidir sobre a amostra é totalmente absorvida na superfície por se tratar de um material opaco para radiações UV/VIS.

O calor gerado se propaga através da amostra e atinge o gás, para em seguida induzir flutuação periódica de temperatura e gerar a variação de pressão detectada pelo microfone. Entre as vantagens desta célula em relação à célula fotoacústica convencional, estão seu baixo custo, fácil manuseio, além de possuir uma câmara de ar pequena para a captura do sinal fotoacústico. Como desvantagem, além do fato da resposta do microfone não ser linear em baixas frequências, existem dificuldades em estudar materiais semitransparentes.

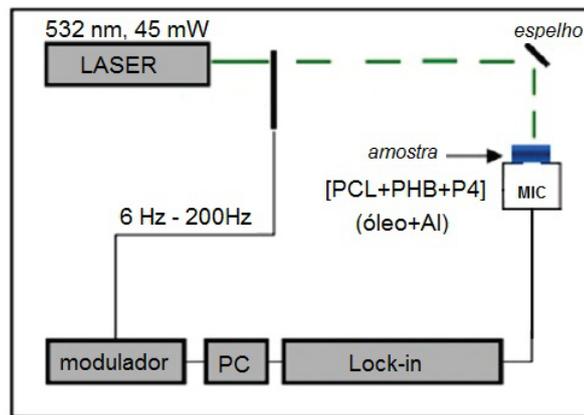


Figura 5.5: Arranjo experimental da técnica OPC, para medidas de difusividade térmica.

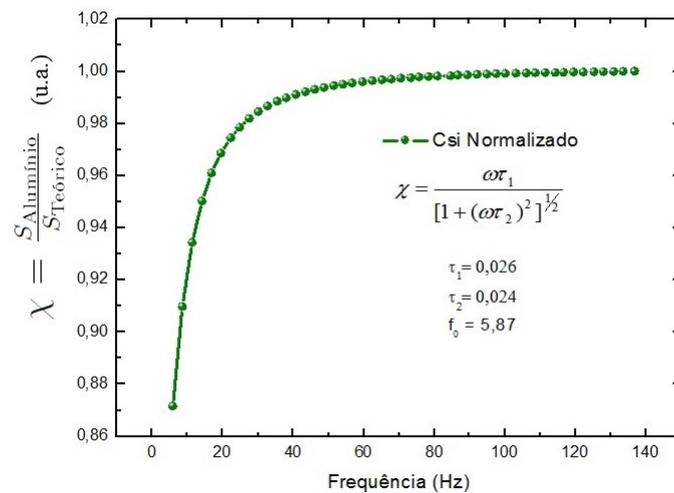


Figura 5.6: Resposta em frequência para o microfone de eletreto obtida com uma amostra de alumínio  $l_s = 60 \mu\text{m}$ .

### 5.3 Espectrofotômetro UV-VIS e FTIR

A espectroscopia visível, ultravioleta e infravermelho são os métodos analíticos mais usados na determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos. A absorção da região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorvedores. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie estudada [99].

Quando a luz passa através da amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente ( $I_o$ ) e a radiação transmitida ( $I$ ). A quantidade de luz absorvida também é expressa como transmitância e absorbância. A transmitância é dada usualmente em termos da fração:  $T = \frac{I}{I_o}$ , ou como uma porcentagem definida. A absorbância é definida como:  $A = -\log(T)$  e nela está contido o fator principal de geração de calor no meio, o coeficiente de absorção óptico  $\beta$ , que é função do comprimento de onda  $\lambda$  da luz incidente na amostra.

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção, ou espectro de transmissão, conforme o dado registrado for de absorvância ou transmitância, respectivamente. A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal. Para analisar a amostra de vidro co-dopada *LSCAS-Eu-V*, também foi utilizado o espectrômetro UV/VIS da *PG Instruments Ltd* modelo *T90+* do grupo GEF, no modo transmissão. A figura 5.7 mostra uma foto do espectrofotômetro do grupo GEF-UEM que foi utilizado.

A espectroscopia do infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro infravermelho, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração [100].

Os componentes da mistura [*PCL* + *PHB*] foram identificados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O princípio de funcionamento da técnica de FTIR é o interferômetro de Michelson. Trata-se de um espelho móvel e outro fixo. À medida que o espelho móvel se desloca, um divisor de feixe direciona o feixe para o detector com uma diferença de caminho óptico para os feixes refletidos em ambos os espelhos, que ao atingirem o detector estarão em diferença de fase e originará um interferograma [100].

A espectrometria no infravermelho emprega métodos de reflexão e gera procedimentos de análise não destrutiva, que são extremamente úteis. Tais procedimentos podem ser aplicados ao estudo de amostras poliméricas utilizadas nas formas de revestimento, laminados, filmes co-extrudados, multicamadas, e outras amostras opacas à radiação eletromagnéticas na região do infravermelho.

Um espectrômetro FT é usualmente constituído pelas seguintes partes: fonte, interferômetro, detector, computador e impressora. Para obtenção dos espectros de infravermelho via reflexão, as amostras podem ser avaliadas das seguintes maneiras: refletância total atenuada (ATR) com reflexão interna simples; refletância total (ATR) com reflexões internas múltiplas ou refletância interna múltipla (MIR); refletância difusa (RD) e DRIFT (*Diffuse Reflectance* FT-IR).

Os espectros de infravermelho das amostras de *D0* a *D8* foram registradas com o equipamento *Varian*, série 7000, com microscópio UMA 600; detecção de transmissão, reflexão e fotoacústica, e intervalo espectral de 10.000 até 50  $cm^{-1}$ . A figura 5.8 mostra uma foto do espectroscópio infravermelho por transformada de Fourier que está localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM), do Complexo de Central de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Bloco A 09, Sala 400-7. O equipamento foi utilizado para análises das amostras de *D0* à *D8*, no espectro de 4000 até 800  $cm^{-1}$ , no modo ATR, com a supervisão da Prof. Dra. Francielle Sato.



Figura 5.7: Foto do espectrofotômetro UV/VIS do GEF-UEM.



Figura 5.8: Foto do espectroscópio infravermelho por transformada de Fourier com microscópio infravermelho da CAM-COMCAP-UEM.

## 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 *kV*. Essa variação de tensão permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, que resulta numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra [101].

A figura 5.9 ilustra a representação esquemática da coluna do MEV. Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe. O feixe de elétrons, feixe primário, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e freqüentemente, cátodo luminescência [101].

Para observar a morfologia da matriz do biopolímero, foi retirado um fragmento de aproximadamente 0,5 *cm*<sup>2</sup> de cada amostra. Também foi observado o hormônio puro (P4, 99%). Essas amostras foram fixadas com fita de carbono em suporte adequado para MEV e submetidas a revestimento de ouro, que é necessário, por se tratar de material biológico. Esse procedimento cobre as amostras com uma camada de ouro, a espessura da camada é da ordem de 20 *nm* e o equipamento utilizado para a deposição foi o *Ion Coater Shimadzu IC-50*. As micrografias das amostras com aumento de 500x e 5.000x foram obtidos a partir do equipamento *Shimadzu SuperScan SS-500* da figura 5.10.

O equipamento está localizado na Central de Microscopia (CMI) da COMCAP da UEM, o registro das micrografias de todas as amostras biopoliméricas foram realizadas pelo doutorando Gustavo Sanguino Dias.

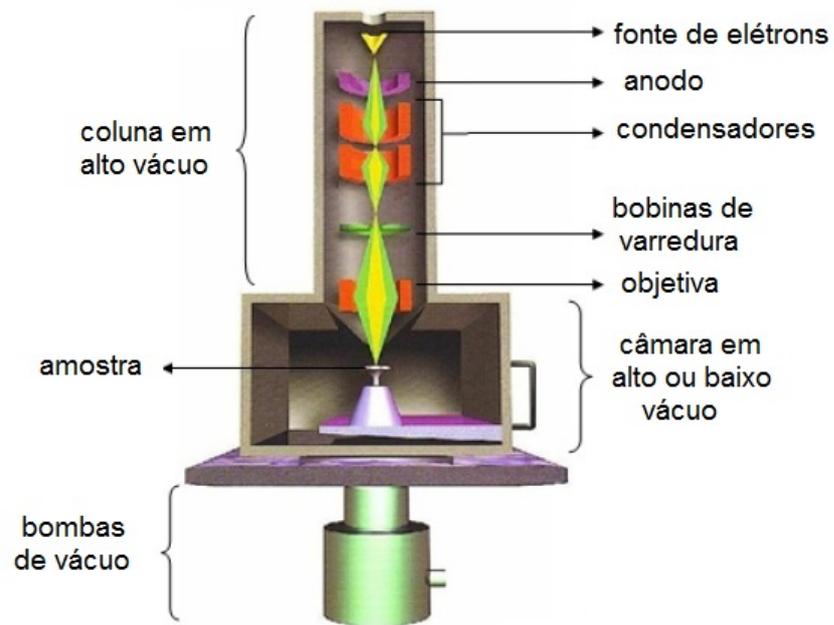


Figura 5.9: *Representação esquemática da coluna do MEV [101].*



Figura 5.10: *Foto do microscópio eletrônico de varredura da CMI-COMCAP-UEM.*

# Capítulo 6

## Resultados e discussão

Esse capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos para: os materiais vítreos, na *Seção 6.1*; e para os materiais poliméricos, na *Seção 6.2*.

### 6.1 Materiais vítreos

#### 6.1.1 Modelo composto por expansão e difusão térmica

Na tentativa de calcular o tempo de relaxação de um sistema de vidro dopado com os modelos brevemente revisados nas *Seções 2.1.2 e 2.1.3* respectivamente, reparou-se que ambos os modelos, cada um deles aplicados isoladamente, não foi conveniente no caso de interesse, o vidro de alumínio silicato de cálcio dopado com íon európio (*Eu*) e co-dopado com íon de vanádio (*V*). Assim, revelou-se a necessidade de um modelo que considere simultaneamente os efeitos da difusão térmica e expansão termomecânica, tal modelo foi chamado de TETD [49].

Com base na Teoria RG para fotoacústica, se a amostra em aquecimento também puder armazenar calor no seu interior e produzir uma expansão no volume é possível supor que a pressão apresente dois componentes dependentes da temperatura na superfície da amostra  $T_s(0)$ , com alguma transferência de calor para o gás. A temperatura média  $\langle T_g(0) \rangle$  na camada de gás  $2\pi\mu_g$  depende da temperatura média da amostra  $\langle T_s(x) \rangle$ , o qual espera-se que a expansão longitudinal produza algum deslocamento  $\Delta x$  e como conseqüência um realce na câmara de gás, conforme ilustra a Figura 6.1.

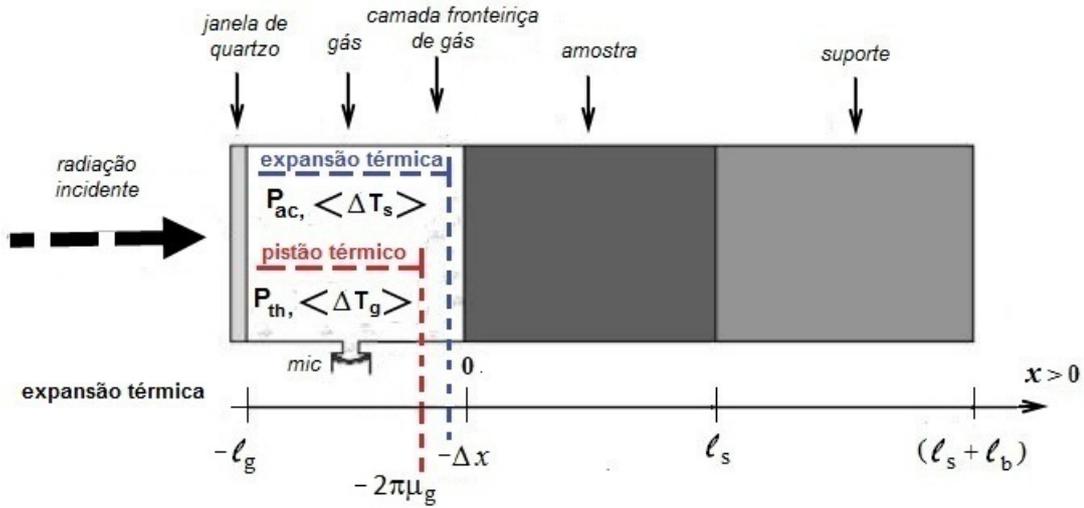


Figura 6.1: Geometria para expansão térmica seguida da difusão térmica no gás.

O tratamento teórico de Rosencwaig-Gersho (RG) para o efeito fotoacústico é proporcional à geração de calor pela absorção da luz e depende da geometria da célula e das propriedades termo-ópticas da amostra investigada. Com base na definição usual RG para modelos fotoacústico ou fototérmico, primeiramente é descrito a variação de pressão na câmara de gás como:

$$\delta P_{cell} = \chi(\omega, \tau_E) R_{elet}(\omega, \tau) [\delta P_{th} + \delta P_{ac}] \quad (6.1)$$

$$\chi(\omega, \tau_E) = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \quad (6.2)$$

é a resposta de transdução e o fator de relaxação de tempo não radiativo, com contribuições térmica e acústica dadas, respectivamente, por:

$$R_{elet}(\omega, \tau) = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (6.3)$$

$$\delta P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{l_s T_0} \int_0^{2\pi\mu_g} T_s(0) e^{-\sigma_g x} \quad (6.4)$$

e

$$\delta P_{th} = \frac{\gamma P_0}{l_g} l_s \alpha_T \langle T_s(x) \rangle \quad (6.5)$$

Agora  $\delta P_{th}$  e  $\delta P_{ac}$  são dependentes da solução do sistema de EDA para a temperatura na interface amostra-gás e nos contornos da amostra em  $x$  [49].

Então, é necessário resolver a equação diferencial acoplada e encontrar a temperatura  $T_s(x)$ , que levará a calcular  $T_s(x)$  em  $x = 0$  e  $T_s(0)$  para avaliar a média de  $T_s(x)$ , i.e. integrada na extensão da amostra. A solução é encontrada para condições de contorno para expansão térmica, na interface amostra-gás, como:

$$k_s \left( \frac{\delta T_s}{\delta x} \right) = k_g \left( \frac{\delta T_g}{\delta x} \right) \quad (6.6)$$

na interface amostra-gás, e não mais  $k_s \left( \frac{\delta T_s}{\delta x} \right) = 0$ .

A solução geral para  $T_s(x)$  é:

$$T_s(x) = \frac{-\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left\{ \frac{-(r-b)e^{-\beta l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} e^{-\sigma x} + \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_s l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} e^{\sigma x} + e^{-\sigma x} \right] \right. \\ \left. \times \left[ \frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma l}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}} + e^{-\sigma x} \right] \right\} \quad (6.7)$$

A condição  $\Delta x \ll \delta x$  mas não desprezível leva a  $\langle T_s(x) \rangle = \frac{1}{2\pi(1+j)} T_s(0)$  com:

$$T_s(0) = \frac{-\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left\{ \frac{-(r-b)e^{-\beta l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} + \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_s l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} + 1 \right] \right. \\ \left. \times \left[ \frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma l}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}} + 1 \right] \right\} \quad (6.8)$$

Do mesmo modo, a temperatura média na amostra é:

$$\langle T_s(x) \rangle = \frac{-\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left\{ \frac{-(r-b)e^{-\beta l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} \left( \frac{1 - e^{-\sigma l}}{l_s \sigma_s} \right) \right. \\ \left. + \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_s l}}{(1-b)e^{-\sigma_s l}} \left( \frac{1 - e^{-\sigma_s l}}{l_s \sigma_s} \right) - \left( \frac{1 - e^{-\sigma_s l}}{l_s \sigma_s} \right) \right] \right. \\ \left. \left[ \frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma l}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}} + \frac{(1 - e^{\sigma_s l})}{l_s \beta} \right] \right\} \quad (6.9)$$

A pressão atual detectada pelo transdutor deve ser:

$$\delta P_{Cell} = \frac{\gamma P_0}{l_g} \left[ \frac{1}{\sigma_g T_0} T_s(0) + l_s \alpha_T \langle T_s(x) \rangle \right] \quad (6.10)$$

Que pode ser escrita de forma mais simples ao substituir as equações 6.8 e 6.9 na equação 6.10, e ao reagrupar os termos em comum para dar:

$$\delta P_{Cell} = \left( \frac{j\omega\tau_e}{1 + j\omega\tau_e} \right) \left( \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left( \frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{K_s (r^2 - 1)} \right) \left[ \frac{(1 - e^{-\sigma_s l})}{\sigma_s^2 (1-b)e^{-\sigma_s l}} \right] \\ \times \left\{ \frac{\langle T_{gas} \rangle}{l_g \sigma_g T_0} + \frac{\alpha_T \langle T_{bulk} \rangle}{l_g \sigma_s} \right\} \quad (6.11)$$

Em que:

$$\langle T_{gas} \rangle = \left\{ \frac{-(r-b)e^{-\beta l}}{(1-e^{-\sigma_s l})} \left[ \frac{(1+b)e^{-\sigma_s l} + (1-b)e^{\sigma_s l}}{(1-e^{-\sigma_s l})} \right] \right. \\ \left. \left[ \frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma_s l}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}} \right] + \frac{(1-b)e^{-\sigma_s l}}{(1-e^{-\sigma_s l})} \right\} \quad (6.12)$$

e

$$\langle T_{bulk} \rangle = \left\{ -(r-b)e^{-\beta l} + (1+b)e^{\sigma_s l} \left[ \frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma_s l}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}} \right] \right. \\ \left. + \left[ 1 + \frac{(1-e^{\sigma_s l})}{(1-e^{-\sigma_s l})(1+b)e^{\sigma_s l}} \right] + \frac{(1-e^{-\beta l})(1-b)e^{-\sigma_s l}}{r(1-e^{-\sigma_s l})} \right\} \quad (6.13)$$

Os tempos envolvidos aqui são o tempo de resposta eletrônica do microfone, que pode ser estabelecido experimentalmente por  $\chi(\omega, \tau_e) = 1$  se  $\omega\tau_e \gg 1$ , o tempo de relaxação não radiativo  $\tau$  e o tempo característico de difusão  $\tau_\beta = \frac{1}{\beta^2\alpha}$ , que são parâmetros a serem ajustados com dados experimentais.

## 6.1.2 Simulações do modelo TETD

Foram selecionadas algumas propriedades de materiais similares para a simulação do modelo proposto, tais como propriedades típicas do material do suporte e acoplamento do gás na célula fotoacústica.

Os parâmetros usados foram:  $\gamma = 1,4$ ;  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ;  $T_0 = 3 \text{ K}$ ;  $I_0 = 2 \text{ mW/cm}^2$ ;  $l_g = 1 \text{ mm}$ ;  $\tau_e = 3 \text{ ms}$ ;  $\tau = 1 \text{ ms}$ ;  $b \cong 1,4$ ;  $g \cong 2,5 \times 10^{-3}$ . O material do suporte é alumínio com:  $\alpha_b = 0,9 \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $k_b = 2 \text{ W/cmK}$ , e o gás é o ar com  $\alpha_g = 0,19 \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $k_g = 2,16 \text{ W/cmK}$  [4]. A amostra considerada foi um vidro visivelmente semitransparente com  $\alpha_T = 10^{-6}/^\circ\text{C}$  [102, 103, 104],  $l_s = 1,0 \text{ mm}$ ,  $\alpha_s = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k_s = 15 \text{ mW/cmK}$ ,  $\beta_s = 50 \text{ cm}^{-1}$  [105, 106, 107].

Com a utilização desses parâmetros, é possível estimar a efusividade da interface para o gás  $e_g = 4,9 \text{ W/Ks}^{1/2}$ , para o suporte  $e_b = 2,11 \text{ W/Ks}^{1/2}$ , e para a amostra típica de vidro:  $e_s = 0,2 \text{ W/Ks}^{1/2}$ .

Esses parâmetros foram usados na equação 6.11 e os gráficos são apresentados na figura 6.2 para a magnitude do sinal e na figura 6.3 para sua fase no intervalo de 1 a 250 Hz, com  $\beta_s = 50 \text{ cm}^{-1}$  fixo.

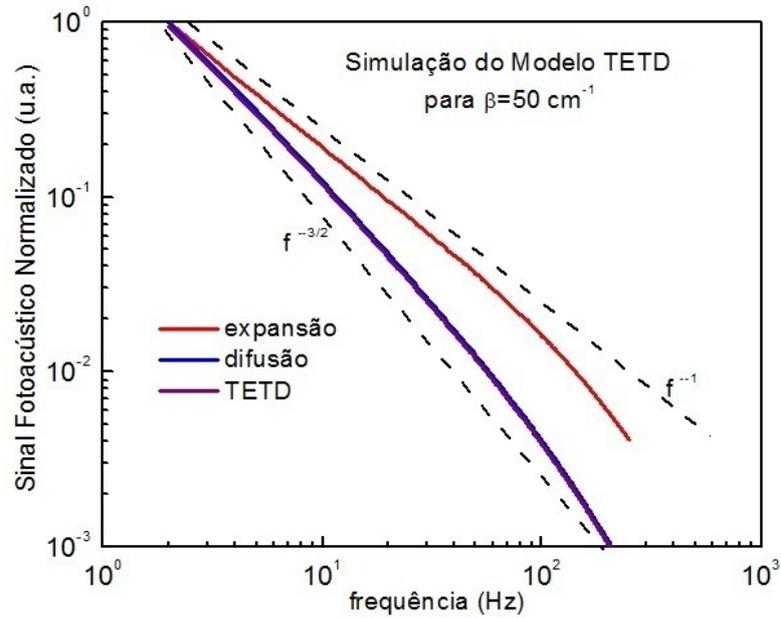


Figura 6.2: Simulação da magnitude do modelo TETD em função da frequência (equação 6.11) para um vidro típico com  $\beta = 50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_T = 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $l_s = 1,0 \text{ mm}$ ,  $\alpha_s = 5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k_s = 15 \text{ mW/cmK}$ .

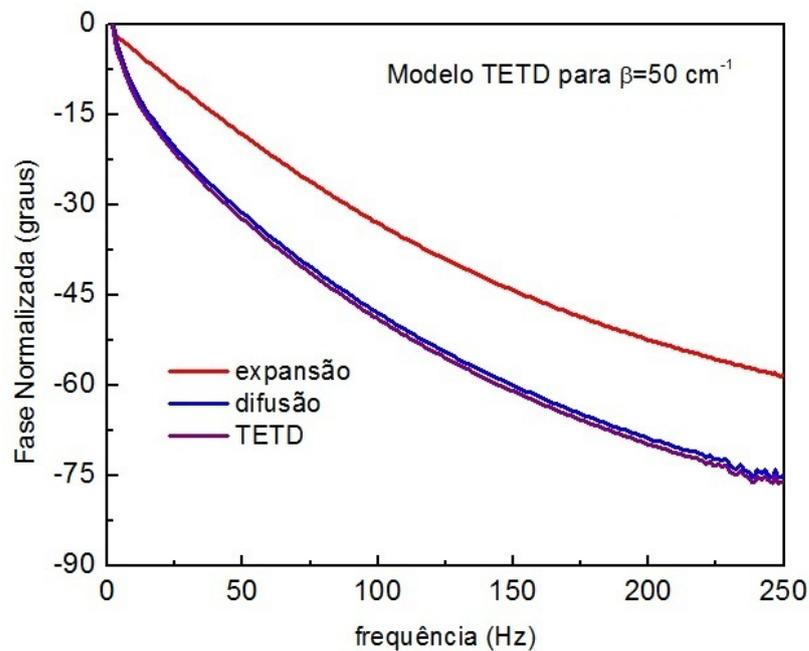


Figura 6.3: Simulação da fase do modelo TETD em função da frequência para o mesmo vidro da figura 6.2.

Na figura 6.2 é possível observar o comportamento da magnitude com a frequência, que mostra o decaimento do sinal próximo a  $f^{-1}$  quando apenas a expansão térmica é considerada na equação 6.11, enquanto que a dependência do sinal decai  $f^{-3/2}$  quando apenas a difusão térmica é considerada na equação 6.11.

A magnitude para a difusão térmica,  $\langle T_{gas} \rangle$ , é maior que para expansão térmica,  $\langle T_{bulk} \rangle$ , assim eles foram normalizados em  $1 Hz$  para fazer uma comparação entre as duas contribuições. A figura 6.2 também mostra a situação de acoplamento das duas contribuições, entre  $-1,5 > \nu > -1$ , com  $f^{-\nu}$ . Deve ser mencionado que as curvas  $\nu \sim -1,0$  e  $\nu \sim -1,5$  também foram simuladas para visualizar a situação idealizada.

A fase do sinal fotoacústico está na figura 6.3. É possível observar uma diferença de fase em torno de  $15^\circ$  entre a contribuição da difusão térmica e a contribuição da expansão térmica.

Nas figuras 6.4 e 6.5, foi considerado a contribuição individual da difusão térmica para três valores diferentes de absorção óptica  $\beta = 1, 10, \text{ e } 100 cm^{-1}$ . A figura 6.4 mostra a simulação da magnitude da parte da difusão térmica da equação 6.11 e a figura 6.5 a fase do sinal. Tanto o sinal quanto a fase apresentam uma boa resolução para  $\beta_s$  que desloca de transparente para opaco, de baixo para cima, para o sinal, e de cima para baixo, para a fase, com uma contribuição isolada da difusão térmica na equação 6.11.

Nas figuras 6.6 e 6.7, foi considerado a contribuição individual da expansão térmica para três valores diferentes de absorção óptica  $\beta = 1, 10, \text{ e } 100 cm^{-1}$ . A figura 6.6 ilustra a simulação da parte de expansão térmica, equação 6.13, cuja figura 6.6 não apresenta uma boa resolução na magnitude do sinal quanto a figura 6.4. Mas em contrapartida, tanto a magnitude do sinal quanto a fase da contribuição da expansão térmica, desloca de transparente para opaco, de baixo para cima, para os mesmos valores de  $\beta_s$ . Sendo assim, quando ambos mecanismos são considerados há uma competição na fase total para o modelo TETD[49].

McDonald e Wetzel [38] trabalharam em um modelo composto para uma célula cheia de líquido, com detecção piezométrica e depois, Rosencwaig [108] também se encarregou de apresentar um modelo simples para vibração induzida termicamente e obteve um resultado equivalente para uma amostra não opaca termicamente grossa.

No modelo apresentado aqui, a idéia é essencialmente a mesma, leva em considera-

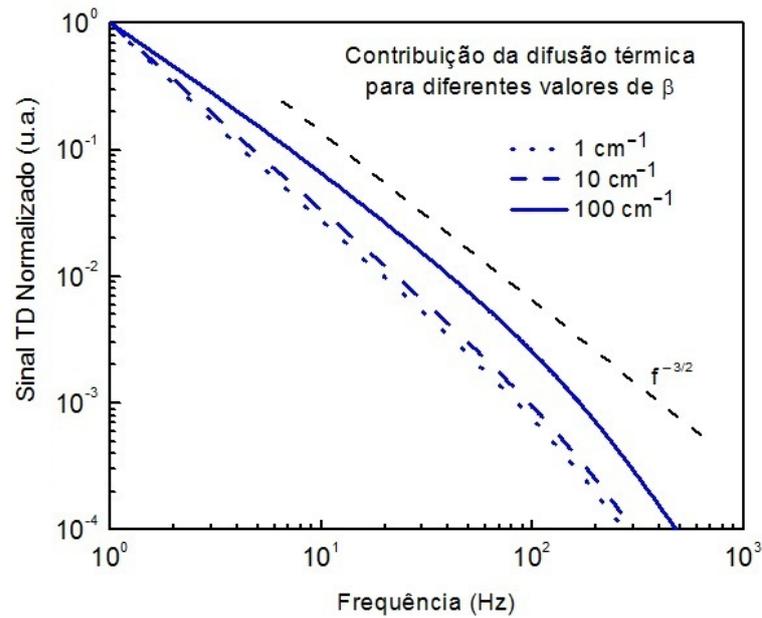


Figura 6.4: Simulação da contribuição da difusão térmica em função da frequência (equação 6.11) para  $\beta = 1, 10$  e  $100 \text{ cm}^{-1}$ , para um vidro típico com  $\alpha_T = 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $l_s = 1,0 \text{ mm}$ ,  $\alpha_s = 5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k_s = 15 \text{ mW/cmK}$ .

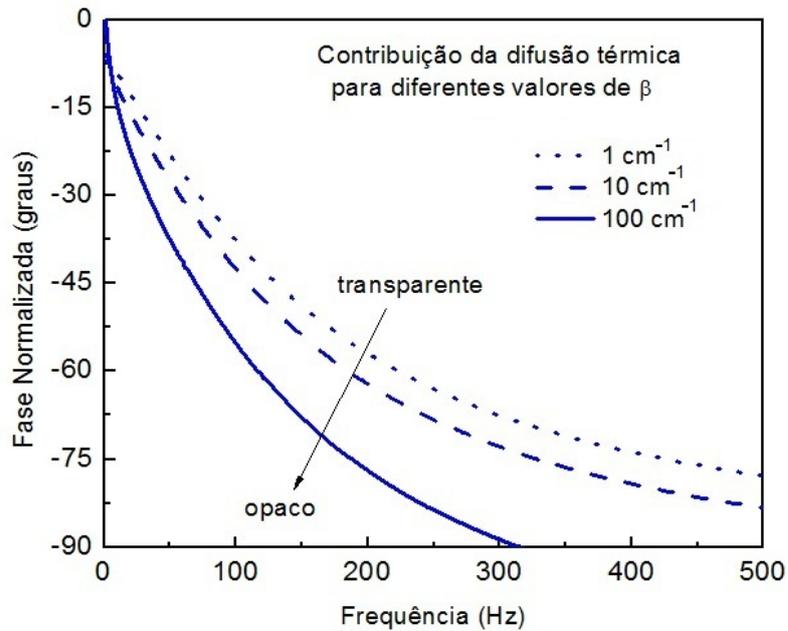


Figura 6.5: Simulação da contribuição da difusão térmica em função da frequência do chopper. Fase normalizada para os mesmos valores usados na figura 6.4.

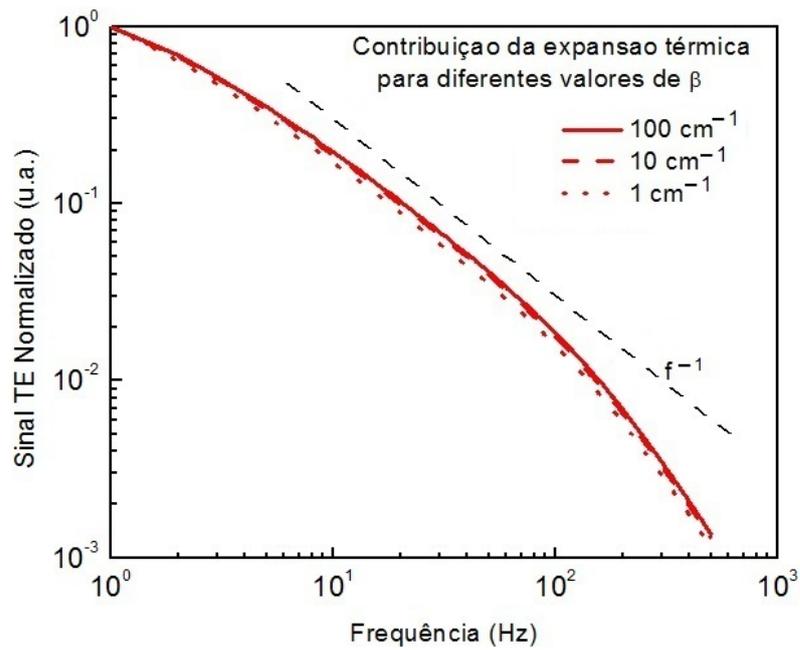


Figura 6.6: Simulação da contribuição da expansão térmica em função da frequência (equação 6.11) para  $\beta = 1, 10$  e  $100 \text{ cm}^{-1}$ , para um vidro típico com  $\alpha_T = 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $l_s = 1,0 \text{ mm}$ ,  $\alpha_s = 5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k_s = 15 \text{ mW/cmK}$ .

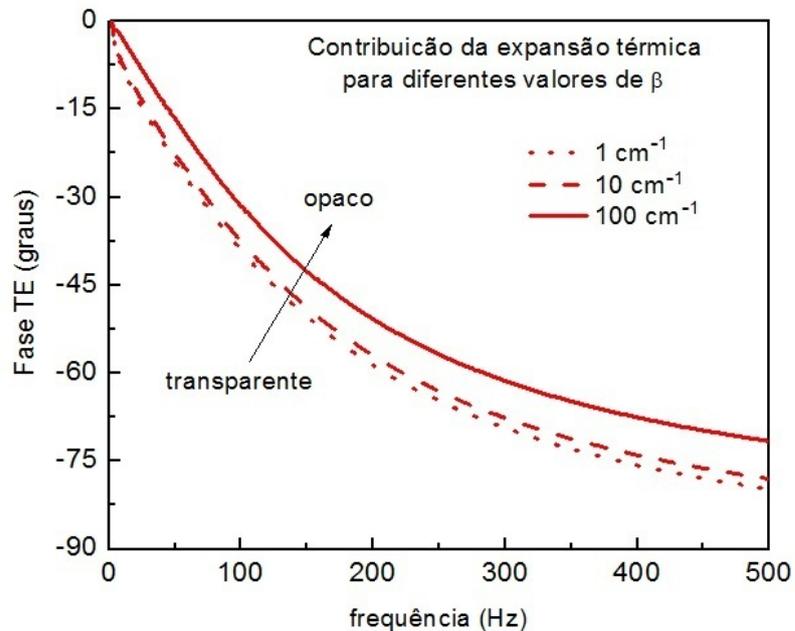


Figura 6.7: Simulação da contribuição da expansão térmica em função da frequência do chopper. Fase normalizada para os mesmos valores usados na figura 6.6.

ção vibrações induzidas termicamente, mas usa a vibração como um termo de perturbação pela pressão induzida por transferência de calor da difusão térmica.

Outro modelo semelhante, no que diz respeito à combinação de mais de um mecanismo de geração de sinal, foi proposto por Todorovic *et. al* [109, 110, 111]. Trata-se de um modelo para o método fotoacústico de flexão elástica, que usa frequências de modulação mais altas. Esse modelo foi proposto para sistemas de duas camadas [110] ou para sistemas metal-semicondutor [109] e aplicado ao caso do filme de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) sobre substrato de silício ( $Si$ ) [110]. Além dos mecanismos de geração fotoacústico citados no capítulo 1.4, Todorovic considera que os portadores livres fotoexcitados também produzem diretamente uma deformação elástica na amostra, ou seja uma deformação eletrônica ( $ED$ ), que por sua vez contribui com a geração da onda acústica. Dessa forma o sinal fotoacústico é composto por termodifusão ( $TD$ ), flexão termo-elástica ( $TE_l$ ) e deformação eletrônica ( $ED$ ) [111].

### 6.1.3 Espectro de absorção fotoacústico ( $LSCAS - Eu - V$ )

Na intenção de calcular o tempo de relaxação,  $\tau$ , e o tempo característico de difusão,  $\tau_\beta$  no sistema de vidro dopado por meio de um ou outro modelo descrito anteriormente, as equações 2.13 e 2.16 foram utilizadas.

De acordo com cada um dos modelos isoladamente, a dependência do sinal com a frequência quando a luz está na banda de absorção do íon deve ser  $\omega^{-1}$  para a expansão térmica e  $\omega^{-3/2}$  para a difusão térmica.

Assim da equação 2.13 encontra-se o tempo de relaxação não radiativo  $\tau \sim 20 ms$  e  $100 \leq \beta(cm^{-1}) \leq 3000$  e da mesma forma da equação 2.16 encontra-se  $\tau \sim 18ms$  e  $50 \leq \beta(cm^{-1}) \leq 500$ . Os resultados para  $\tau_\beta$  e  $\beta$  derivados dos modelos simples são incompatíveis com a transmitância e dados do espectrofotômetro como será discutido mais adiante.

A abordagem aqui, é quando a amostra apresenta dependência da magnitude com a frequência do tipo  $\omega^{-\nu}$  com  $-1 \leq \nu \leq -1,5$ , um mecanismo intermediário deve ser considerado. Isso significa que se deve ter cuidado quando apenas difusão térmica ou apenas a expansão térmica é considerada.

No experimento realizado, a câmara de gás foi estabelecida com uma amostra

termicamente fina, então  $l_g = 1,0 \text{ mm}$  é maior que  $\mu_g$  no intervalo de  $\omega \geq 60 \text{ rad}$  ( $f > 10 \text{ Hz}$ ), assim os efeitos de bordas devido à absorvância são desprezados e a condição  $(l_g/\mu_g) \geq 1,4$  é satisfetida.

Outro fato para ser considerado, é que a amostra estava dentro da célula fixa numa posição e com ar apenas na frente da superfície. Foram atribuídas quatro bandas para o *LSCAS* co-dopado a fim de obter dependência da magnitude fotoacústica com a frequência para cada banda. O modelo proposto é usado para ajustar o tempo de relaxação não radiativo e o tempo de difusão térmico para vidros quando um único mecanismo gerador de sinal não pode ser considerado.

A figura 6.8 mostra o espectro fotoacústico de três amostras, *LSCAS – base* sem dopagem, o dopado *LSCAS -05% Eu* e o co-dopado *LSCAS – (0,5%Eu – 0,5%V)*. Esse espectro mostra uma banda UV típica da sílica próximo a  $300 \text{ nm}$  para o *LSCAS* e sem absorção depois de  $350 \text{ nm}$ . Para o *LSCAS* dopado com *Eu* as bandas de absorção são identificadas, uma próxima a  $280 \text{ nm}$  e outra perto de  $350 \text{ nm}$ . As duas bandas na região do UV são atribuídas para as transições  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightsquigarrow 4f^6(4F_J)5d(T_{2g})$  e  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightsquigarrow 4f_6(4F_J)5d(E_{2g})$  do íon  $Eu^{2+}$  [24, 20, 25]. Esse estado de oxidação ocorre devido a redução atmosférica enquanto o vidro é preparado. Ao observar a curva do *LSCAS* co-dopado existe uma alta absorção em aproximadamente  $280 \text{ nm}$ , uma banda decrescente na região próxima de  $380\text{-}420 \text{ nm}$  seguido de uma pequena banda de absorção em  $650 \text{ nm}$ .

Para o íon de *V* existem dois possíveis estados de oxidação nessa região visível, uma para  $V^{4+}$  e outra para  $V^{3+}$ , as bandas em  $420$  e  $650 \text{ nm}$  são atribuídas ao  $V^{3+}$  enquanto que em  $280 \text{ nm}$  pode ser um realce na absorção de  $Eu^{2+}$  induzida na co-dopagem ou uma pequena contribuição do íon  $V^{4+}$ .

Se  $\tau_\beta$  e  $\alpha_s$  são conhecidos, o parâmetro  $\beta$  é obtido de  $\tau_\beta = \frac{1}{\alpha_s \beta^2}$ . As bandas usadas para teste foram  $280 \text{ nm}$  e  $350 \text{ nm}$  atribuídas ao  $Eu^{2+}$  e  $420 \text{ nm}$  e  $600 \text{ nm}$  atribuídos ao  $V^{3+}$ . A figura 6.9 mostra a magnitude do sinal fotoacústico contra a frequência de modulação do *chopper* numa banda. É possível notar que o decaimento vai de  $-1,0$  a  $-1,52$ , e ajusta precisamente os dados experimentais para frequências do *chopper* acima de  $10 \text{ Hz}$ .

Esse é o limite de frequência inferior usado para testar o modelo, o qual depende

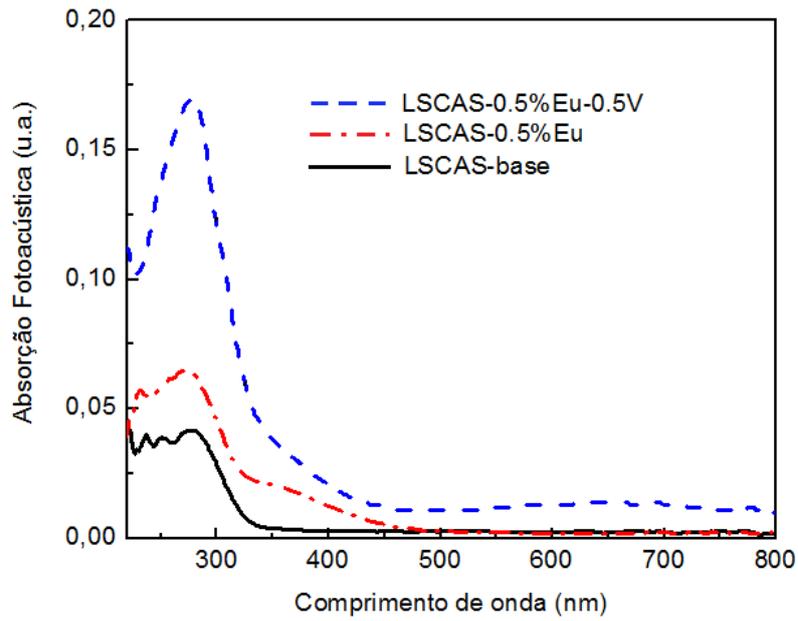


Figura 6.8: *Espectro fotoacústico UV-VIS para amostras de LSCAS sem dopagem, dopagem de 0,5% Eu e co-dopagem de 0.5% Eu-0,5%V. Os picos de absorção no UV são apresentados em 280nm, 350nm, 420nm e 650nm.*

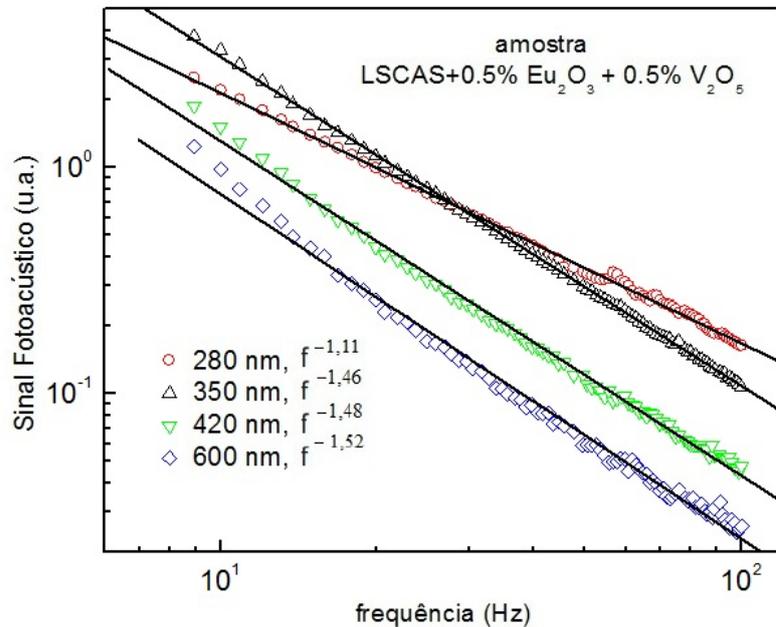


Figura 6.9: *Ajuste dos resultados experimentais para o vidro LSCAS co-dopado. Os decaimentos estão no intervalo -1,52 a -1,11.*

da resposta do microfone com a frequência que deve ser mais linear acima desse limite.

A figura 6.10 apresenta os resultados experimentais do sinal e a figura 6.11 apresenta os resultados da fase na banda 280 nm para o  $Eu^{2+}$  obtidos pela fotoacústica. Foi utilizada a rotina *Levenberg-Marquardt* para minimizar os dados do sinal da equação 6.11, e para essa banda o decaimento é ajustado em  $\nu \simeq -1,2$ , figura 6.10, os quais estão muito próximos ao decaimento da linha contínua da figura 6.9 que mostra o decaimento  $\nu \simeq -1,11$  para a mesma banda.

A equação 6.11 foi usada para ajustar os dados da fase, e os parâmetros ajustados foram  $\tau = 38 \text{ ms}$  e  $\tau_\beta = 71 \text{ ms}$ . Do valor de  $\tau_\beta$  foi encontrado  $\beta(\text{cm}^{-1}) \sim (51 \pm 7)$ . O erro médio do ajuste pode ser estimado entre 10 a 15% devido grande quantidade de parâmetros levados em consideração.

Para o *LSCAS*, os outros parâmetros da equação 6.11 são previamente conhecidos [102, 103, 104, 105, 106, 107] e permaneceram fixos para o ajuste proposto. Os parâmetros são a difusividade térmica  $\alpha_s = 5,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_T = 7,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , a espessura da amostra  $l_s = 0,094 \text{ cm}$  e a condutividade térmica  $\kappa = 15 \text{ mW/cmK}$ .

O mesmo procedimento foi realizado para ajustar a bandas em 600 nm, que foi atribuído ao íon  $V^{3+}$ . A figura 6.12 mostra o ajuste para a magnitude da equação 6.11 com o decaimento próximo a  $\nu \simeq -1,5$ , está representado com uma linha solitária no decaimento da figura 6.9 para a banda de 600 nm com  $\nu = 1,52$ . Novamente, com a fase da equação 6.11 para ajustar os dados de fase na banda 600 nm, foi encontrado  $\tau = 39 \text{ ms}$  e  $\tau_\beta = 710 \text{ ms}$ . Do valor de  $\tau_\beta$  foi encontrado  $\beta(\text{cm}^{-1}) \simeq (16 \pm 4)$ . Para as outras bandas, 350 nm e 420 nm foi encontrado os decaimentos  $\nu \simeq -1,45$  e  $\nu \simeq -1,48$  de acordo com a figura 6.9.

Os resultados dessas três bandas estão resumidos na tabela 6.1. Os resultados apresentados demonstram que dever ser discutido o uso de um modelo composto que considera a contribuição da expansão térmica e ao mesmo tempo da difusão térmica quando a amostra é iluminada numa banda. Assim, se a superfície da amostra expande periodicamente, isso pode acontecer na região termicamente grossa ( $l_g/\mu_g \geq 1,0$ ).

Embora a vibração da amostra exista em alta frequência de modulação, não pode

ser sempre dominante sobre a transferência térmica da superfície até o gás. Em alguns casos, pela realização de calor, assim como a expansão na mesma frequência, temos acoplamento entre a região de absorção de calor e a onda acústica gerada pelo pistão mecânico [108].

Tabela 6.1: *Resultados dos ajustes de  $\tau$ ,  $\tau_\beta$  e  $\beta$  calculados a partir do tempo característico de difusão nas bandas dos íons do Eu e V em LSCAS co-dopado (0,5%Eu-0,5%V).*

$\lambda(nm)$	$\tau (ms)$	$\tau_\beta (ms)$	$\beta (cm^{-1})$	Íon
280	$38 \pm 4$	$71 \pm 7$	$50 \pm 7$	$Eu^{2+}$
350	$34 \pm 3$	$77 \pm 8$	$48 \pm 7$	$Eu^{2+}$
420	$33 \pm 3$	$343 \pm 3$	$23 \pm 3$	$V^{3+}$
600	$39 \pm 4$	$710 \pm 6$	$15 \pm 4$	$V^{3+}$

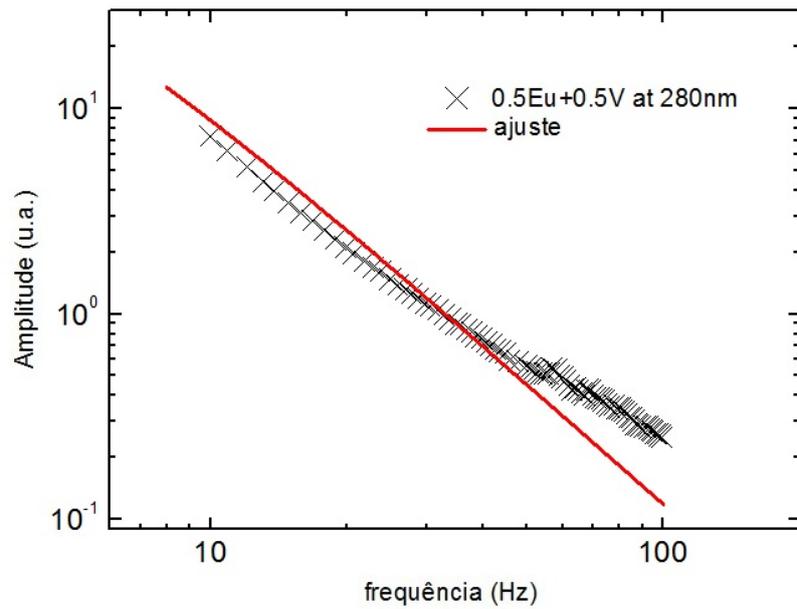


Figura 6.10: Varredura de frequência experimental em 280 nm para a amostra LSCAS co-dopada, ajuste do decaimento da magnitude  $\nu = -1,2$  através da equação 6.11.

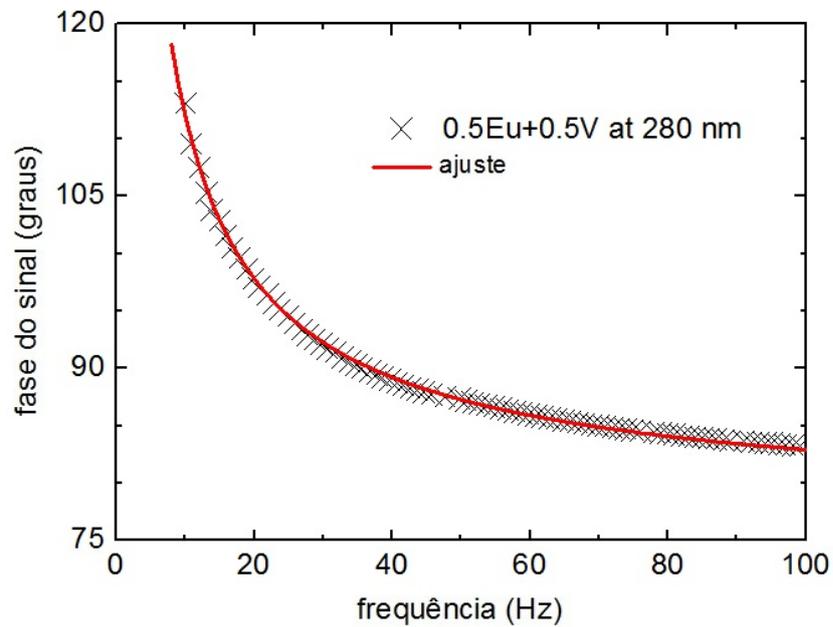


Figura 6.11: Ajuste da fase para parâmetros  $\tau$  e  $\tau_{\beta}$ . Contribuição em 280nm é de maior absorção do íon  $Eu^{2+}$  e  $\alpha_s = 5,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_T = 7,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,  $l_s = 0,094 \text{ cm}$ ,  $s = 15 \text{ mW/cmK}$  são conhecidos.

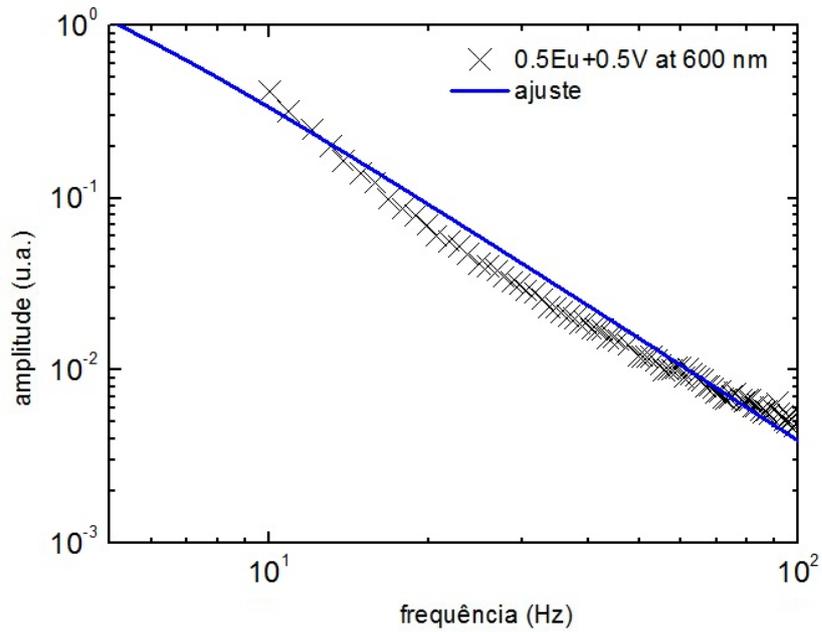


Figura 6.12: Varredura de frequência experimental em 600 nm para a amostra LSCAS co-dopada, ajuste do decaimento da magnitude  $\nu = -1,52$  através da equação 6.11.

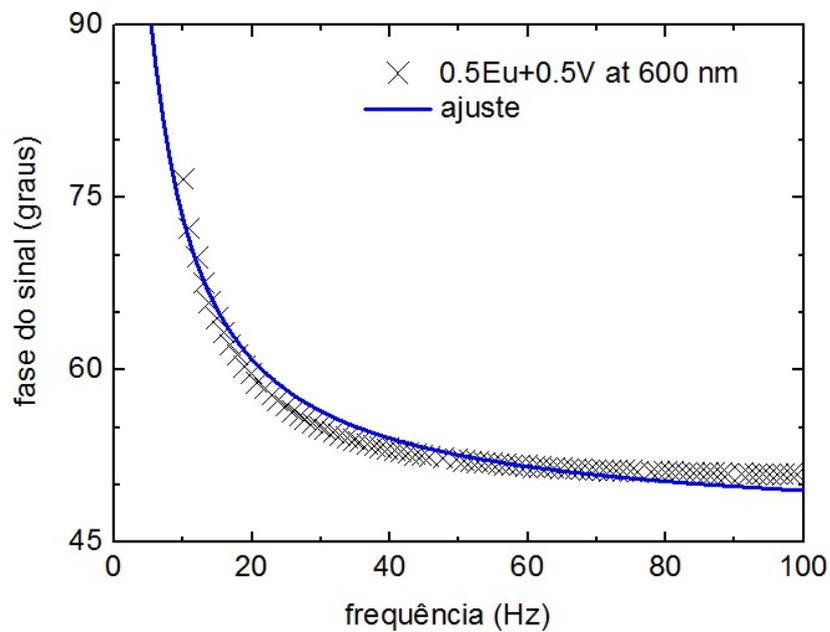


Figura 6.13: Ajuste da fase para os parâmetros  $\tau$  e  $\tau_\beta$ . Contribuição em 600 nm é maior absorção do íon  $V^{3+}$  e  $\alpha_s = 5,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_T = 7,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $l_s = 0,094 \text{ cm}$ ,  $\kappa_s = 15 \text{ mW}/\text{cmK}$  são conhecidos.

### 6.1.4 Espectrofotômetro

O coeficiente de absorção foi determinado com a utilização da célula fotoacústica e com amostra de carbono. A Figura 6.14 mostra o resultado para amostra co-dopada na região visível de 200 a 800  $nm$ . Pode ser observado que o coeficiente de absorção é obtido para todos os comprimentos de onda e para uma melhor comparação, os resultados de  $\beta$  ajustados pela equação 6.11 foram graficados simultaneamente para as quatro bandas escolhidas. Nota-se que o coeficiente de absorção vai de 18  $cm^{-1}$  ( $\lambda \sim 200 nm$ ), que mostra um valor de pico de 58  $cm^{-1}$  ( $\lambda \sim 300 nm$ ), depois apresenta um valor 45  $cm^{-1}$  ( $\lambda \sim 350 nm$ ) e outro pico menor é visto com valor 20  $cm^{-1}$  ( $\lambda \sim 620 nm$ ).

Todo espectro de absorção apresentado na figura 6.14 estão de acordo com os dados obtidos do ajuste das fases do sinal fotoacústico. Também foi realizado o mesmo experimento para amostra dopada somente com  $Eu$ ,  $LSCAS-0,5\%Eu$ , e os resultados estão na figura 6.15. Observa-se que o coeficiente absorção nesse caso é suavemente menor que o apresentado na figura 6.14 na região de 200  $nm$  a 450  $nm$  e esse valor se aproxima de zero para  $500 < \lambda < 800 nm$ .

Ambas as figuras, 6.14 e 6.15, apresentam boa resolução na região UV, mas os dados do espectrofotômetro apresenta uma saturação nessa região. Esse resultado é apresentado para amostras  $LSCAS$  co-dopadas na figura 6.16. Isso também está de acordo com o valor ajustado com a equação 6.11, que mostra apenas resolução para a banda de 600  $nm$ , o valor para  $\beta \sim 20 cm^{-1}$  é sobre o mesmo valor que o a da figura 6.14.

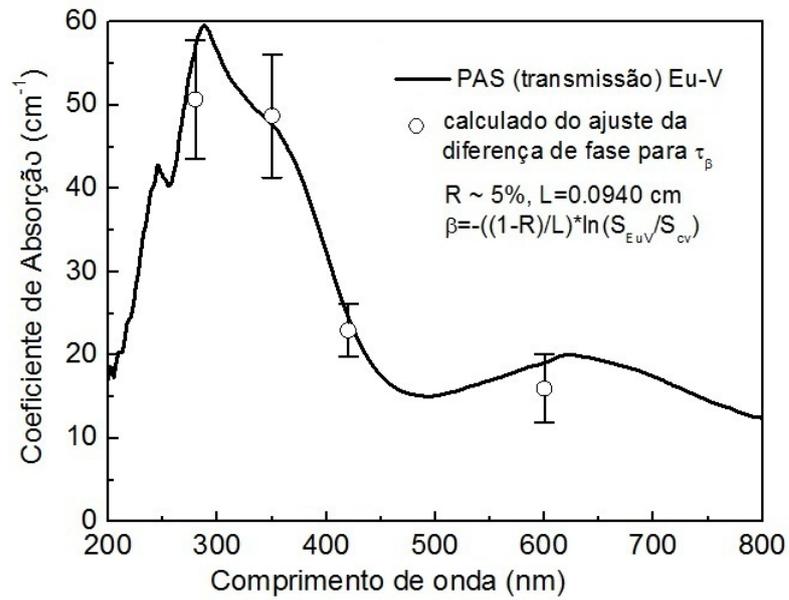


Figura 6.14: Coeficiente de absorção fotoacústico obtido dos dados de transmissão normalizados ao copo negro (carbono). Os resultados do ajuste da fase da equação 6.11 são graficados no mesmo intervalo para 280, 350, 420 e 600 nm como comparação para amostra co-dopada LSCAS-Eu-V.

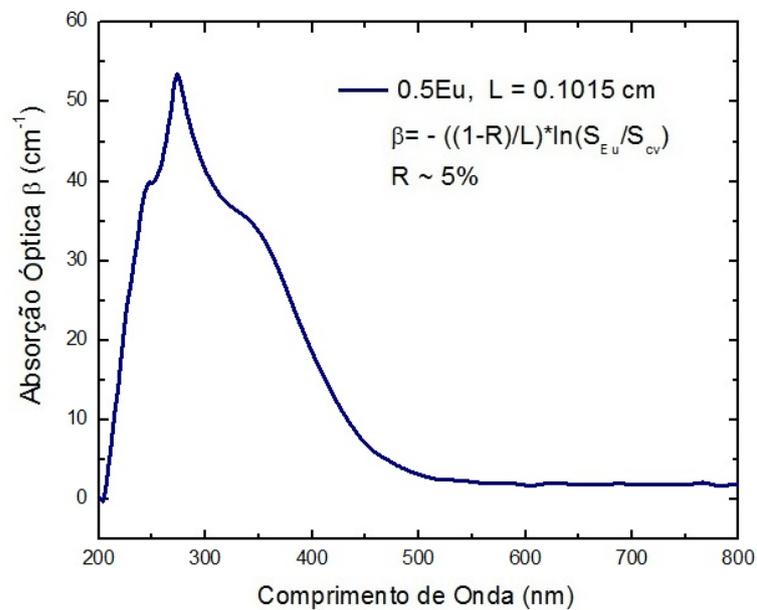


Figura 6.15: Experimento similar mas para amostra dopada LSCAS-Eu, apresenta bandas somente no UV em 280 nm e 350 nm atribuído ao íon  $Eu^{2+}$ .

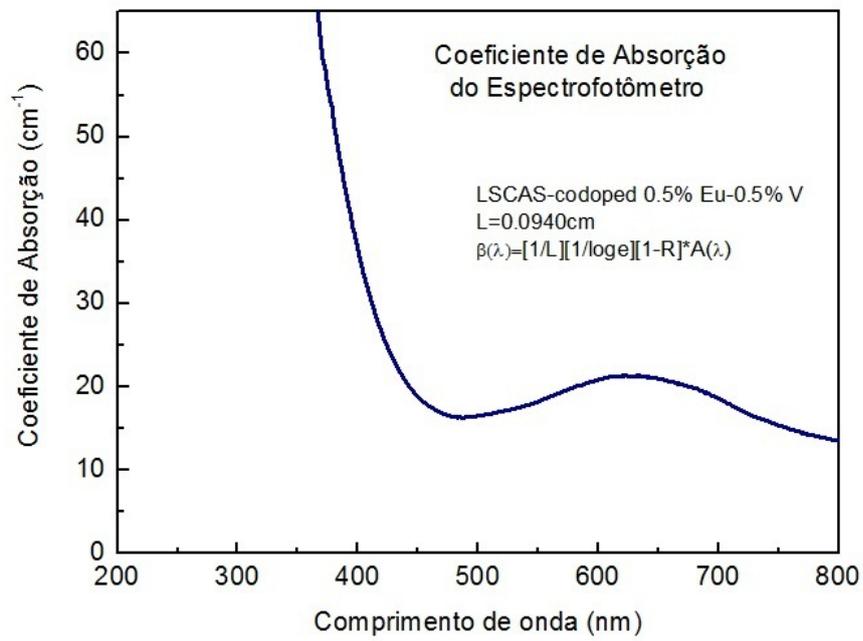


Figura 6.16: Resultado do Espectrofotômetro para amostra co-dopadas LSCAS-EuV com resolução para bandas em 420 nm e 600 nm atribuído ao íon  $V^{3+}$  e uma saturação no intervalo UV.

## 6.2 Materiais poliméricos

### 6.2.1 Espectros de absorção fotoacústico (*blendas* e *P4*)

Todas as amostras apresentaram um pico em torno de 240 *nm* na região do UV. Este pico é devido ao grupo carbonila presente na cadeia principal do polímero. Existem outros picos na região entre 300-350 *nm* provavelmente ocasionados por monômeros e oligômeros de pequena cadeia insaturada presentes no polímero, resultado de estágios de produção [88]. A figura 6.17 mostra o espectro de absorção fotoacústico da progesterona pura (*P4*, 99%); da amostra *D0* (46% de *PHB*, 46% de *PCL* e 8% de *P4*); da amostra *D0* com a superfície lixada e; da amostra *BASE*, que é a blenda com 50% de *PHB* e 50% de *PCL*.

A absorção característica do hormônio está na banda de 270-380 *nm*. Uma remoção da camada superficial superior a 20  $\mu\text{m}$  é o suficiente para diminuir a banda característica do hormônio até o resultado da sua absorção se aproximar da absorção da blenda sem *P4*.

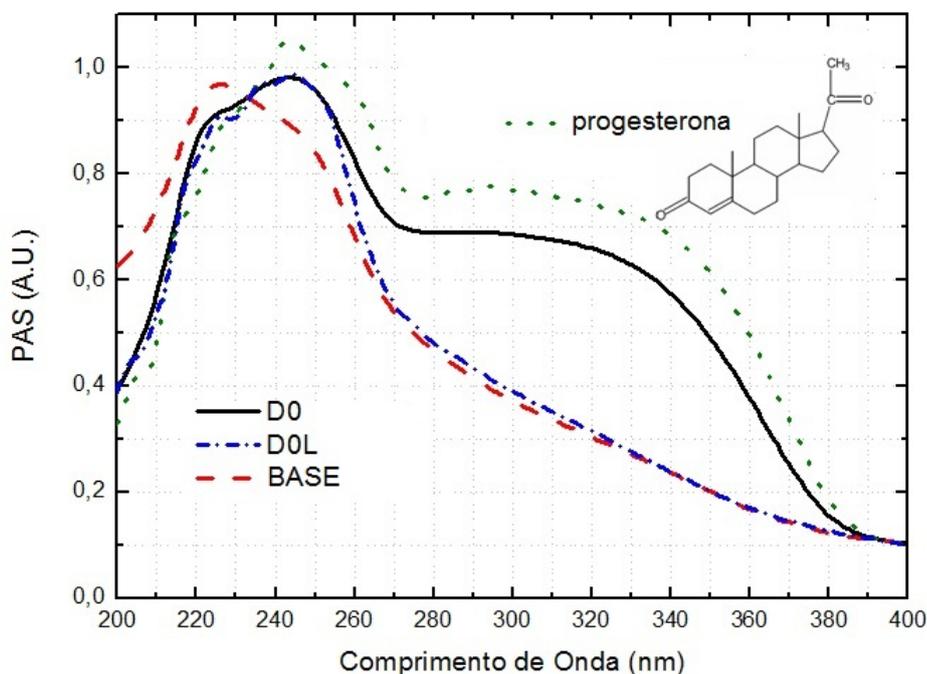


Figura 6.17: PAS do *P4* (99%), da amostra *D0*, da amostra *D0* lixada e da amostra *BASE*.

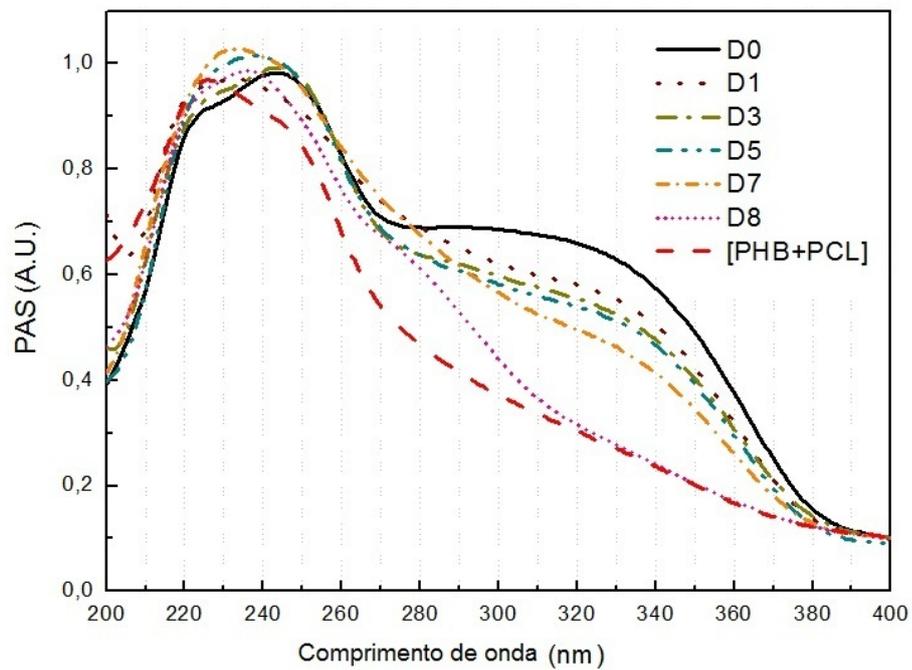


Figura 6.18: *Espectro de absorção fotoacústico das amostras biopoliméricas em função do tempo.*

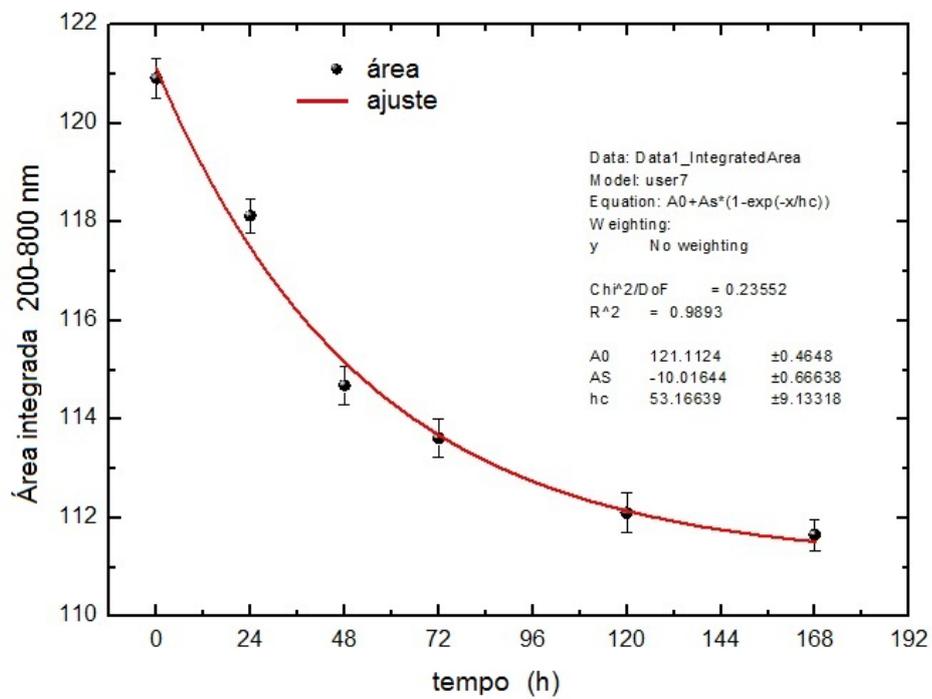


Figura 6.19: *Área integrada da absorção fotoacústica.*

A figura 6.18 mostra o espectro de absorção fotoacústico das amostras:  $D0$ ;  $D1$ ;  $D3$ ;  $D5$ ;  $D7$ ;  $D8$  e da blenda sem  $P4$  (amostra  $BASE$ ). É possível observar uma tendência de absorção que é reduzida com o decorrer dos dias. Ocorre uma gradativa diminuição de absorção na banda 270-380  $nm$  em função do tempo de inserção, até a amostra  $D8$  se aproximar da amostra  $BASE$ . Nesta seqüência há um padrão de liberação do produto que tende a saturar no oitavo dia.

A figura 6.19 apresenta a área integrada do espectro de absorção de cada amostra da figura 6.18. A amostra  $D0$  representa a amostra totalmente carregada de  $P4$  antes da inserção do dispositivo. Após a inserção, a área das amostras decresce exponencialmente em função do tempo. O tempo em que a quantidade de  $P4$  numa amostra leva para decrescer até o valor de  $1/e$  da amostra  $D0$  foi chamado de tempo característico de liberação. O tempo característico de liberação encontrado foi de  $T_{CL} = 53,16h$ , esse é o tempo em que 63% da quantidade total de  $P4$  foi liberada *in vivo*.

## 6.2.2 Difusividade térmica (OPC)

A figura 6.20 apresenta os resultados da técnica OPC para todas as amostras biopoliméricas. A linearização de cada curva da figura 6.20, no intervalo de 36 a 100  $Hz$ , resulta o parâmetro  $b$  correspondente a inclinação da reta, usado para determinar a difusividade térmica da blenda. A tabela 6.2 apresenta a espessura, o parâmetro  $b$  e o resultado da difusividade térmica  $\alpha_s$  de cada amostra. A blenda possui regiões amorfas e cristalinas. Quando o ataque enzimático ocorre por agentes externos, ele é localizado na superfície do material polimérico nas regiões amorfas e é dificultado nas regiões mais cristalinas. As alterações na estrutura cristalina da blenda em função do tempo de inserção podem causar alterações na difusividade térmica. Por isso a difusividade é uma propriedade térmica que pode ser relacionada com a biodegradação do polímero.

A figura 6.21 mostra a difusividade térmica de cada amostra. A difusividade térmica cresce exponencialmente em função do tempo de inserção. O tempo que a difusividade leva para crescer até  $1/e$  do seu valor inicial (amostra  $D0$ ) foi chamado de tempo característico de biodegradação. O tempo característico de biodegradação encontrado foi de  $T_{CB} = 30h$ , esse é o tempo atribuído para que 63% da superfície da blenda leva para degradar *in vivo*.

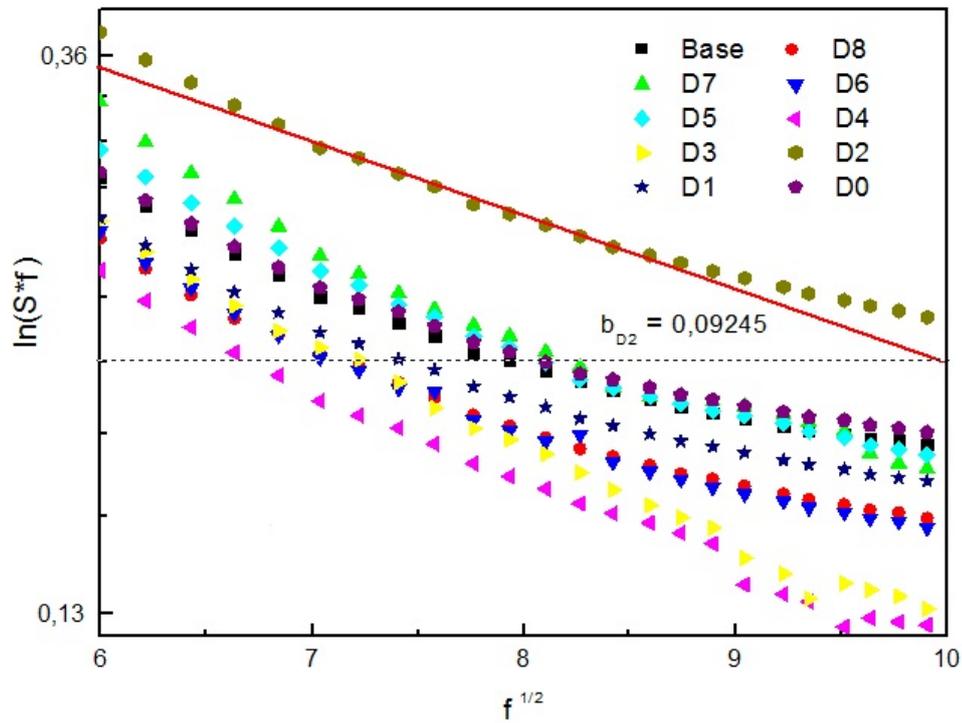


Figura 6.20: Gráfico de  $\ln(S) \times f^{1/2}$  de todas as amostras, biopoliméricas, para obtenção dos valores de  $b$ , indicados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores de espessura, inclinação e difusividade de cada amostra.

Amostra	$l_s \times 10^{-4}$ (cm)	$-b$ ( $\text{Hz}^{-1/2}$ )	$\alpha_s$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
PHB+PCL	415	0,10110	$0,00529 \pm 4,6 \times 10^{-5}$
D0	405	0,09219	$0,00606 \pm 4,5 \times 10^{-5}$
D1	454	0,10064	$0,00639 \pm 4,7 \times 10^{-5}$
D2	420	0,09245	$0,00648 \pm 4,8 \times 10^{-5}$
D3	418	0,09222	$0,00645 \pm 4,8 \times 10^{-5}$
D4	413	0,09070	$0,00651 \pm 4,8 \times 10^{-5}$
D5	503	0,11013	$0,00655 \pm 4,9 \times 10^{-5}$
D6	409	0,08921	$0,00660 \pm 4,9 \times 10^{-5}$
D7	395	0,08602	$0,00662 \pm 4,9 \times 10^{-5}$
D8	410	0,08970	$0,00656 \pm 4,9 \times 10^{-5}$

A biodegradação ocorre inicialmente na superfície do dispositivo. Após a biodegradação da camada superficial ocorre a difusão de *P4* do dispositivo para o organismo do animal.

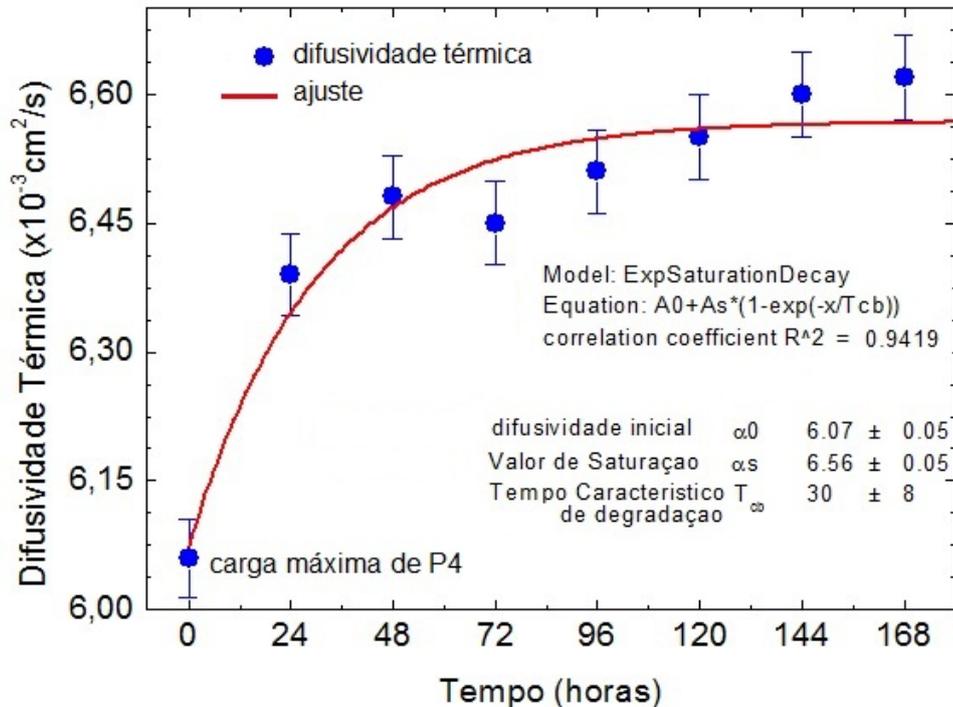


Figura 6.21: Difusividade térmica das amostras biopoliméricas em função do tempo.

### 6.2.3 Espectro FTIR

A figura 6.22 mostra o resultado das medidas de FTIR para as amostras D0 a D8. É possível identificar um pico em torno de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $6060 \text{ nm}$ ) do grupo amida que pode ser atribuído ao *PHB*, o agrupamento  $\text{CO}_2$  é responsável pela banda entre  $2350\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$  ( $4166\text{-}4255 \text{ nm}$ ) e em  $2940 \text{ cm}^{-1}$  ( $3400 \text{ nm}$ ) é o pico do *PCL*. A inversão de pico do  $\text{CO}_2$  pode ser relacionada com a umidade, tempo de cura ou degradação do material.

A taxa de difusão de medicamento a partir de um polímero que degrada também é afetada por propriedades intrínsecas do fármaco, do polímero portador e do ambiente externo a ele [112].

Embora a taxa de liberação possa ser controlada pela geometria do biopolímero [27], para muitas aplicações a geometria do implante pode ser limitada.

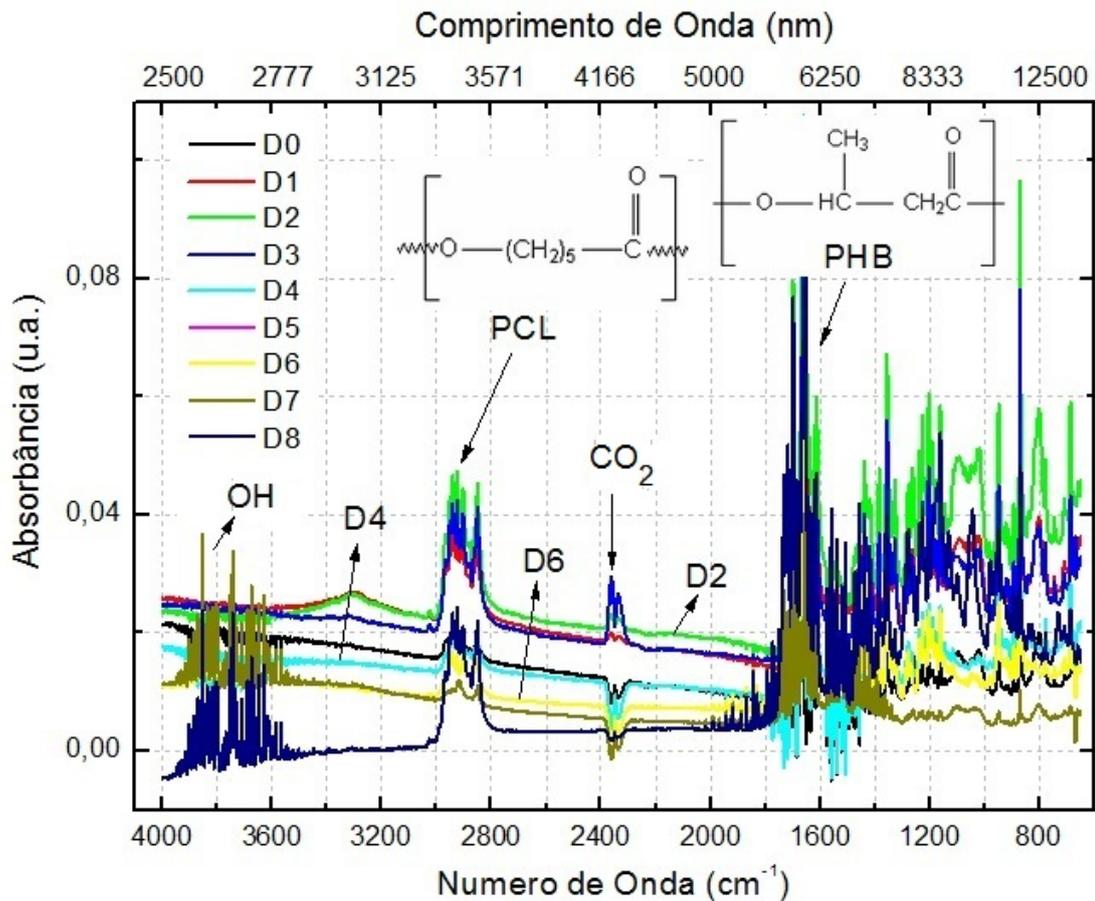


Figura 6.22: FTIR, modo ATR, das amostras de  $[PHB+PCL+P_4]$ .

As propriedades ambientais externas, como temperatura, pH e enzimas [96] também podem afetar a degradação e a cinética de liberação de fármaco do polímero *in vivo*. Este é particularmente o caso de biomateriais naturais como a seda, colágeno [23] e *PHB* ou *PCL*, que estão sujeitos à degradação enzimática.

#### 6.2.4 Morfologia das micrografias

A figura 6.23 apresenta quatro micrografias. A parte superior à esquerda, figura 6.23a, é a progesterona padrão com um aumento de 2.000x. A parte superior à direita, figura 6.23b, é a superfície da blenda pura (amostra *BASE*) com aumento de 2.000x. A parte inferior à esquerda, figura 6.23c, é a superfície da amostra *D0* com aumento de 500x. A parte inferior à direita, figura 6.23d, é o corte transversal da amostra *D0* com aumento de 500x.

A micrografia da Figura 6.23a mostra uma diferença nítida entre produto *P4* e a matriz biopolimérica (amostra *BASE*), figura 6.23b. A micrografia da figura 6.23a mostra que o hormônio puro (*P4*, 99%) tem simetria predominantemente esférica com variações de diâmetro de 1,25 a 5,00  $\mu\text{m}$ . Na figura 6.23b, a blenda biopolimérica [*PHB*+*PCL*] sem nenhuma quantidade de hormônio (amostra *BASE*), apresenta uma superfície completamente homogênea, com suaves ondulações e algumas microfissuras.

A figura 6.23c apresenta o resultado da adição de hormônio ao biopolímero (amostra *D0*). A amostra *D0* é uma mistura compacta composta por blocos em forma rômica que variam de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , semelhante a grânulos de amida. A micrografia do corte transversal da amostra *D0*, figura 6.23d, evidencia que a característica granular ocorre somente na superfície até uma profundidade de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

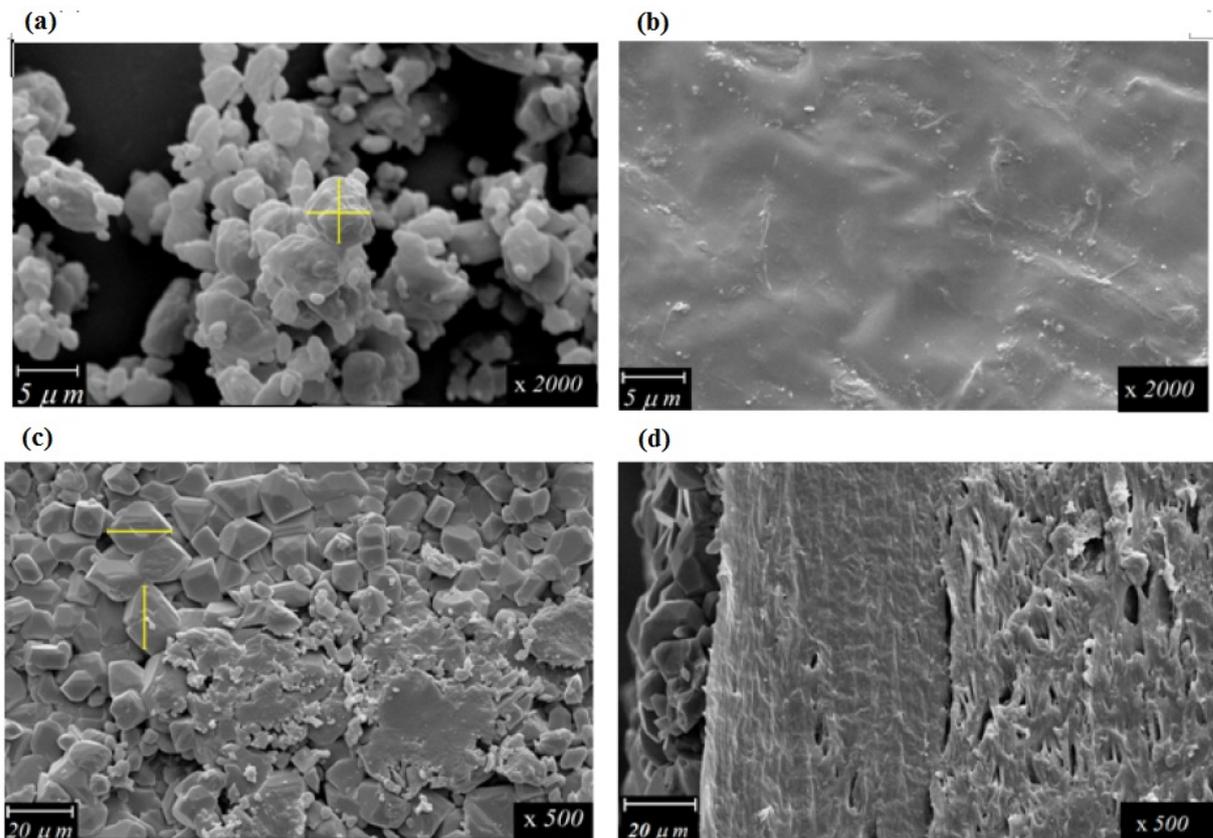


Figura 6.23: (a) Progesterona padrão (*P4*, 99%) com aumento de 2.000  $\times$ ; (b) Matriz Biopolimérica [*PHB*+*PCL*] com aumento de 2.000  $\times$ ; (c) Superfície da amostra de [*PHB*+*PCL*+*P4*] sem uso (amostra *D0*) com aumento de 500  $\times$ ; (d) Corte transversal da amostra *D0* com aumento de 500  $\times$ .

A figura 6.24 apresenta quatro micrografias. A parte superior à esquerda, figura 6.24a, é a amostra *D1* com aumento de 500x. A parte superior à direita, figura 6.24b, é o corte transversal da amostra *D1* com aumento de 500x. A parte inferior à esquerda, figura 6.24c, é a superfície da amostra *D8* com aumento de 500x. A parte inferior à direita, figura 6.24d, é o corte transversal da amostra *D8* com aumento de 500x. Na figura 6.24a (amostra *D1*) observa-se uma estrutura porosa com grãos em torno de  $5\ \mu\text{m}$ , o que sugere a degradação e remoção da camada superficial. A degradação inicial ocorre por hidrólise devido ao contato superficial com a mucosa.

As micrografias indicam que o ataque de microorganismos ocorre principalmente nas regiões amorfas do material e os estágios de degradação podem ser observados em torno da banda de  $2400\ \text{cm}^{-1}$  nos resultados de FTIR, figura 6.22.

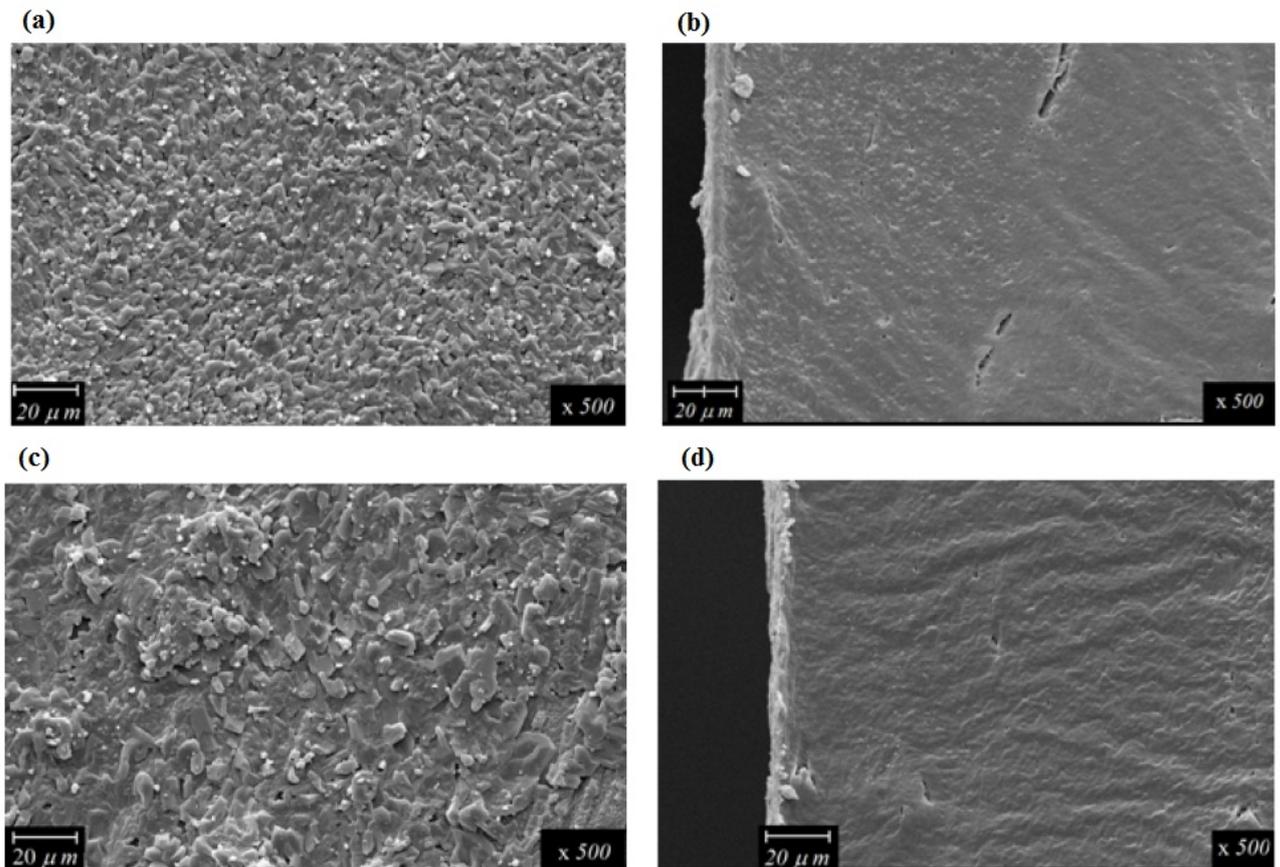


Figura 6.24: (a) superfície da amostra *D1* com aumento de  $500\times$ ; (b) corte transversal da amostra *D1* com aumento de  $500\times$ ; (c) Superfície da amostra *D8* com aumento de  $500\times$ ; (d) Corte transversal da amostra *D8* com aumento de  $500\times$ .

Não foi possível observar nas micrografias, uma evolução com tempo de inserção, como indica a figura 6.19 ou figura 6.21, porque as espessuras da camada superficial, de cada amostra, variam entre 2 e 5  $\mu m$ . As superfícies das demais amostras (*D1* a *D8*) apresentam características idênticas mas com variações desordenadas no tamanho das escamas. As razões para essas variações nas micrografias podem ser variadas, algum método de controle pode ter sido negligenciado, animais em diferentes condições ou qualquer mudança no tratamento, nos dias subseqüentes.

Algumas características como rugosidade, formação de fraturas e fragmentações, mudanças de cor ou formação de biofilmes na superfície do polímero, podem ser indicações de ataque microbiano. A alteração da superfície, devido à ação microbiana no biopolímero intensifica a colonização do mesmo por microrganismos e expõem o polímero ao contato com enzimas que agem sobre os carbonos dos grupos carbonila, os sítios característicos de ataque destas enzimas [88].

As partes amorfas são caracterizadas por uma disposição desordenada das moléculas, de formato irregular, e não possui ordem estrutural em suas cadeias [88]. A biodegradação ocorre inicialmente nas regiões amorfas do polímero, com isso a superfície da blenda em contato com a mucosa toma forma de escamas sobrepostas do tipo ganóides, sem ordem direcional e com dimensões que variam de 2 a 5  $\mu m$ . A macromolécula reage com a água e se hidrolisa em fragmentos menores que podem ser usados como nutrientes por microorganismos.

A micrografia do corte transversal da amostra *D1*, figura 6.24b, confirma que o material é predominantemente homogêneo e que a biodegradação ocorre somente na superfície em contato. A progesterona é liberada gradativamente em função do tempo no organismo do animal via difusão após a remoção da camada superficial por biodegradação. Os resultados sugerem que a progesterona não é dissolvida ou dispersa no biomaterial, mas compõe a matriz, como mostra na micrografia da amostra *D0*. Nas demais amostras (*D1* a *D8*) ocorre a erosão e desintegração da matriz como uma consequência da degradação, que fornece um agente de liberação para o meio.

A liberação de medicamentos desempenha um papel importante no desenvolvimento de formas farmacêuticas para a indústria de cuidados de saúde animal, porque muitas vezes a duração da liberação deve ser estendida ao longo de dias até vários meses.

Isto pode ser obtido pela incorporação de medicamentos em materiais poliméricos para controle de liberação de fármaco a uma taxa pré-definida e reproduzível por um período prolongado de tempo. A maioria dos sistemas de distribuição de medicamentos veterinários são fabricados a partir de polímeros não-degradáveis, tais como copolímeros de acetato de vinila de poliuretano silicone, e etileno, que são baratos, biocompatíveis, biologicamente inerte e receberam aprovação regulatória [15].

A liberação de medicamentos a partir de polímeros biodegradáveis é predominantemente consequência da difusão da molécula do fármaco e simultaneamente degradação da matriz polimérica. Além disso, existem vários outros fatores que precisam ser levados em consideração quando esses sistemas de entrega de fármacos são desenvolvidos [21]. A Difusão ocorre quando o medicamento passa da matriz polimérica para o ambiente externo. Como a liberação continua, sua taxa diminui normalmente com este tipo de sistema, pois o agente ativo tem uma distância progressivamente maior a percorrer e conseqüentemente mais tempo para viajar e, portanto, requer um tempo de difusão maior para liberar o fármaco [17].

A maioria dos polímeros biodegradáveis são projetados para se degradar como resultado da hidrólise das cadeias do polímero em ambiente biologicamente aceitável, progressivamente menores, e compostos. A degradação pode ocorrer por meio de hidrólise a granel, em que o polímero se degrada de uma forma bastante uniforme em toda a matriz. Para alguns polímeros biodegradáveis, mais notavelmente os polianidridos e poliortoesters, a degradação ocorre somente na superfície do polímero, o que resulta em uma taxa de liberação que é proporcional à área de superfície do sistema de liberação.

Nos últimos anos o interesse por polímeros biodegradáveis como sistemas de liberação de medicamentos veterinários, que controlam e prolongam a ação de agentes terapêuticos, tem crescido muito. A razão é que os sistemas de entrega à base de polímeros biodegradáveis não exigem a remoção no final do período de tratamento devido à sua biodegradação que ocorre fisiologicamente e são compostos que podem ser facilmente excretados do corpo. Isso proporciona benefícios significativos, tais como redução do estresse animal e redução de custos em termos de tempo gasto pelo usuário final [15].

Os resultados sugerem que a progesterona não está dissolvida ou dispersa no biomaterial, como mostra as micrografias da amostra *D0*.

Existem três mecanismos primários pelos quais agentes ativos podem ser liberados de um sistema de entrega de fármacos: degradação; difusão e hidratação (intrumescimento) seguido de difusão. Qualquer um, ou mesmo todos, podem ocorrer para um dado sistema.

Na degradação, ocorre desintegração da matriz, que por sua vez proporciona a liberação do agente para o meio. Em uma observação a olho nú, as amostras *D1* a *D8*, parecem não sofrer degradação, mas apenas hidratação e conseqüentemente instrumescimento. A difusão ocorre quando o fármaco ou outro agente ativo passa através do polímero de suporte, pode ser em escala macroscópica (através dos poros da matriz polimérica), ou em escala molecular (ao passar entre as cadeias poliméricas).

No caso de dispositivos intravaginais compostos pela blenda [*PHB* – *PCL*] a degradação é lenta e a difusão de *P4* ocorre mais rápido conforme indica o comportamento da difusividade do material, figura 6.21. O tempo característico de liberação de *P4* encontrado foi de  $T_{CL} \simeq 53h$  (2,2 dias). A técnica OPC foi utilizada para relacionar as variações de difusividade térmica com a biodegradação da blenda *in vivo*. O tempo crítico de biodegradação encontrado foi de  $T_{CB} \simeq 30h$  (1,3 dias). O tempo crítico de liberação corresponde ao início da fase folicular do ciclo estral.

O ciclo estral bovino é da ordem de 18 a 20 dias. A primeira semana do ciclo, chamada de fase folicular, é a fase em que ocorre produção elevada de estrógeno (*E2*) e baixa produção de progesterona (*P4*). Após o oitavo dia até o fim do ciclo, ocorre produção elevada de *P4* e baixa produção de *E2*, chamada de fase lútea. A aplicação veterinária de dispositivo intravaginal em vacas ovariectomizadas que produzem menos progesterona é uma forma eficaz de estimular a produção de *P4*. Os resultados indicam que deve ocorrer primeiro a biodegradação da superfície e depois a liberação do hormônio. Os tempos críticos encontrados para biodegradação da superfície e a liberação de *P4* são adequados para o controle do ciclo estral bovino. Um estudo já realizado, demonstrou que os resultados de prenhez foram compatíveis com os resultados obtidos com dispositivos comerciais [14].

# Conclusão

Um modelo fotoacústico alternativo para medidas de tempo de relaxação não radiativa ( $\tau$ ) e o tempo de difusão característico ( $\tau_\beta$ ) no vidro fluorescente *LSCAS* dopado foram apresentados. A análise da mudança de fase para o modelo de expansão térmica ou difusão térmica pode não ser satisfatória para amostras com forte banda de absorção no espectro visível, para mecanismos desacoplados.

O modelo proposto leva em consideração o mecanismo de acoplamento, com idéia de uma temperatura única para a solução da equação diferencial acoplada de calor. Esse modelo é aplicado aos vidros dopados com *Eu* e co-dopados com *Eu - V* quando apresentam dependência de sinal intermediário de  $\omega^{-1}$  à  $\omega^{-3/2}$ . O tempo não-radiativo foi no intervalo  $33 < \tau < 39 \text{ ms}$ , enquanto que o tempo de difusão característico foi de  $\tau_\beta \sim 70 \text{ ms}$  para o íon de *Eu* e  $340 < \tau_\beta < 710 \text{ ms}$  para o íon de *V*.

Quatro bandas de absorção foram analisadas ( $280 \text{ nm}$ ,  $350 \text{ nm}$ ,  $420 \text{ nm}$  e  $600 \text{ nm}$ ) e seus coeficientes de absorção foram obtidos por espectroscopia fotoacústica e também calculados de  $\tau_\beta$ . Os valores de  $\beta$  foram encontrados no intervalo  $15 < \beta < 51 \text{ cm}^{-1}$  e estão de acordo com os dados do espectrofotômetro para os mesmos íons.

Em relação ao estudo do biopolímero, a biodegradação superficial da blenda seguido da liberação de progesterona *in vivo* deve levar em conta vários fatores, o que torna difícil uma determinação exata da cinética de liberação. As técnicas fotoacústica demonstram ser uma boa alternativa para estudos *in vitro* para superar as dificuldades no entendimento de liberação de progesterona *in vivo*.

A liberação de hormônio em função do tempo foi identificada por espectroscopia fotoacústica. A análise das áreas sob as curvas da PAS mostrou um possível padrão de liberação de hormônio *in vivo*.

O tempo característico de liberação de P4 encontrado foi de  $T_{CL} \simeq 53 h$  (2,2 dias). As variações estruturais da blenda em função do tempo foram monitoradas através pela difusividade térmica. A técnica OPC foi utilizada para relacionar as variações de difusividade térmica com a biodegradação da blenda *in vitro*. O tempo característico de biodegradação encontrado foi de  $T_{CB} \simeq 30 h$  (1,3 dias).

Os tempos críticos de biodegradação e de liberação de P4 encontrados por técnicas fotoacústica, revelam que a blenda [PHB+PCL] é um material apropriado para substituir o silicone na fabricação de dispositivos aplicados em inseminação artificial.

# Referências Bibliográficas

- [1] R.L. Thomas. Reflections of a thermal wave imager: tow decades of research in photoacoustics and photothermal phenomena. *Analytical Sciences*, 17:s1–s4, 2001.
- [2] N.E. Souza Filho and A.C. Bento. Estudo do efeito magnetocalorico através da refletância óptica. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Maio 2007.
- [3] A. Guinier. *Estrutura da Matéria: do céu azul ao material plástico*. EdUSP, 1996.
- [4] A. Mandelis and B.S.H. Royce. Relaxation time measurements in frequency and time-domain photoacoustic spectroscopy of condensed phases. *Journal of the Optical Society of America*, 70(5):474–480, 1980.
- [5] A. Mandelis and B.S.H. Royce. Nonradiative lifetime measurements in time-domain photoacoustic spectroscopy of condensed phases. *Journal of Applied Physics*, 51(1):610–615, 1980.
- [6] E.A. Rohlfing, J. Gelfand, and R.B. Miles. Time domain photoacoustic relaxation measurements: Vibrational energy transfer for hd in  $v= 4, 5,$  and  $6$ . *Journal of Applied Physics*, 53(8):5420–5426, 1982.
- [7] M. Grinberg, A. Śliwiński, and A. Sikorska. Nonradiative processes in transition ions in crystals. *Review of scientific instruments*, 74:312, 2003.
- [8] P. Pérez, L. Liskay, J.M. Rey, O. Delferriere, V. Blideanu, M. Carty, A. Curtioni, N. Ruiz, and Y. Sauce. A scheme to produce a dense positronium plasma for an antihydrogen experiment. *Applied Surface Science*, 255(1):33–34, 2008.

- [9] A. Mandelis and B.S.H. Royce. Time-domain photoacoustic spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics*, 50(6):4330–4338, 1979.
- [10] A. Mandelis, YC Teng, and B.S.H. Royce. Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics*, 50(11):7138–7146, 1979.
- [11] A.M. Mansanares, M.L. Baesso, E.C. Da Silva, F.C.G. Gandra, H. Vargas, and L.C.M. Miranda. Photoacoustic and esr studies of iron-doped soda-lime glasses: Thermal diffusivity. *Physical Review B*, 40(11):7912–7915, 1989.
- [12] L. Mota, J.A. Sampaio, M.G. da Silva, and H. Vargas. Assessment of nonradiative relaxation time and characteristic diffusion time of neodymium, erbium and cobalt doped low silica calcium aluminosilicate glasses. *Chemical Physics Letters*, 502:69–71, 2011.
- [13] G.A.R. Lima, M.L. Baesso, Z.P. Arguello, E.C. Da Silva, H. Vargas, and L.C.M. Miranda. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: application to metallic ion-doped glasses. *Physical review. B, Condensed matter*, 36(18):9812–9815, 1987.
- [14] J. R. V. Pimentel, L.A.F. Rossa, F.J.D. Pardo, F.A. Braga, Fernandes R.H.R., A.B. Almeida, A.F.C. Andrade, G.A. Razera, M.P. Beltran, L.A. Gene, and E.H. Madureira. Use of biodegradable polymeric matrix, in vaginal devices, to sustained progesterone release in cows: In vitro and in vivo test. XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Tecnologia de Embriões, Maio 2007.
- [15] G. Winzenburg, C. Schmidt, S. Fuchs, and T. Kissel. Biodegradable polymers and their potential use in parenteral veterinary drug delivery systems. *Advanced drug delivery reviews*, 56(10):1453–1466, 2004.
- [16] N.G.R. Babu, N. Anitha, and R.H.K. Rani. Recent trends in biodegradable products from biopolymers. *Biopolymers*, 2:4.
- [17] V.A.S. Vulcani. *Matrizes de colágeno para liberação controlada de progesterona*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2004.

- [18] T. Freier, C. Kunze, C. Nischan, S. Kramer, K. Sternberg, M. Safl, U.T. Hopt, and K.P. Schmitz. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly (3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, 23(13):2649–2657, 2002.
- [19] F. La Cara, B. Immirzi, E. Ionata, A. Mazzella, S. Portofino, G. Orsello, and P.P. De Prisco. Biodegradation of poly- $\epsilon$ -caprolactone/poly- $\beta$ -hydroxybutyrate blend. *Polymer degradation and stability*, 79(1):37–43, 2003.
- [20] T. Hirotsu, A.A.J. Ketelaars, and K. Nakayama. Biodegradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-polycarbonate blend sheets. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3):311–316, 2000.
- [21] D. Jones. *Pharmaceutical applications of polymers for drug delivery*, volume 174. Smithers Rapra Technology, 2004.
- [22] A.P. Bonartsev, G.A. Bonartseva, T.K. Makhina, V.L. Myshkina, E.S. Luchinina, V.A. Livshits, A.P. Boskhomdzhev, V.S. Markin, and A.L. Iordanskii. New poly (3-hydroxybutyrate)-based systems for controlled release of dipyridamole and indomethacin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 42(6):625–630, 2006.
- [23] E.M. Pritchard, T. Valentin, D. Boison, and D.L. Kaplan. Incorporation of proteinase inhibitors into silk-based delivery devices for enhanced control of degradation and drug release. *Biomaterials*, 32(3):909–918, 2011.
- [24] S. Mehrotra, D. Lynam, R. Maloney, K.M. Pawelec, M.H. Tuszynski, I. Lee, C. Chan, and J. Sakamoto. Time controlled protein release from layer-by-layer assembled multilayer functionalized agarose hydrogels. *Advanced functional materials*, 20(2):247–258, 2010.
- [25] P.L. Ritger and N.A. Peppas. A simple equation for description of solute release i. fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5(1):23–36, 1987.

- [26] T. Higuchi. Mechanism of sustained-action medication. theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52(12):1145–1149, 1963.
- [27] K. Kosmidis, E. Rinaki, P. Argyrakis, and P. Macheras. Analysis of case ii drug transport with radial and axial release from cylinders. *International journal of pharmaceutics*, 254(2):183–188, 2003.
- [28] A.C. Bento, D.T. Dias, L. Olenka, A.N. Medina, and M.L. Baesso. On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers. *Brazilian journal of physics*, 32(2B):483–494, 2002.
- [29] A.G. Bell. *On the production and reproduction of sound by light*. 1880.
- [30] L. Rayleigh. The photophone. *Nature*, 23:274–275, 1881.
- [31] E. Mercadier. La lumière électrique. *La Lumière électrique*, 3:37, 1881.
- [32] W.H. Preece. On the conversion of radiant energy into sonorous vibrations. *Proceedings of the Royal Society of London*, 31(206-211):506–520, 1880.
- [33] M.L. Veingerov. Eine methode der gasanalyse beruhend auf dem optischakustischen tyndall-röntgeneffekt. In *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, volume 19, page 687, 1938.
- [34] J.G. Parker. Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique. *Applied Optics*, 12(12):2974–2977, 1973.
- [35] A. Rosencwaig and A. Gersho. Photoacoustic effect with solids: a theoretical treatment. *Science*, 190:556–557, 1975.
- [36] A. Rosencwaig and A. Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1):64–69, 1976.
- [37] A.C. Bento. Aplicações da espectroscopia fotoacústica em materiais transparentes. Dissertação de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, 1987.

- [38] F.A. McDonald and G.C. Wetsel. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*, 49(4):2313–2322, 1978.
- [39] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of applied physics*, 54(5):2383–2391, 1983.
- [40] P. Poulet, D. Cahen, and S. Malkin. Photoacoustic detection of photosynthetic oxygen evolution from leaves. quantitative analysis by phase and amplitude measurements. *Biochimica et Biophysica Acta-Bioenergetics*, 724(3):433–446, 1983.
- [41] G. Bults, B.A. Horwitz, S. Malkin, and D. Cahen. Photoacoustic measurements of photosynthetic activities in whole leaves. photochemistry and gas exchange. *Biochimica et Biophysica Acta-Bioenergetics*, 679(3):452–465, 1982.
- [42] N. Cella. *Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos*. Tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [43] D. Adler. Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides. *Reviews of Modern Physics*, 40(4):714, 1968.
- [44] F.J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical Review Letters*, 3(1):34–36, 1959.
- [45] G.A.R. Lima. *Aplicações da espectroscopia fotoacústica em vidros dopados co íons metálicos*. Tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- [46] F.A. McDonald. Photoacoustic cell for liquids and solids: Generalization of one-dimensional models. *Journal of the Optical Society of America (1917-1983)*, 70:555, 1980.
- [47] P. Charpentier, F. Lepoutre, and L. Bertrand. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the drum effect. *Journal of Applied Physics*, 53(1):608–614, 1982.

- [48] P. Korpiun and B. Büchner. On the thermodynamics of the photoacoustic effect of condensed matter in gas cells. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 30(3):121–129, 1983.
- [49] N.E. Souza Filho, A.C. Nogueira, J.H. Rohling, M.L. Baesso, A.N. Medina, A.P.L. Siqueira, J.A. Sampaio, H. Vargas, and A.C. Bento. Investigation of doped calcium aluminosilicate glass: A coupling between thermal-expansion and thermal-diffusion models for assessment of nonradiative relaxation time and characteristic diffusion time. *Journal of Applied Physics*, 106:093105, 2009.
- [50] M.L. Baesso. *Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica no estudo de vidros especiais e metafosfato de ferro*. Tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [51] E.S. Pires. Determinação da expressão da fase do sinal fotoacústico para o mecanismo de expansão térmica da amostra. Iniciação Científica - CNPq, 1993.
- [52] M.D. Silva, I.N. Bandeira, and L.C.M. Miranda. Open-cell photoacoustic radiation detector. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 20:1476, 1987.
- [53] M.V. Marquezini, N. Cella, A.M. Mansanares, H. Vargas, and L.C.M. Miranda. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 2:396, 1991.
- [54] P.M. Morse. *Sound and vibration*, 1948.
- [55] C.A. Pelá, S. Rocha, E. De Paula, and O. Baffa. Thermal parameters of dental materials determined by photoacoustic phase lag measurements. *Review of scientific instruments*, 69:3392, 1998.
- [56] O.L. Alves, I.F. Gimenez, and I.O. Mazali. Vidros. *Química Nova na Escola*, pages 9–19, 2001.
- [57] J. Zarzycki. *Glasses and the vitreous state*, volume 9. Cambridge Univ Pr, 1991.
- [58] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram. Ionic glasses: History and challenges. *Solid State Ionics*, 105(1):1–13, 1998.

- [59] P.K. Gupta. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of non-crystalline solids*, 195(1):158–164, 1996.
- [60] J. Wang and C. Angell. Glass–structure by spectroscopy. *Marcel Dekker, Inc., New York*. 1976, 864 p, 1976.
- [61] M.L.F. Nascimento. Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silico-sulfatos de íons alcalinos. 2000.
- [62] A. Novatski. Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com *tio2*. Dissertação de mestrado, Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [63] W.H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [64] M.J.F. Digonnet. *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*. Marcel Dekker New York, 1993.
- [65] O.A. Ohlweiler. *Química inorgânica*, volume 1. E. Blücher, 1971.
- [66] P. Urquhart. Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers. In *Optoelectronics, IEE Proceedings J*, volume 135, pages 385–407. IET, 1988.
- [67] W. Koehler. *Solid-state laser engineering*, volume 1. Springer Verlag, 2006.
- [68] W.A. Weyl. *Coloured glasses*. Society of Glass Technology, 1951.
- [69] R.H. Doremus. *Glass science*, volume 44. Wiley New York, 1973.
- [70] T. Bates. Modern aspects of the vitreous state, vol. 2. *by Mackenzie, JD, Butterworth, London*, pages 195–254, 1962.
- [71] H. Xia, J. Zhang, J. Wang, and Y. Zhang. Optical spectra and local structure of  $eu^{3+}$  ions doped in  $nb_2o_5-la_2o_3-b_2o_3-bao$  glasses. *Chinese Optics Letters*, 4(8):476–479, 2006.

- [72] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, and A.J. Steckl. Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from eu-doped gan. *Applied physics letters*, 75:1189, 1999.
- [73] SM Sidel. Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema  $(20-x) \text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ . 2006. 93 f. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2006.
- [74] J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, O.L. Alves, and F. Galembeck. Quantum size effects on  $\text{CdTe}_{1-x}$  semiconductor-doped glass. *Applied physics letters*, 59(21):2715–2717, 1991.
- [75] J. Cui, D. Da, and W. Jiang. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied surface science*, 133(3):225–229, 1998.
- [76] M. Demeter, M. Neumann, and W. Reichelt. Mixed-valence vanadium oxides studied by xps. *Surface science*, 454:41–44, 2000.
- [77] G. Nihoul, C. Leroux, V. Madigou, and J. Durak. Application of the static concentration waves theory to structural transitions in some oxides. *Solid state ionics*, 117(1):105–112, 1999.
- [78] D.P. Partlow, S.R. Gurkovich, K.C. Radford, and L.J. Denes. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. *Journal of applied physics*, 70(1):443–452, 1991.
- [79] S. Surnev, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer. Vanadium oxide surface studies. *Progress in surface science*, 73(4-8):117–165, 2003.
- [80] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, and W.H. Smyrl. Raman spectroscopic investigations of li-intercalated  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel. *Journal of non-crystalline solids*, 208(1):89–98, 1996.
- [81] A. Continenza, S. Massidda, and M. Posternak. Self-energy corrections in  $\text{VO}$  within a model gm scheme. *Physical Review B*, 60(23):15699, 1999.

- [82] R.J.O. Mossaneck and M. Abbate. Evolution of the band across the metal-insulator transition in vo2. *Solid state communications*, 135(3):189–192, 2005.
- [83] G.H. Sigel, M. Tomozawa, and R.H. Doremus. Treatise on materials science and technology, vol. 12 academic press. *San Diego, CA*, page 5, 1977.
- [84] J.B. Goodenough. The two components of the crystallographic transition in vo2. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4):490–500, 1971.
- [85] W.D. Callister Jr and S.M.S. Soares. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [86] J.F. Shackelford. *Ciência dos Materiais*. Prentice Hall, São Paulo, 2008.
- [87] P.J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell Univ Pr, 1953.
- [88] M.A. De Paoli. *Degradação e estabilização de polímeros*. Artliber, 2009.
- [89] A.G. Walton and J. Blackwell. *Biopolymers [by] Alan G. Walton and John Blackwell. With a contribution by Stephen H. Carr*. Academic Press, New York,, 1973.
- [90] M.L.C. Machado. Estudos das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxi-butirato (phb) e de compósitos phb/pó de madeira. 2011.
- [91] G. Decher. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277(5330):1232, 1997.
- [92] M.P. Stevens. *Polymer chemistry: an introduction*. Oxford University Press, 1999.
- [93] E.A. Dawes. Polyhydroxybutyrate: an intriguing biopolymer. *Bioscience reports*, 8(6):537–547, 1988.
- [94] S. Luo and A.N. Netravali. A study of physical and mechanical properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. *Polymer degradation and stability*, 80(1):59–66, 2003.
- [95] M. Labet and W. Thielemans. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem. Soc. Rev.*, 38(12):3484–3504, 2009.

- [96] J. Desreux, F. Kebers, A. Noël, D. Francart, H. Van Cauwenberge, V. Heinen, JL Thomas, AM Bernard, J. Paris, R. Delansorne, et al. Progesterone receptor activation:: an alternative to serms in breast cancer. *European Journal of Cancer*, 36:90–91, 2000.
- [97] M.R. Williamson, H.I.H.I. Chang, and A.G.A. Coombes. Gravity spun polycaprolactone fibres: controlling release of a hydrophilic macromolecule (ovalbumin) and a lipophilic drug (progesterone). *Biomaterials*, 25(20):5053–5060, 2004.
- [98] G. Sager, A. Ørbo, R. Jæger, and C. Engström. Non-genomic effects of progestins— inhibition of cell growth and increased intracellular levels of cyclic nucleotides. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 84(1):1–8, 2003.
- [99] R.M. Silverstein. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. LTC Editora, 2000.
- [100] G. Reich. Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57(8):1109–1143, 2005.
- [101] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, and G. Machado. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Edipuc-RS, 2007.
- [102] D. Almond and P. Patel. *Photothermal science and techniques*, volume 10. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [103] M.J. Barboza. Desenvolvimento de um dilatômetro interferométrico e determinação dos parâmetros termo-ópticos de sistemas vítreos em função da temperatura. Dissertação de mestrado, Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [104] J.E. Shelby. Formation and properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(3):155–158, 1985.
- [105] J.E. Shelby and J.T. Kohli. Rare-earth aluminosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):39–42, 1990.

- [106] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.A. Andrade, T. Catunda, J.A. Sampaio, and S. Gama. Neodymium concentration dependence of thermo optical properties in low silica calcium aluminate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 219:165–169, 1997.
- [107] A.A. Andrade, M.F. Coutinho, M.P.P. de Castro, H. Vargas, J.H. Rohling, A. Novatski, N.G.C. Astrath, J.R.D. Pereira, A.C. Bento, M.L. Baesso, S.L. Oliveira, and L.A.O. Nunes. Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with eu2o3 by thermal lens spectrometry. *Journal of non-crystalline solids*, 352(32-35):3624–3627, 2006.
- [108] Allan Rosencwaig. *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*. Wiley, New York, 1980.
- [109] D.M. Todorović. Photothermal dynamic elastic bending method. *Analytical Science*, 17:s141–s144, 2001.
- [110] D.M. Todorović and M. Smiljanić. Theory of photoacoustic effect in metal-semiconductor system. *Analytical Sciences*, 17:s291–s294, 2001.
- [111] D.M. Todorović, PM Nikolić, AI Bojičić, DG Vasiljević-Radović, and KT Radulović. Thermoelastic and electronic deformation components of photoacoustic signal in two-layer system. *Analytical Sciences*, 17:s137–s140, 2001.
- [112] T. Yoshioka, N. Kawazoe, T. Tateishi, and G. Chen. In vitro evaluation of biodegradation of poly (lactic-co-glycolic acid) sponges. *Biomaterials*, 29(24-25):3438–3443, 2008.

# Apêndice A - Modelo RG para a Difusão Térmica

No *Apêndice A* é apresentada a solução da equação de calor [equação 2.5 do texto] [equação 2.13 do *Capítulo 2, Seção 2.2*] para cálculos dos tempos de relaxação.

## Teoria do Modelo RG (1D)

No modelo RG, é considerado inicialmente, a geometria da célula fotoacústica da figura 25.

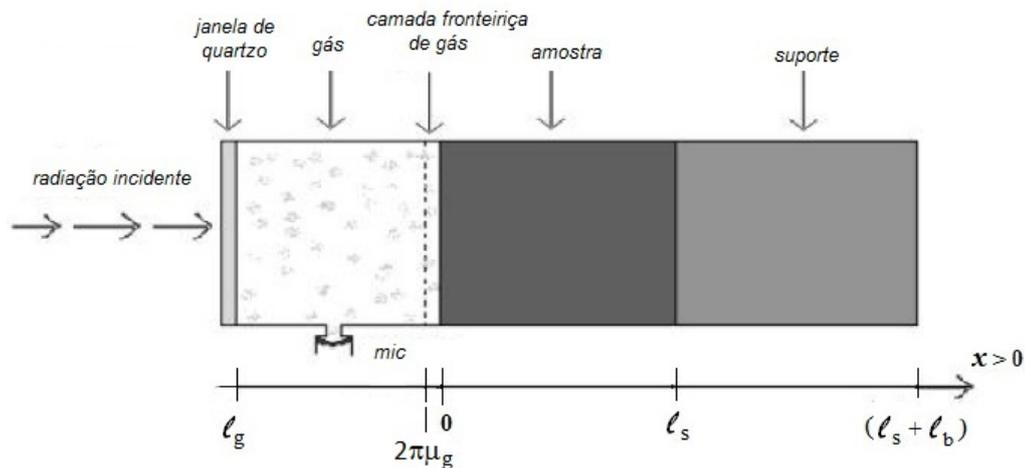


Figura 25: *Célula Fotoacústica.*

A equação de difusão para a amostra, gás e suporte, são respectivamente:

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{D_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = -\frac{F[x, t]}{k_s} \text{ Amostra } (0 \leq x \leq l_s)$$

$$\frac{\partial^2 T_g[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{D_g} \frac{\partial T_g[x, t]}{\partial t} = 0 \text{ Gás } (-l_g \leq x \leq 0)$$

$$\frac{\partial^2 T_b[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{D_b} \frac{\partial T_b[x, t]}{\partial t} = 0 \text{ Suporte } (l_s \leq x \leq l_s + l_b)$$

É necessário definir agora o termo de fonte  $F[x]$ . Com a lei de Beer, é possível escrever a intensidade como:

$$I[x, t] = \frac{I_0}{2} e^{-\beta x} (1 + \text{Cos}[\omega t]) = \frac{I_0}{2} e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad [W / \text{cm}^2]$$

Quando a intensidade cai de  $1/e$  (63%), defini-se essa profundidade  $x$  como comprimento de absorção óptica:  $l_\beta$

$$I = I_0 e^{-\beta x} = \frac{I_0}{e}$$

O termo de fonte (a densidade de calor produzido) é a variação da intensidade com a espessura  $x$

$$F[x, t] = \frac{\partial I[x, t]}{\partial x} = \frac{-\beta I_0 e^{-\beta x}}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad [W / \text{cm}^3]$$

Apenas a parte periódica é de interesse na solução do problema. Então,

$$F[x, t] = \frac{\partial I[x, t]}{\partial x} = \frac{-\beta I_0 e^{-\beta x}}{2} e^{i\omega t} \quad [W / \text{cm}^3]$$

A solução do sistema de equações diferenciais acopladas pode ser proposta na seguinte forma:

$$T[x, t] = \theta[x] e^{i\omega t}$$

$$F[x, t] = F[x] e^{i\omega t}$$

Assim

$$\frac{\partial^2 \theta_s[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_s} \theta_s[x] = -\frac{F[x]}{k_s} \text{ Amostra } (0 \leq x \leq l_s)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_g[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_g} \theta_g[x] = 0 \text{ Gás } (-l_g \leq x \leq 0)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_b[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_b} \theta_b[x] = 0 \text{ Suporte } (l_s \leq x \leq l_s + l_b)$$

As condições de contorno de temperatura na interface são:

$$\theta_s[0] = \theta_g[0]$$

$$\theta_s[l_s] = \theta_b[l_s]$$

As condições de continuidade na interface são:

$$k_s \frac{d\theta_s[0]}{dx} = k_g \frac{d\theta_g[0]}{dx}$$

$$k_s \frac{d\theta_s[l_s]}{dx} = k_b \frac{d\theta_b[l_s]}{dx}$$

## Solução das equações diferenciais

### Amostra

Dada a equação de difusão para a amostra:

$$\frac{\partial^2 \theta_s[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_s} \theta_s[x] = \frac{\beta I_0 e^{-\beta x}}{2k_s} \text{ Amostra } (0 \leq x \leq l_s)$$

A solução é:

$$\theta_s[x] = e^{-(1+i)\frac{\sqrt{\omega}}{\sqrt{2D_s}}x} C[1] + e^{(1+i)\frac{\sqrt{\omega}}{\sqrt{2D_s}}x} C[2] + \frac{e^{-x\beta} I_0 \beta D_s}{2(-i\omega + \beta^2 D_s) k_s}$$

Em que foi usado:  $\sqrt{i} = \frac{(1+i)}{\sqrt{2}}$  e  $(1+i)\sqrt{2} - (-1)^{1/4} = (1+i)\sqrt{2} - \sqrt{i} = \sqrt{2} + i\sqrt{2} - \sqrt{i}$ .

Assim, é possível definir:

$$\sigma_i = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D_i}} \implies \text{Coeficiente complexo de difusão térmica}$$

$$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2D_i}} \implies \text{Coeficiente de difusão térmica}$$

$$\mu = \frac{1}{a_i} \implies \text{Comprimento de difusão térmica}$$

$i \rightarrow \text{Gás}(g), \text{Suporte}(b) \text{ e Amostra } (s).$

$$\theta_s[x] = Ae^{-\sigma_s x} + Be^{\sigma_s x} + He^{-x\beta}$$

Com

$$H = \left( \frac{I_0 \beta \alpha_s}{2(-i\omega + \beta^2 \alpha_s)} \right) / \alpha_s = \frac{I_0 \beta}{2k_s \left( \beta^2 - \frac{i\omega}{\alpha_s} \right)} = \frac{-I_0 \beta}{2k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)}$$

## Gás

A equação de difusão para o gás é:

$$\frac{\partial^2 \theta_g[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_g} \theta_g[x] = 0 \text{ Gás } (-l_g \leq x \leq 0)$$

Com solução:

$$\theta_g[x] = e^{-\sigma_g x} C + e^{\sigma_g x} D$$

Se

$$\theta_g[-\infty] = 0 \implies C = 0$$

Portanto:

$$\theta_g[x] = C e^{\sigma_g x}$$

Da condição de continuidade na interface:

$$k_s \frac{d\theta_s[0]}{dx} = k_g \frac{d\theta_g[0]}{dx}$$

$$D [e^{-\sigma_s x} A + e^{\sigma_s x} B + H e^{-x\beta}] = D [e^{\sigma_g x} C, x]$$

Fazendo  $x \rightarrow 0$ , fica:

$$k_s (-H\beta - A\sigma_s + B\sigma_s) = k_g (C\sigma_g)$$

Da condição da igualdade da temperatura na interface:

$$\theta_s[0] = \theta_g[0]$$

Obtêm-se:

$$(A + B + H = C)$$

## Suporte

Dada a equação de difusão para o suporte:

$$\frac{\partial^2 \theta_b[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D_b} \theta_b[x] = 0 \text{ Suporte } (l_s \leq x \leq l_s + l_b)$$

A solução é:

$$\theta_b[x] = e^{-\sigma_b x} F + e^{\sigma_b x} E$$

Fazendo:

$$\theta_b[\infty] = 0 \implies E = 0$$

A solução fica:

$$\theta_g[x] = F e^{-\sigma_b x}$$

Da condição de continuidade na interface:

$$k_s \frac{d\theta_s[l_s]}{dx} = k_b \frac{d\theta_b[l_s]}{dx}$$

$$k_s D [e^{-\sigma_s x} A + e^{\sigma_s x} B + H e^{-x\beta}] = k_b D [F e^{-\sigma_b}]$$

Fazendo  $x \rightarrow l_s$  fica:

$$k_s (-e^{-\beta l_s} H \beta - A e^{-l_s \sigma_s} \sigma_s + B e^{l_s \sigma_s} \sigma_s) = k_b (-e^{-l_s \sigma_b} F \sigma_b)$$

Da condição da igualdade da temperatura na interface:

$$\theta_s[l_s] = \theta_b[l_s]$$

$$(e^{-\sigma_s x} A + e^{\sigma_s x} B + H e^{-x\beta}) = F e^{-\sigma_b x}$$

Fazendo  $x \rightarrow l_s$ , fica:

$$A e^{-l_s \sigma_s} + B e^{l_s \sigma_s} + e^{-\beta l_s} H = e^{-l_s \sigma_b} F$$

Então,

$$H = \frac{-l_s \beta}{2k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)}$$

$$k_s (-H \beta - A \sigma_s + B \sigma_s) = k_b (C \sigma_g)$$

$$A + B + H = C$$

$$k_s (-e^{-\beta l_s} H \beta - A e^{-l_s \sigma_s} \sigma_s + B e^{l_s \sigma_s} \sigma_s) = k_b (-e^{-l_s \sigma_b} F \sigma_b)$$

$$A e^{-l_s \sigma_s} + B e^{l_s \sigma_s} + e^{-\beta l_s} H = e^{-l_s \sigma_b} F$$

$$-\frac{1}{g} \left( \frac{H \beta}{\sigma_s} + A - B \right) = C \implies \text{Com } g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$$

$$A + B + H = C$$

$$\frac{1}{b} \left( \frac{e^{l_s(\sigma_b - \beta)} H \beta}{\sigma_s} + A e^{l_s(\sigma_b - \sigma_s)} - B e^{l_s(\sigma_b + \sigma_s)} \right) = F \implies \text{Com } b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$$

$$Ae^{l_s(\sigma_b - \sigma_s)} + Be^{l_s(\sigma_s + \sigma_b)} + e^{l_s(\sigma_b - \beta)}H = F$$

Com um pouco de álgebra, chega-se a:

$$A = \left( \frac{e^{l_s(-\beta + \sigma_s)}H \left( -(-1 + g)(\beta - b\sigma_s) - (1 + b)e^{l_s(\beta + \sigma_s)}(\beta + g\sigma_s) \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s} \right)$$

$$B = \left( \frac{e^{-\beta l_s} \left( e^{l_s\sigma_s}(1 + g)H(\beta - b\sigma_s) + (-1 + b)e^{\beta l_s}H(\beta + g\sigma_s) \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s} \right)$$

$$C = \frac{e^{-\beta l_s}H \left( ((-1 + b)e^{\beta l_s} + 2e^{l_s\sigma_s} - (1 + b)e^{l_s(\beta + 2\sigma_s)})\beta \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s}$$

Então a temperatura na amostra é:

$$\theta_s[x] = e^{-\sigma_s x}A + e^{\sigma_s x}B + He^{-x\beta}$$

Na superfície da amostra, a temperatura é:

$$\theta_s[0] = A + B + H$$

$$\theta_s[0] = \frac{e^{l_s(-\beta + \sigma_s)}H \left( -(-1 + g)(\beta - b\sigma_s) - (1 + b)e^{l_s(\beta + \sigma_s)}(\beta + g\sigma_s) \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s}$$

$$+ \frac{e^{l_s(-\beta + \sigma_s)}He^{-\beta l_s} \left( e^{l_s\sigma_s}(1 + g)H(\beta - b\sigma_s) + (-1 + b)e^{\beta l_s}H(\beta + g\sigma_s) \right)}{((-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s) + H}$$

Com um pouco de álgebra, chega-se a:

$$\theta_s[0] = -\frac{H \left( (r - 1)(b + 1)e^{l_s\sigma_s} - (r + 1)(b - 1)e^{-l_s\sigma_s} + 2(b - r)e^{-l_s\beta} \right)}{((g + 1)(b + 1)e^{l_s\sigma_s} - (g - 1)(b - 1)e^{-l_s\sigma_s})}$$

com  $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$ .

## Atenuação da temperatura no Gás

Se  $\theta_g[x] = Ce^{\sigma_g x}$ , logo:

$$C = \frac{e^{-\beta l_s}H \left( ((-1 + b)e^{\beta l_s} + 2e^{l_s\sigma_s} - (1 + b)e^{l_s(\beta + 2\sigma_s)})\beta \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s}$$

$$+ \frac{e^{-\beta l_s}H \left( ((-1 + b)e^{\beta l_s} - 2be^{l_s\sigma_s} + (1 + b)e^{l_s(\beta + 2\sigma_s)})\sigma_s \right)}{(-1 + b + g - bg + (1 + b)e^{2l_s\sigma_s}(1 + g))\sigma_s}$$

Ou seja,

$$T_g[x, t] = \theta_g[x]e^{i\omega t} = Ce^{\sigma_g x}e^{i\omega t}$$

Ao escrever o termo  $[e^{(1+i)a_g x} e^{i\omega t}] = e^{x a_g} \cos[t\omega + x a_g] + i e^{x a_g} \sin[t\omega + x a_g]$ , é possível escrever a parte real de  $T_g[x, t]$  como:

$$\text{Re}[T_g[x, t]] = e^{x a_g} \text{Cos}[t\omega + x a_g]$$

A parte real de  $T_g[x, t]$  dá a atenuação da temperatura no gás, representada na figura 26.

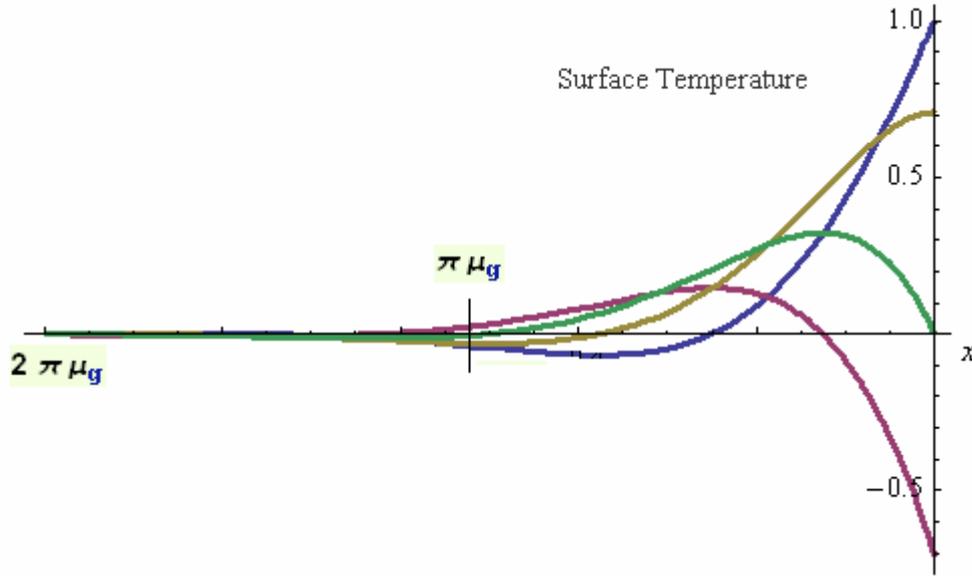


Figura 26: Atenuação da temperatura no gás.

A temperatura no gás é calculada como o valor médio das oscilações de  $\theta_g[x]$ , dentro da espessura  $2\pi\mu_g$ . Assim,

$$\begin{aligned} \theta_{\text{Médio}} &= \frac{1}{-2\pi\mu_g} \int_0^{-2\pi\mu_g} \theta_g[x] dx \\ &= \frac{1}{-2\pi\mu_g} \int_0^{-2\pi\mu_g} e^{(1+i)\frac{x}{\mu_g}} e^{i\omega t} dx \\ &= \frac{\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{4}\right) e^{-2\pi+it\omega} (-1 + e^{2\pi})}{\pi} \end{aligned}$$

Ao assumir que  $e^{-2\pi} \ll 1$ , tem-se:

$$\frac{\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{4}\right) e^{-2\pi} (-1 + e^{2\pi})}{\pi} e^{it\omega} = \frac{(1-i)}{4\pi} e^{it\omega} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{it\omega}$$

Se  $z = a + ib$ ,  $z = |z|e^{i\phi}$  com  $\phi = \arctan(b/a)$ , a temperatura média no gás é:

$$\theta_{\text{Médio}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \theta[0] e^{-i\frac{\pi}{4}}$$

## Determinação do sinal Fotoacústico

A partir do valor médio  $\theta_{\text{Médio}}$ , determina-se a expansão da camada fronteira de gás, ao considerar o que gás é ideal e a expansão é adiabática. Então,

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

A variação de pressão na célula é:

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

$$\partial P = -\frac{1}{V^\gamma} \gamma PV^{\gamma-1} \partial V$$

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

O módulo da variação de pressão é:

$$\partial P = \frac{\gamma P}{V} \partial V \quad \frac{\partial V}{V} = \frac{\partial x}{l_g} (\text{paraogásideal})$$

Assim,

$$\partial P[t] = \frac{\gamma P}{l_g} \partial x[t] \quad \text{com} \quad \partial x[t] = 2\pi\mu_g \frac{\theta_{\text{Médio}}}{T_0}$$

$$\partial P[t] = \frac{\gamma P}{l_g} \left( 2\pi\mu_g \frac{\theta_{\text{Médio}}}{T_0} \right)$$

e finalmente obtêm-se, com

$$\theta_{\text{Médio}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} \theta[0] e^{-i\pi/4}$$

$$\partial P[t] = \frac{\gamma P \theta[0]}{l_g a_g \sqrt{2} T_0} e^{i(\omega t - \pi/4)}$$

O sinal fotoacústico é a parte não temporal da pressão

$$S_F = \frac{\gamma P}{l_g a_g \sqrt{2} T_0} \theta[0] e^{-i\pi/4}$$

Ao substituir  $\theta_s[0]$ , obtêm-se:

$$S_F = \frac{-\gamma P I_0 \beta e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{2} l_g a_g T_0 k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s}}$$

## Caso limite - (1)

Amostra opticamente transparente:  $l_\beta > l_s$

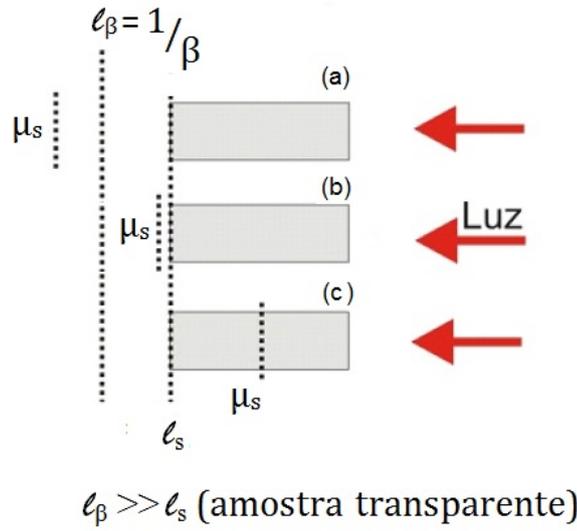


Figura 27: Amostra opticamente transparente. Ilustração dos casos: (a) amostra e termicamente fina ( $\mu_s \gg \ell_s$ ); ( $\mu_s > \ell_\beta$ ); (b) amostra termicamente fina  $\mu_s > \ell_s$ ; ( $\mu_s < \ell_\beta$ ); e (c) amostra termicamente grossa  $\mu_s < \ell_s$ ; ( $\mu_s > \ell_\beta$ ).

**(a) Termicamente Fina:**  $\mu_s \gg \ell_s$ ;  $\mu_s > \ell_\beta$

$$S_F = \frac{-\gamma P I_0 \beta e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{2} l_g a_g T_0 k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s}}$$

Ao definir o sinal fotoacústico inicial e as seguintes aproximações:

$$S_0 = \frac{\gamma P I_0 e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{2} l_g T_0}$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots$$

$$e^{\pm \sigma_s l_s} = e^{(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 1 \quad (\mu_s \gg \ell_s)$$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) > 1 \implies (\mu_s > l_\beta) \beta > a_s$$

e ao usar:

$$g < b, (k_g a_g < k_b a_b) \text{ e } b \sim 1, (k_b a_b \sim k_s a_s)$$

Chega-se,

$$S_F = \frac{-\beta S_0}{a_g k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s}}$$

$$S_F = \frac{-\beta S_0}{a_g k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left( \frac{(r-1)(b+1) - (r+1)(b-1)}{(g+1)(b+1) - (g-1)(b-1)} + \frac{2(b-r)(1-\beta l_s)}{(g+1)(b+1) - (g-1)(b-1)} \right)$$

$$S_F = \frac{-\beta S_0}{a_g k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left( -\frac{b-r}{b+g} + \frac{(b-r)}{b+g} (1-\beta l_s) \right) = \frac{-\beta S_0}{a_g k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \left( -\beta l_s \frac{b-r}{b+g} \right)$$

Ao reagrupar os termos, fica:

$$S_F = -\frac{S_0 l_s}{a_g k_s} \frac{\beta^2}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left( \frac{b-r}{b+g} \right)$$

$$= -\frac{S_0 l_s}{a_g k_s} (b-r) \frac{1}{\left(1 - \frac{\sigma_s^2}{\beta^2}\right)} \frac{\frac{1}{b}}{\frac{1}{b} + \frac{g}{b}}$$

$$= -\frac{S_0 l_s}{a_g k_s} (b-r) \frac{1}{\left(1 - \frac{\sigma_s^2}{\beta^2}\right)} \frac{1}{1+g}$$

Como

$$b-r = 1-r = 1 - (1-i) \frac{\beta}{2a_s} = -\frac{1}{2a_s} (\beta - 2a_s - i\beta)$$

e

$$\frac{1}{\left(1 - \frac{\sigma_s^2}{\beta^2}\right)} \simeq 1 + \frac{\sigma_s^2}{\beta^2} \simeq 1, \quad \frac{1}{1+g} \simeq 1 \text{ e } k_b a_b \sim k_s a_s$$

$$S_F = \frac{S_0 l_s}{2a_g k_b a_b} (\beta - 2a_s - i\beta) = \frac{(1-i)\beta l_s \mu_b}{2a_g k_b} S_0$$

Pois

$$(\beta - 2a_s - i\beta) = \frac{1}{l_\beta} - \frac{2}{\mu_s} - \frac{i}{l_\beta} \simeq \frac{1}{l_\beta} - \frac{i}{l_\beta}, \text{ pois } \mu_s > l_\beta$$

A equação para o  $S_F$  é simplificada em

$$S_F = \frac{(1-i)}{2} S_0 \frac{\beta l_s}{k_b} \frac{1}{a_b a_g}, \text{ com } a = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$$

$$S_F = (1-i) S_0 \frac{\beta l_s}{k_b} \sqrt{D_b D_g} \frac{1}{\omega}$$

Ou seja, o sinal fotoacústico tem dependência:

$$S_F \simeq \omega^{-1}$$

**(b) Termicamente Fina:**  $\mu_s > l_s; \mu_s < l_\beta$

Com a aproximação  $e^{\pm\sigma_s l_s} = e^{(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 1 \pm \sigma_s l_s$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) < 1 \implies \beta < a_s$$

$$S_F = (1-i) S_0 \frac{\beta l_s}{k_b} \sqrt{D_b D_g} \frac{1}{\omega}$$

Ou seja, o sinal depende das propriedades do suporte e varia com  $S_F \simeq \omega^{-1}$

**(c) Termicamente Grosso:**  $\mu_s < l_s; \mu_s \ll l_\beta$

Com a aproximação  $e^{-\sigma_s l_s} = e^{-(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 0$ .

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) \ll 1 \implies \beta \ll a_s$$

$$S_F = -\frac{i}{2} S_0 \frac{\beta}{k_s} \sqrt{\frac{2D_s}{\omega}} \sqrt{\frac{2D_s}{\omega}} \sqrt{\frac{2D_g}{\omega}}$$

Ou seja, o sinal não mais depende das propriedades do suporte e sim das propriedades térmicas da amostra como:

$$S_F = -\sqrt{2}i S_0 \left( \frac{\beta}{k_s} D_s \sqrt{D_g} \right) \frac{1}{\omega^{3/2}}$$

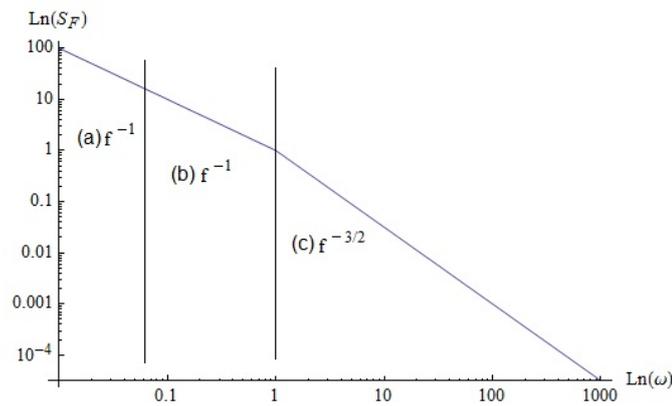


Figura 28: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma amostra transparente para os três casos possíveis (a); (b) e (c).

## Caso limite - (2)

**Amostra opticamente opaca:**  $l_\beta \ll l_s$

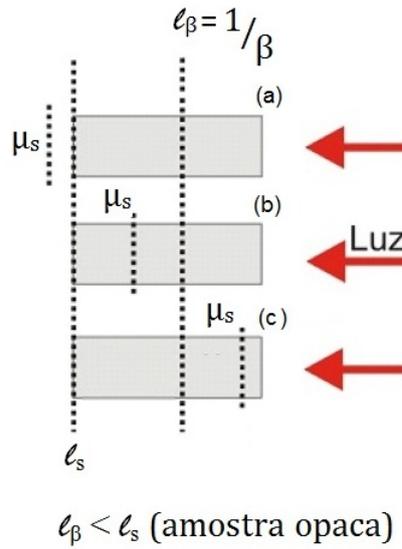


Figura 29: Amostra opticamente transparente. Ilustração dos casos: (a) amostra e termicamente fina ( $\mu_s \gg l_s$ ); ( $\mu_s \gg l_\beta$ ); (b) amostra termicamente grossa ( $\mu_s < l_s$ ); ( $\mu_s > l_\beta$ ); e (c) amostra termicamente grossa ( $\mu_s \ll l_s$ ); ( $\mu_s < l_\beta$ ).

### (a) Termicamente Fina: $\mu_s \gg l_s$ ; $\mu_s \gg l_\beta$

Considerar que:

$$e^{-\beta l_s} = e^{-\frac{1}{l_\beta} l_s} \simeq 0$$

$$e^{\pm \sigma_s l_s} = e^{(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 1$$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) \gg 1 \implies \beta \gg a_s$$

Ao usar:

$$g < b, (k_g a_g < k_b a_b) \text{ e } b \sim 1, (k_b a_b \sim k_s a_s)$$

e definir:

$$S_0 = \frac{\gamma P I_0 \beta e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{2} l_g T_0}$$

A equação para o  $S_F$  é simplificada como:

$$S_F = (1 - i)S_0 \frac{1}{k_b} \sqrt{D_b D_g} \frac{1}{\omega}$$

Ou seja, o sinal não depende de  $\beta$  (opacidade fotoacústica e óptica), e depende das propriedades do suporte com dependência  $S_F \simeq \omega^{-1}$ .

**(b) Termicamente Grosso:  $\mu_s < l_s; \mu_s > l_\beta$**

Com a aproximação  $e^{\pm\sigma_s l_s} = e^{(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 0$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) > 1 \implies \beta > a_s$$

$$S_F = \frac{(1-i)}{2} S_0 \frac{1}{k_s} \sqrt{\frac{2D_g}{\omega}} \sqrt{\frac{2D_s}{\omega}}$$

Ou seja, o sinal independe de  $\beta$  e tem dependência com os parâmetros da amostra e varia com

$$S_F = (1 - i)S_0 \frac{1}{k_s} \sqrt{D_s D_g} \frac{1}{\omega}$$

**(c) Termicamente Grosso:  $\mu_s \ll l_s; \mu_s < l_\beta$**

Com a aproximação  $e^{-\sigma_s l_s} = e^{-(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 0$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) < 1 \implies \beta < a_s$$

$$S_F = -\frac{i}{2} S_0 \frac{\beta}{k_s} \sqrt{\frac{2D_s}{\omega}} \sqrt{\frac{2D_s}{\omega}} \sqrt{\frac{2D_g}{\omega}}$$

$$S_F = \frac{-Y\beta}{a_g k_s (\sigma_s^2 - \beta^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)0 + 2(b-r)0}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)0}$$

Ao simplificar, é possível observar que o sinal não mais depende das propriedades do suporte e sim das propriedades térmicas da amostra:

$$S_F = -\sqrt{2}iS_0 \left( \frac{\beta}{k_s} D_s \sqrt{D_g} \right) \frac{1}{\omega^{3/2}}$$

## Determinação da Expressão da Fase no Modelo de Difusão Térmica para Cálculos dos tempos de relaxação

A fase do sinal fotoacústico pode proporcionar informações sobre os tempos de relaxação associado aos processos de desexcitação não radiativo. Em um sistema simples de dois níveis de energia, o tempo de vida do estado excitado é  $\tau^{-l} = \tau_r^{-l} + \tau_{nr}^{-l}$  sendo  $\tau_r^{-l}$  e  $\tau_{nr}^{-l}$  os tempos de decaimento radiativo e não-radiativo respectivamente. No caso da radiação modulada é possível calcular  $\tau^{-l}$  através da medida da intensidade ou fase do sinal fotoacústico.

A Fonte de luz é:  $I = \frac{1}{2}I_o(1 + \cos \omega t)$ ,

A intensidade de luz absorvida é dada a Lei de Beer:  $I_a[x, t] = I[x, t]e^{-\beta x}$

Densidade de calor gerado no elemento de volume é:  $W[x, t] = \frac{d}{dx}I_a[x, t]$ .

Ao assumir que o sistema seja constituído por dois níveis de energia. Haverá uma fina camada de absorção a uma profundidade  $x$  no qual a densidade de energia absorvida (segundo a Lei de Beer) é dado por:

$$W[x, t] = -\frac{1}{2}\eta\beta I_o e^{-\beta x} e^{i\omega t}$$

A inclusão do fator  $\eta$  diz respeito a taxa de radiação absorvida para um particular comprimento de onda que será convertido em calor durante o processo de desexcitação não-radiativa, isto é,  $\eta$  é a eficiência quântica não-radiativa.

A forma mais geral da equação de difusão para o caso unidimensional com termo de fonte é:

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = -\frac{W[x, t]}{k_s}$$

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = \frac{1}{2k_s} \eta \beta I_o e^{-\beta x} e^{i\omega t}$$

$W[x, t]$  representa a fração de energia absorvida pelo estado excitado, logo a taxa de variação de energia  $E[x, t]$  poderá ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dE[x, t]}{dt} = W[x, t] - \frac{E[x, t]}{\tau}$$

Cuja solução será:

$$E[x, t] = A[x] \tau \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega \tau} \right)$$

O processo de decaimento não-radiativo está relacionado com a fonte de calor  $F[x, t]$  em consequência do processo de transferência de energia, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$F[x, t] = \frac{\eta}{\tau} E[x, t]$$

$$F[x, t] = \frac{1}{2} \eta I_o \beta e^{-\beta x} \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega t} \right)$$

Essa fonte de calor é responsável pelas flutuações periódicas de temperatura na amostra a qual é transferida para o gás no interior da célula segundo a equação de condução de calor. Usando uma simplificação na equação usada por Rosencwaig e Gersho a qual assume que a pressão no gás seja uniforme. Essa simplificação nos possibilita obter uma expressão analítica que descreve a pressão no interior da célula fotoacústica. A equação da condução de calor para a amostra sólida será:

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = -\frac{F[x, t]}{k_s} \quad (14)$$

E para as demais regiões da amostra:

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = 0$$

A parte não temporal da pressão é dada por:

$$\delta P_{\text{th}} = \frac{\gamma P_o}{l_g \sigma_g T_o} T_s[0]$$

A temperatura na amostra é:

$$T_s[x] = e^{-\sigma_s x} A + e^{\sigma_s x} B + H e^{-x\beta}$$

Na Superfície da amostra a temperatura é:

$$T[0] = A + B + H$$

$$T[0] = -\frac{H \left( (r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta} \right)}{\left( (g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} \right)}$$

$$-\frac{H \left( 2e^{-\beta l_s} (b-r) + (1+b)e^{l_s \sigma_s} (-1+r) - (-1+b)e^{-l_s \sigma_s} (1+r) \right)}{-(-1+b)e^{-l_s \sigma_s} (-1+g) + (1+b)e^{l_s \sigma_s} (1+g)}$$

É possível obter a solução da equação (14) em função do tempo e frequência de modulação, usando as transformadas de Fourier ou Laplace, onde o sinal fotoacústico é dado pela seguinte expressão

$$S_F[t, \omega] = \frac{-\gamma \text{PoI} \omega \beta}{2l_g T_o k_s} \text{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2}(1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \\ \times \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s}}$$

Para amostras transparentes  $l_s \beta < 1$  usar a expansão

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots (\text{para } x \ll 1) \implies e^{-\beta l_s} = e^{-\frac{l_s}{l_\beta}} \simeq (1 - \beta l_s)$$

Para o caso termicamente grosso

$$S_F = S_0 \text{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2}(1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} + 2(b-r)(1 - \beta l_s)}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s}};$$

$$S_F = S_0 \text{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2}(1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1) + 2(b-r)(1 - \beta l_s) e^{-l_s \sigma_s}}{(g+1)(b+1)};$$

$$S_F = S_0 \text{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2}(1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1)}{(g+1)(b+1)};$$

$$\text{Com } S_0 = \frac{-\gamma \text{PoI} \omega \beta}{2l_g T_o k_s}.$$

Além disso,  $r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) \ll 1 \implies \beta \ll a_s$ . Na Superfície da amostra a temperatura é:

$$T[0] = A + B + H$$

$$T[0] = - \frac{H \left( (r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta} \right)}{\left( (g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} \right)} \\ - \frac{H \left( 2e^{-\beta l_s}(b-r) + (1+b)e^{l_s \sigma_s}(-1+r) - (-1+b)e^{-l_s \sigma_s}(1+r) \right)}{-(-1+b)e^{-l_s \sigma_s}(-1+g) + (1+b)e^{l_s \sigma_s}(1+g)}$$

É possível obter a solução da equação (14) em função do tempo e frequência de modulação, usando as transformadas de Fourier ou Laplace, onde o sinal fotoacústico é dado pela seguinte expressão

$$S_F[t, \omega] = \frac{-\gamma \text{PoI} \omega \beta}{2l_g T_o k_s} \text{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2}(1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \\ \times \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s} + 2(b-r)e^{-l_s \beta}}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s \sigma_s}}$$

Para amostras transparentes  $l_s\beta < 1$  usar a expansão  $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots$  (para  $x \ll 1$ )  $\implies e^{-\beta l_s} = e^{-\frac{l_s}{l_\beta}} \simeq (1 - \beta l_s)$

Para o caso termicamente grosso

$$e^{-\sigma_s l_s} = e^{-(1+i)\frac{1}{\mu_s} l_s} \simeq 0$$

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2} (1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s \sigma_s} + 2(b-r)(1 - \beta l_s)}{(g+1)(b+1)e^{l_s \sigma_s}};$$

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2} (1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1) + 2(b-r)(1 - \beta l_s) e^{-l_s \sigma_s}}{(g+1)(b+1)};$$

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2} (1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right) \frac{(r-1)(b+1)}{(g+1)(b+1)};$$

Com  $S_0 = \frac{-\gamma P_0 l_0 \eta \beta}{2l_g T_0 k_s}$

Além disso,  $r = \frac{\beta}{\sigma_s} = \frac{1}{1+i} \left( \frac{\mu_s}{l_\beta} \right) \ll 1 \implies \beta \ll a_s$ ;

Com

$$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} e g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$$

$$k_b \sigma_b \cong k_s \sigma_s \quad \therefore b \cong$$

$$k_g \sigma_g < k_b \sigma_b \quad \therefore g < b, \frac{1}{(g+1)} \cong$$

Então

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{-e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2} (1 + i\omega t) (\sigma_s^2 - \beta^2)} \right)$$

Ao definir o tempo de difusão térmica como:

$$\tau_\beta = \frac{l_\beta}{\alpha_s} = \frac{1}{\alpha_s} \implies \beta = \left( \frac{1}{\alpha_s \tau_\beta} \right)^{1/2}.$$

E como  $\sigma_s^2 = \frac{\omega}{2\alpha_s}$ ;

Assim

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{a_g \sqrt{2} (1 + i\omega t) \left( \left( \frac{1}{\alpha_s \tau_\beta} \right) - \left( \frac{i\omega}{2\alpha_s} \right) \right)} \right)$$

$$S_F = S_0 \operatorname{Re} \left( \frac{e^{i(\omega t - \pi/4)}}{\left( \frac{a_g \sqrt{2}}{\alpha_s} \right) (1 + i\omega t) \left( \left( \frac{1}{\tau_\beta} \right) - \left( \frac{i\omega}{2} \right) \right)} \right)$$

Do ponto de vista do cálculo dos tempos de relaxação térmica, isto é, do deslocamento de fase do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação da luz incidente,

é obtida ao analisar as partes real e imaginária da equação acima, de acordo com RG, e definir:

$$S_F \equiv \operatorname{Re} \{ \mathcal{Z} e^{i(\omega t - \pi/4)} \}$$

$$S_F \equiv \operatorname{Re} \{ p e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4} - \theta)} \}$$

Sendo que

$$\mathcal{Z} = x + iy = p e^{i\theta}$$

com  $p = \sqrt{x^2 + y^2}$  e  $\theta = \operatorname{ArcTan} \left( \frac{x}{y} \right)$ .

Em que o deslocamento de fase em relação a modulação a luz incidente é dado por:

$$\Phi = \frac{\pi}{4} + \theta$$

Ao identificar os termos:

$$Z_1 = (1 + i\omega\tau);$$

$$Z_2 = \left( \frac{1}{\tau_\beta} \right) - \left( \frac{i\omega}{2} \right);$$

$$\theta_1 = \operatorname{ArcTan} \left[ \frac{1}{\omega\tau} \right];$$

$$\theta_2 = \operatorname{ArcTan} \left[ \frac{\frac{1}{\tau_\beta}}{-\frac{\omega}{2}} \right]$$

Portanto, a fase é a equação 2.13 :

$$\Phi_{TD} = -\phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan \left[ \frac{1}{\left( \frac{2}{\omega\tau_\beta} \right)^{1/2} + 1} \right]$$

A figura 2.3 simula a equação 2.13 para diversos valores de  $\tau_\beta$  e um tempo de relaxação não radiativo  $\tau$ .

# Apêndice B - Modelo RG para a Expansão Térmica

No mecanismo de Expansão Térmica há absorção de luz, geração de calor através da transferência de energia durante o processo de desexcitação e a conseqüente expansão térmica da amostra. A expressão para a fase do sinal fotoacústico é obtida ao considerar a média espacial de temperatura na amostra, que é média da solução da equação de difusão de calor para a mostra [51].

Equação de difusão de calor em uma dimensão:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F[x, t]}{k}, \text{ com } F[x, t] = \frac{d\phi}{dx} = \frac{dI}{dx} m^2$$

Para facilitar, é usado a mesma geometria.

Temos:

$$\frac{\partial^2 T_s[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s[x, t]}{\partial t} = -\frac{F[x, t]}{k_s} \text{ Amostra } \leq x \leq l_s$$

$$\frac{\partial^2 T_g[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g[x, t]}{\partial t} = 0 \text{ Gás } -l_g \leq x \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 T_b[x, t]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b[x, t]}{\partial t} = 0 \text{ Suporte } l_s \leq x \leq l_s + l_b$$

O termo de fonte  $F[x]$

Considere o caso em que o sinal PA é gerado na amostra irradiada por luz monocromática de intensidade:

$$I = I_0 e^{i\omega t}$$

A amostra é descrita por um estado eletrônico de dois níveis que tem um tempo de vida não-radiativa de estado-excitado  $\tau$  e que retorna para seu estado fundamental com

eficiência não-radiativa  $\eta$ . O estado eletrônico tem coeficiente de absorção óptico  $\beta(\lambda)$  numa distância  $x$  da superfície da amostra, a densidade de energia absorvida é dada por:

$$W[x, t] = \beta I_o e^{-\beta x} e^{i\omega t}$$

Essa energia é absorvida pelo estado fundamental, então a taxa de variação de energia do estado excitado  $E[x, t]$  pode ser escrito como:

$$\frac{d}{dt} E[x, t] = W[x, t] - \frac{E[x, t]}{\tau}$$

O sinal fotoacústico é o resultado do decaimento do estado excitado para o estado fundamental. A fonte de calor  $F[x, t]$  correspondente ao processo de decaimento é:

$$F[x, t] = \frac{\tau}{\eta} E[x, t] = \eta \beta I_o \frac{e^{-\beta x} e^{i\omega t}}{(1 + i\omega\tau)}$$

A equação acima é a distribuição de calor na amostra que determina a flutuação periódica de pressão na câmara de gás da célula fotoacústica. O termo  $(1 + i\omega\tau)$  é o atraso na resposta do sistema relacionado ao tempo de relaxação não-radiativo da amostra  $\tau$ .

Solução o Geral

A temperatura em cada ponto da amostra é dada por:

$$T[x, t] = \Re[\theta_i[x, t] + \phi_o]$$

$\Re[\theta[x, t]] \longrightarrow$  Descreve a parte real da temperatura;

$\phi_o \longrightarrow$  Representa a temperatura ambiente.

Assim

$$\frac{\partial^2 \theta_s[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta_s[x] = -\frac{F[x]}{k_s} \quad \text{Amostra} \quad (0 \leq x \leq l_s)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_g[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha_g} \theta_g[x] = 0 \quad \text{Gás} \quad (-l_g \leq x \leq 0)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_b[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha_b} \theta_b[x] = 0 \quad \text{Suporte} \quad (l_s \leq x \leq l_s + l_b)$$

As condições de contorno e continuidade

No mecanismo de expansão térmica da amostra para geração do sinal fotoacústico não há passagem de calor para o gás. Por isso só interessa a solução da equação diferencial na amostra e no suporte, logo:

Na interface amostra-gás:

$$\begin{aligned}\theta_s[0] &= \theta_g[0]; \\ k_s \frac{d\theta_s[0]}{dx} &= 0\end{aligned}$$

interface amostra-suporte há continuidade da temperatura e do fluxo de calor:

$$\theta_s[l_s] = \theta_b[l_s];$$

$$k_s \frac{d\theta_s[l_s]}{dx} = k_b \frac{d\theta_b[l_s]}{dx}$$

## Solução das equações diferenciais

### (a) Amostra

$$\frac{\partial^2 \theta_s[x]}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta_s[x] = \frac{\eta\beta I_o}{k_s} \left( \frac{e^{-\beta x} i\omega\tau}{e} + 1 + i\omega\tau \right) \text{ Amostra } (0 \leq x \leq l_s)$$

A solução é:

$$\theta_s[x] = e^{-(1+i)\frac{\sqrt{\omega}}{\sqrt{2\alpha_s}}x} A + e^{(1+i)\frac{\sqrt{\omega}}{\sqrt{2\alpha_s}}x} B + \frac{I_o\beta\alpha_s}{(-i + \tau\omega)k_s(\omega + i\beta^2\alpha_s)} e^{-x\beta}$$

É definido aqui:

$\sigma_i = (1+i)a_i \Rightarrow$  Coeficiente complexo de difusão térmica;

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}} \Rightarrow$  Coeficiente de difusão térmica;

$\mu = \frac{1}{a_i} \Rightarrow$  Comprimento de difusão térmica;

$i \Rightarrow$  Gás (g), Suporte (b) e Amostra(s).

$$\sigma_i^2 = \frac{i\omega}{\alpha_i}$$

Portanto:

$$\theta_s[x] = Ae^{-\sigma_s x} + Be^{\sigma_s x} + He^{-x\beta}$$

com

$$H = \frac{I_o\beta\alpha_s}{(-i + \tau\omega)k_s(\omega + i\beta^2\alpha_s)} = \frac{I_o\beta\alpha_s}{(-i\omega k_s + \tau\omega^2 k_s + \beta^2 k_s \alpha_s + i\beta^2 \tau\omega k_s \alpha_s)}$$

$$H = \frac{I_0\beta}{k_s \left( \beta^2 - \frac{i\omega}{\alpha_s} \right) (1 + i\omega\tau)} = \frac{I_0\beta}{k_s (\beta^2 - \sigma_s^2) (1 + i\omega\tau)}$$

De acordo com a condição de contorno da interface amostra-gás:

$$\begin{aligned} k_s \frac{d\theta_s[0]}{dx} &= 0 \\ \frac{d}{dx} [Ae^{-\sigma_s x} + Be^{\sigma_s x} + He^{-x\beta}]_{x=0} &= 0 \\ (A - B)\sigma_s + H\beta &= 0 \end{aligned}$$

Logo

$$(A - B) = \frac{-H\beta}{\sigma_s} \quad (15)$$

## (b) Suporte

No suporte a solução é dada por:

$$\theta_b[x] = We^{\sigma_b x};$$

De acordo com as condições de contorno da interface amostra-suporte:

$$\theta_s[l_s] = \theta_b[l_s] \implies Ae^{-l_s\sigma_s} + Be^{\sigma_s l_s} + He^{-l_s\beta} = We^{\sigma_b l_s}$$

$$\frac{d\theta_s[l_s]}{dx} = \frac{d\theta_b[l_s]}{dx}$$

$$\theta_s[x] = Ae^{-x\sigma_s} + Be^{x\sigma_s} + He^{-x\beta};$$

$$\theta_b[x] = We^{\sigma_b x};$$

$$\theta'_s[l_s]$$

$$-e^{-\beta l_s} H\beta - Ae^{-l_s\sigma_s} \sigma_s + Be^{l_s\sigma_s} \sigma_s$$

$$\theta'_b[l_s]$$

$$e^{l_s\sigma_b} W\sigma_b$$

$$\frac{\sigma_s (Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s}) - H\beta e^{-\beta l_s}}{\sigma_s} = \frac{W\sigma_b e^{l_s\sigma_b}}{\sigma_s}$$

Fazendo:  $\frac{\beta}{\sigma_s} = r$  e  $\frac{k_b\sigma_b}{k_s\sigma_s} = b$

$$Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s} = bWe^{l_s\sigma_b}; \quad W = \frac{Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s}}{be^{l_s\sigma_b}}$$

$$\begin{aligned}
\therefore Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s} &= b \left( \frac{Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s}}{e^{l_s\sigma_b}} \right) e^{l_s\sigma_b} \\
Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s} - b(Be^{l_s\sigma_s} - Ae^{-l_s\sigma_s} - rHe^{-\beta l_s}) &= 0 \\
(1-b)Be^{l_s\sigma_s} - (1+b)Ae^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s}
\end{aligned} \tag{16}$$

Da equação (15) temos que:  $A = (B - rH)$

$$\begin{aligned}
(1-b)Be^{l_s\sigma_s} - (1+b)(B-rH)e^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s} \\
(1-b)Be^{l_s\sigma_s} - (1+b)Be^{-l_s\sigma_s} + (1+b)rHe^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s} \\
B[(1-b)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)e^{-l_s\sigma_s}] &= (r+b)He^{-\beta l_s} - (1+b)rHe^{-l_s\sigma_s} \\
B &= \frac{(r+b)He^{-\beta l_s} - (1+b)rHe^{-l_s\sigma_s}}{[(1-b)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)e^{-l_s\sigma_s}]}
\end{aligned}$$

Da equação (01) também temos que:  $B = (A + rH)$

$$\begin{aligned}
(1-b)(A+rH)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)Ae^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s} \\
(1-b)(A+rH)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)Ae^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s} \\
(1-b)Ae^{l_s\sigma_s} + (1-b)rHe^{l_s\sigma_s} - (1+b)Ae^{-l_s\sigma_s} &= (r+b)He^{-\beta l_s} \\
A[(1-b)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)e^{-l_s\sigma_s}] &= (r+b)He^{-\beta l_s} - (1-b)rHe^{l_s\sigma_s} \\
A &= \frac{(r+b)He^{-\beta l_s} - (1-b)rHe^{l_s\sigma_s}}{[(1-b)e^{l_s\sigma_s} - (1+b)e^{-l_s\sigma_s}]}
\end{aligned}$$

Conhecidas as constantes A e B , é possível agora obter a média da temperatura na amostra:

$$\begin{aligned}
\Delta T_s &= \frac{1}{l_s} \int_0^{l_s} \theta_s[x] dx \\
\Delta T_s &= \frac{1}{l_s} \left\{ \left[ -\frac{A}{\sigma_s} e^{-\sigma_s l_s} + \frac{B}{\sigma_s} e^{\sigma_s l_s} - \frac{H}{\beta} e^{-l_s \beta} \right] - \left[ -\frac{A}{\sigma_s} + \frac{B}{\sigma_s} - \frac{H}{\beta} \right] \right\} \\
\Delta T_s &= \frac{1}{l_s} \left[ \frac{A}{\sigma_s} (1 - e^{-\sigma_s l_s}) - \frac{B}{\sigma_s} (1 - e^{\sigma_s l_s}) + \frac{H}{\beta} (1 - e^{-l_s \beta}) \right]
\end{aligned}$$

Como  $\frac{\beta}{\sigma_s} \Rightarrow \sigma_s = \frac{\beta}{r}$

$$\Delta T_s = \frac{1}{\beta l_s} [Ar(1 - e^{-\sigma_s l_s}) - Br(1 - e^{\sigma_s l_s}) + H(1 - e^{-l_s \beta})]$$

$$\Delta T_s[x] = Ae^{-\sigma_s x} + Be^{\sigma_s x} + He^{-x\beta}$$

$$Ae^{-x\sigma_s} + Be^{x\sigma_s} + e^{-x\beta} H$$

$$\begin{aligned}
\Delta T_s &= \frac{1}{l_s} \int_0^{l_s} \theta_s[x] dx \\
&= \frac{\frac{H - e^{-\beta l_s} H}{\beta} + \frac{A - Ae^{-l_s \sigma_s} + B(-1 + e^{l_s \sigma_s})}{\sigma_s}}{l_s} \\
&\quad \sigma_s = \left( \frac{\beta}{r} \right) \\
\Delta T_s &= \frac{\frac{H - He^{-\beta l_s}}{\beta} + \frac{A - Ae^{-l_s \sigma_s} + B(-1 + e^{l_s \sigma_s})}{\left(\frac{\beta}{r}\right)}}{l_s}; \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s}) + \frac{Ar - A r e^{-l_s \sigma_s} + Br (-1 + e^{l_s \sigma_s})}{\beta l_s}; \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s}) + \frac{Ar (1 - e^{-l_s \sigma_s}) + Br (-1 + e^{l_s \sigma_s})}{\beta l_s}; \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s}) + \frac{1}{\beta l_s} r \left( \frac{(r + b) H e^{-\beta l_s} - (1 - b) r H e^{l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (1 - e^{-l_s \sigma_s}) \\
&\quad + r \left( \frac{(r + b) H e^{-\beta l_s} - (1 + b) r H e^{-l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (-1 + e^{l_s \sigma_s}); \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s}) \\
&\quad + \frac{1}{\beta l_s} \left( H r \left( \frac{(r + b) e^{-\beta l_s} - (1 - b) r e^{l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (1 - e^{-l_s \sigma_s}) \right. \\
&\quad \left. + H r \left( \frac{(r + b) e^{-\beta l_s} - (1 + b) r e^{-l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (-1 + e^{l_s \sigma_s}) \right); \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} \left( (1 - e^{-\beta l_s}) + r \left( \frac{(r + b) e^{-\beta l_s} - (1 - b) r e^{l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (1 - e^{-l_s \sigma_s}) \right. \\
&\quad \left. + r \left( \frac{(r + b) e^{-\beta l_s} - (1 + b) r e^{-l_s \sigma_s}}{(1 - b) e^{l_s \sigma_s} - (1 + b) e^{-l_s \sigma_s}} \right) (-1 + e^{l_s \sigma_s}) \right); \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s} \\
&\quad + \frac{r ((1 - b)r - (1 - b)e^{l_s \sigma_s} r + e^{-\beta l_s} (b + r) - e^{-\beta l_s - l_s \sigma_s} (b + r))}{-(1 + b)e^{-l_s \sigma_s} + (1 - b)e^{l_s \sigma_s}} + \\
&\quad \left. \frac{r (-(1 + b)r + (1 + b)e^{-l_s \sigma_s} r - e^{-\beta l_s} (b + r) + e^{-\beta l_s + l_s \sigma_s} (b + r))}{-(1 + b)e^{-l_s \sigma_s} + (1 - b)e^{l_s \sigma_s}} \right) \quad (17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= H \left( \frac{1 - e^{-\beta l_s} + \frac{r((1-b)r - (1-b)e^{l_s \sigma_s} r + e^{-\beta l_s} (b+r) - e^{-\beta l_s - l_s \sigma_s} (b+r))}{-(1+b)e^{-l_s \sigma_s} + (1-b)e^{l_s \sigma_s}}}{\beta l_s} \right. \\
&\quad \left. + \frac{r(-(1+b)r + (1+b)e^{-l_s \sigma_s} r - e^{-\beta l_s} (b+r) + e^{-\beta l_s + l_s \sigma_s} (b+r))}{-(1+b)e^{-l_s \sigma_s} + (1-b)e^{l_s \sigma_s}}}{\beta l_s} \right) \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} \left( (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 \left( \frac{(1-b)e^{l_s \sigma_s} - (1+b)e^{-l_s \sigma_s}}{(1-b)e^{l_s \sigma_s} - (1+b)e^{-l_s \sigma_s}} \right) \right. \\
&\quad \left. + r \left( \frac{e^{l_s \sigma_s} (r+b)e^{-\beta l_s} - (1+b)r - e^{-l_s \sigma_s} (r+b)e^{-\beta l_s} + (1-b)r}{(1-b)e^{l_s \sigma_s} - (1+b)e^{-l_s \sigma_s}} \right) \right) \\
\Delta T_s &= \frac{H}{\beta l_s} \left( (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 \right. \\
&\quad \left. + r \left( \frac{e^{l_s \sigma_s} (r+b)e^{-\beta l_s} - e^{-l_s \sigma_s} (r+b)e^{-\beta l_s} + (1-b)r - (1+b)r}{(1-b)e^{l_s \sigma_s} - (1+b)e^{-l_s \sigma_s}} \right) \right)
\end{aligned}$$

Depois de um pouco manipulação algébrica, chega-se a solução geral para média da temperatura na amostra:

$$\Delta T_s = \frac{H}{\beta l_s} \left( (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 + r \left( \frac{(r+b)e^{-\beta l_s} (e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}) - 2br}{(1-b)e^{l_s \sigma_s} - (1+b)e^{-l_s \sigma_s}} \right) \right);$$

A expansão térmica é dada por  $\Delta x = l \alpha_t \Delta T$ ; onde  $\alpha_t$  é o coeficiente de dilatação linear,  $l$  é a espessura e  $\Delta T$  a variação das temperaturas.

O sinal fotoacústico é proporcional à temperatura  $\Delta T$  e é produzido pela variação  $\Delta x$  da espessura da amostra.

As soluções particulares dependem das características de cada amostra. Para o nosso caso, a amostra é termicamente grossa ( $l_s \sigma_s \gg 1$ ).

Com isso os termos  $e^{-l_s \sigma_s} \rightarrow 0$ .

$$\Delta T_s = \frac{H}{\beta l_s} \left( (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 + r \left( \frac{(r+b)e^{-\beta l_s} e^{l_s \sigma_s} - 2br}{(1-b)e^{l_s \sigma_s}} \right) \right);$$

Além disso,  $r \ll 1 \Rightarrow \beta \gg \sigma_s \therefore br = \sigma_b \left( \frac{\beta}{\sigma_s^2} \right) \rightarrow 0$ ;

$$\Delta T_s = \frac{H}{\beta l_s} \left( 1 - e^{-\beta l_s} - r^2 + r \left( \frac{(r+b)e^{-\beta l_s}}{(1-b)} \right) \right);$$

$$\Delta T_s = \frac{H}{\beta l_s} \left( 1 - e^{-\beta l_s} - r^2 + \frac{r^2 e^{-\beta l_s}}{(1-b)} + \frac{rb e^{-\beta l_s}}{(1-b)} \right);$$

$$\Delta T_s = \frac{H}{\beta l_s} \left( 1 - e^{-\beta l_s} - r^2 \left( 1 - \frac{e^{-\beta l_s}}{(1-b)} \right) + \frac{r b e^{-\beta l_s}}{(1-b)} \right);$$

O suporte é de alumínio então, em geral,  $\alpha_b \gg \alpha_s \Rightarrow b \gg 1$

$$\Delta T_s \cong \frac{H}{\beta l_s} (1 - e^{-\beta l_s} - r^2 + r e^{-\beta l_s});$$

$$\Delta T_s \cong \frac{H}{\beta l_s} (1 - r^2 + (r-1)e^{-\beta l_s});$$

$$\Delta T_s \cong \frac{H(1-r)}{\beta l_s} (1 + r - e^{-\beta l_s});$$

Ao supor uma amostra transparente  $\beta l_s \ll 1$ , é possível usar:  $e^{-x} = (1-x)$  p/  $x \ll 1$ , então:

$$\Delta T_s \cong \frac{H(1-r)}{\beta l_s} (1 + r - 1 + \beta l_s);$$

$$\Delta T_s \cong \frac{H(1-r)}{\beta l_s} (r + \beta l_s);$$

Ao substituíro o valor de  $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$  e como a amostra é termicamente grossa ( $l_s \sigma_s \gg 1$ )

$$\Delta T_s \cong \frac{H}{\beta l_s} \left( 1 - \frac{\beta}{\sigma_s} \right) \left( \frac{\beta}{\sigma_s} + \beta l_s \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{\sigma_s - \beta}{\sigma_s} \right) H \left( \frac{1}{l_s \sigma_s} + 1 \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{\sigma_s - \beta}{\sigma_s} \right) \left( \frac{I_0 \beta}{k_s (\beta^2 - \sigma_s^2) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{\sigma_s - \beta}{\sigma_s} \right) \left( \frac{I_0 \beta}{k_s (\beta + \sigma_s) (\beta - \sigma_s) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s (\beta + \sigma_s) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s (\beta + \sigma_s) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta}{k_s \sigma_s^2 \left( \frac{\beta}{\sigma_s} + 1 \right) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

Sabe-se que  $\sigma_i = (1+i)a_i$  podemos substituir

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta}{2i k_s a_s^2 \left( \frac{\beta}{\sigma_s} + 1 \right) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\text{Se } a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}} \implies a_i^2 = \frac{\omega}{2\alpha_i}$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta}{2ik_s \left(\frac{\omega}{2\alpha_s}\right) \left(\frac{\beta}{\sigma_s} + 1\right) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta \alpha_s \sigma_s}{i\omega k_s (\beta + \sigma_s) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

Como  $\sigma_i = (1 + i)a_i$ , a solução geral para uma amostra termicamente grossa é:

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta \alpha_s (a_s + ia_s)}{i\omega k_s (\beta + (a_s + ia_s)) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

$$\Delta T_s \cong \left( \frac{I_0 \beta \alpha_s (a_s + ia_s)}{i\omega k_s ((a_s + \beta) + ia_s) (1 + i\omega\tau)} \right);$$

A variação da pressão é dada por:

$$\delta P_{ac} = \frac{\gamma P_o}{l_g} l_s \alpha_T \Delta T_s.$$

## Determinação da Expressão da Fase no Modelo de Expansão Térmica

Ao partir da solução geral da Temperatura Média de uma amostra transparente e termicamente grossa, sabe-se que  $Z = x + iy$ , então, é possível identificar:

$$Z1 = (a_s + ia_s);$$

$$Z2 = i\omega k_s;$$

$$Z3 = (a_s + \beta) + ia_s;$$

$$Z4 = (1 + i\omega\tau);$$

$$\Delta T_s = \frac{\beta I_0 a_s Z1}{Z2 Z3 Z4} \frac{(1 - i) a_s I_0 \alpha_s \beta}{ks((1 + i) a_s + \beta) \omega (1 + i\tau\omega)}$$

É possível escrever  $Z$  da forma  $Z = r e^{i\theta}$  com  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  e  $\theta = \text{ArcTan}\left(\frac{y}{x}\right)$ . Então:

$$\theta1 = \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{a_s}\right] = \frac{\pi}{4}$$

$$\theta2 = \text{ArcTan}[\infty] = \frac{\pi}{2}$$

$$\theta3 = \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{a_s + \beta}\right] = \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{\beta + a_s}\right]$$

$$\theta4 = \text{ArcTan}\left[\frac{\omega\tau}{1}\right] = \text{ArcTan}[\tau\omega]$$

Como o sinal depende da fase vamos incluí-la:  $\Delta T = \frac{\beta I_0 \alpha_s Z1}{Z2 Z3 Z4} e^{-i\omega t}$  com  $\omega t = \phi$ . Assim, é possível obter o módulo da temperatura média na amostra  $|\Delta T|$  e a fase  $\phi$ . Tomando somente a parte exponencial de  $\Delta T$  temos:

$$\Delta T = e^{i\left(-\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2} - \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{a_s + \beta}\right] - \text{ArcTan}[\tau\omega]\right)}$$

$$e^{i\left(-\frac{\pi}{4} - \text{ArcTan}[\tau\omega] - \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{\beta + a_s}\right]\right)}$$

$$\phi = \frac{\theta1}{\theta2\theta3\theta4};$$

$$\phi = -\frac{\pi}{4} - \text{ArcTan}[\tau\omega] - \text{ArcTan}\left[\frac{a_s}{\beta + a_s}\right];$$

$$\phi = -\frac{\pi}{4} - \text{ArcTan}[\tau\omega] - \text{ArcTan}\left[\frac{1}{\left(\frac{\beta}{a_s}\right) + 1}\right];$$

Ao definir o tempo de difusão térmica como:

$$\tau_\beta = \frac{l_\beta}{\alpha_s} = \frac{1}{\beta\alpha_s} \implies \beta = \left(\frac{1}{\alpha_s\tau_\beta}\right)^{1/2}$$

E como  $a_s^2 = \frac{\omega}{2\alpha_s} \implies \alpha_s = \frac{\omega}{2a_s^2}$ ; Assim  $\beta = \left(\frac{2a_s^2}{\omega\tau_\beta}\right)^{1/2} \therefore \frac{\beta}{a_s} = \left(\frac{2}{\omega\tau_\beta}\right)^{1/2}$ .

$$\phi = -\frac{\pi}{4} - \text{ArcTan}[\tau\omega] - \text{ArcTan}\left[\frac{1}{1 + \left(\frac{2}{\omega\tau_\beta}\right)^{1/2}}\right];$$

$$-\frac{\pi}{4} - \text{ArcCot}\left[1 + \sqrt{2}\sqrt{\frac{1}{\omega\tau_\beta}}\right] - \text{ArcTan}[2f\pi\tau]$$

Então a expressão final para a fase, é a equação 2.16:

$$\Phi_{TE} \approx \phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan\left[\frac{1}{\left(\frac{2}{\omega\tau_\beta}\right)^{1/2} - 1}\right]$$

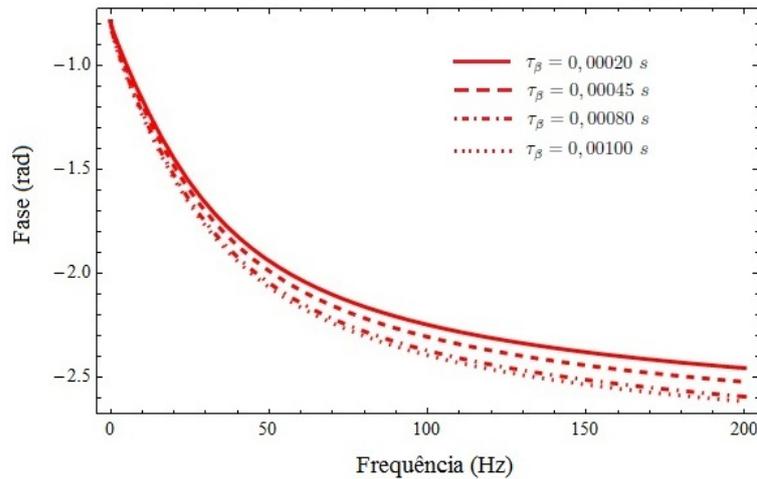


Figura 30: Comportamento da fase no mecanismo de expansão térmica com  $\tau$  fixado em  $5 \cdot 10^{-3}$  s e para os valores de  $\tau_\beta = 0,00010$  s;  $\tau_\beta = 0,00045$  s;  $\tau_\beta = 0,00080$  s;  $\tau_\beta = 0,00100$  s

# Apêndice C

## Produção realizada no Doutorado

### C 1 - Artigo Publicado em Periódico Internacional

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106, 093105 (2009)

#### **Investigation of doped calcium aluminosilicate glass: A coupling between thermal-expansion and thermal-diffusion models for assessment of nonradiative relaxation time and characteristic diffusion time**

N. E. Souza Filho,<sup>1</sup> A. C. Nogueira,<sup>1</sup> J. H. Rohling,<sup>1</sup> M. L. Baesso,<sup>1</sup> A. N. Medina,<sup>1</sup> A. P. L. Siqueira,<sup>2</sup> J. A. Sampaio,<sup>2</sup> H. Vargas,<sup>2</sup> and A. C. Bento<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá-Paraná, Brazil*

<sup>2</sup>*Laboratório de Ciências Físicas, Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lanego, 2000, Horto, 28015-600 Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brazil*

(Received 31 August 2009; accepted 22 September 2009; published online 6 November 2009)

This paper discusses the use of photoacoustic models to obtain the nonradiative relaxation time ( $\tau$ ) and characteristic diffusion time ( $\tau_\beta$ ) for a sample showing visible absorption bands from fluorescent ion-doped low-silica calcium aluminosilicate glass. Two models allowing phase shift analyses, the thermal-expansion and thermal-diffusion models, are briefly reviewed. These models have limitations when the photoacoustic signal depends on both factors, in a coupling mechanism. An alternative model is proposed to take both thermal expansion and thermal diffusion into account with a single temperature solution for the heat-coupled differential equation. This model is simulated for absorbing samples near the thermally thick region. The model is applied to Eu-V codoped glass showing intermediate signal dependence from  $\omega^{-1.0}$  to  $\omega^{-3/2}$ . The nonradiative time and characteristic diffusion time are derived with  $33 < \tau(\text{ms}) < 39$ , and  $\tau_\beta(\text{ms}) \sim 70$  ms for the Eu-ion and  $340 < \tau_\beta(\text{ms}) < 710$  for the V-ion. Four absorption bands were analyzed (280, 350, 420, and 600 nm), which showed a signal dependence from  $\omega^{-1.1}$  to  $\omega^{-1.52}$ . Absorption coefficients were derived from  $\tau_\beta$  in the range of  $15 < \beta(\text{cm}^{-1}) < 51$ , which agreed fairly well with spectrophotometer data for the same ions. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3253580]

## C 2 - Artigo em fase de preparação

### **Study of progesterone parenteral release through biodegradation of veterinary intravaginal device by photoacoustic techniques.**

Nilson Evilásio de Souza Filho, Vinicius Mariucci, Gustavo Sanguino Dias, Francielle Sato, Antônio Carlos Bento,  
*Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Grupo de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica - GEFF/DFI/UEM, Maringá - PR - Brazil.*

Patrícia Helena Paiva Miguez, Ed Hoffmann Madureira.  
*Universidade de São Paulo, Departamento de Reprodução Animal - VRA-USP, São Paulo - Sp - Brazil.*

#### **Abstract**

Studies of the kinetics of drug release from a poly-hydroxybutyrate (PHB) and polycaprolactone (PCL) matrix are a promising area of research. Recently, certain amount of drug is incorporated into matrix of a biodegradable polymer for parenteral veterinary drug delivery systems. An intravaginal device made of a combination PHB and PCL with progesterone (P4, 99%) was submitted to measures of Photoacoustic Absorption Spectrum (PAS) and Open Photoacoustic Cell (OPC). These techniques are helpful to understand how the hormone penetrates and distributes into biopolymer and how is the release kinetics of P4 in vivo. Several samples were cut in disks with a diameter of 5 mm with different thicknesses, the samples were named as D<sub>j</sub> (j = days releasing P4) according time passing in days after implantation. D0 is before the introduction of the [PHB+PCL+P4] device and the sample D8 for eight days after the device implantation. All samples showed a peak around 240 nm in the UV region. The results are presented by the analyses of release kinetics of progesterone through the absorption area and a correlation between the concentration released and the peak area is being attempted. On the other hand, the changes in the polymer can also be monitored by thermal diffusivity measurements and correlated with time of releasing. The data were correlated with time of releasing and there is a good agreement between in both fittings for the critical time in hours ~ 35h (1.5 days) and ~30h (1.3 days), respectively.

**Keywords:** PBH-PCL blend; biodegradation, progesterone release, photoacoustic.