

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS APLICADAS AO ESTUDO DE CORANTES UTILIZADOS NA TERAPIA FOTODINÂMICA

Thais Mikami Ornellas (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Luis Carlos Malacarne (Orientador), e-mail: lcmala@dfi.uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR.

Física - Física da matéria condensada

Palavras-chave: Técnicas Fototérmicas, Lente Térmica, Interação Luz-matéria

Resumo:

Neste projeto foi abordado o estudo da técnica de Lente Térmica aplicada na caracterização de processos de fotodegradação de fotossensibilizadores utilizados na terapia fotodinâmica. O foco principal foi o estudo dos modelos que incorporam esses efeitos no sinal de Lente Térmica e o potencial que a técnica apresenta na caracterização desses corantes.

Introdução

A espectroscopia fototérmica faz parte de um grupo de métodos de alta sensibilidade para medir características térmicas e ópticas de uma amostra. A base da técnica de lente térmica (LT) consiste no efeito fototérmico, que é a transformação de uma parte da energia transportada por uma onda eletromagnética em energia térmica [1]. A energia absorvida da luz que não é perdida por emissão, leva ao conseqüente aquecimento da amostra [2]. Devido ao aumento da temperatura, há uma variação do índice de refração da amostra na região aquecida pelo laser de excitação, que faz com que o meio atue como uma lente divergente ou convergente, e assim, dependendo do comportamento da lente, nota-se uma queda ou um aumento na intensidade da parte central do feixe de prova. Portanto, detectando a variação do caminho óptico e medindo a intensidade do laser de prova com um fotodetector, podemos estudar as propriedades termo-ópticas de materiais.

A técnica de lente térmica é uma ferramenta precisa para caracterização de materiais pela alta sensibilidade, e tem se mostrado um diferencial em relação a outros métodos direcionados a determinar parâmetros térmicos ou ópticos. Além disso, ela também se mostra vantajosa por ser uma técnica remota.

Materiais e métodos

Foi utilizado métodos analíticos para solução das equações diferenciais que descrevem o efeito de lente térmica. Foi utilizado o software Matemática 7.0 como ferramenta básica para análise das equações de difusão correspondentes aos efeitos da interação da luz com a amostra.

Resultados e Discussão

Com a técnica da lente térmica é possível obter o sinal que demonstra o comportamento do feixe de prova ao passar pela amostra, medindo a intensidade na parte central do feixe.

Caso ocorra a fotodegradação na amostra, a espécie absorvente é reduzida no volume em que a excitação ocorre, isso faz com que a intensidade no centro do feixe laser varie com o tempo. Isso ocorre no intervalo de tempo em que a amostra está sendo excitada. Esse comportamento de variação da intensidade é característico do efeito de fotodegradação acontecendo no material, ou seja, o sinal obtido pelo fotodetector é diferente do caso de não ocorrer o efeito de fotorreação.

A intensidade da região central do feixe de prova no plano detector é dada pela expressão:

$$I(t) = \frac{\left| \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g - i\Phi(g,t)] dg \right|^2}{\left| \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] dg \right|^2}, \quad (1)$$

sendo V é um parâmetro geométrico e $g = r / \omega_{1p}$ (ω_{1p} sendo o raio do feixe de prova na amostra).

Nos casos em que a fotorreação ocorre, leva-se em consideração, além da parte térmica, a concentração do gradiente e a taxa de variação do índice de refração em relação a concentração, de forma que a diferença de fase induzida pela ação do laser de excitação é dada por [3]

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \left[\frac{dn}{dT} T(r,z,t) + \frac{dn}{dC_r} C_r(r,z,t) \right] dz, \quad (2)$$

na qual $T(r,z,t)$ é o gradiente de temperatura, e $C_r(r,z,t)$ é o gradiente de concentração. dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração, e dn/dC_r é o coeficiente de concentração do índice de refração para o comprimento de onda do feixe de prova λ_p .

A equação que descreve o perfil de temperatura induzida pelo feixe laser na amostra, para o caso de amostra apresentando baixa absorção óptica, é dada por

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} - D\nabla^2 T(r,t) = Q_0 \beta(t) e^{-2r^2/\omega_0^2} \quad (3)$$

sendo Q_0 uma constante relacionada aos parâmetros do laser e da amostra, β o coeficiente de absorção óptica da amostra, e ω_0 o raio do feixe laser de excitação na amostra..

Além disso, assume-se uma reação de primeira ordem para concentração, isto é, $C_r + h\nu \rightarrow C_p$, no qual C_r é a concentração do reagente e C_p concentração do produto. A equação de difusão que descreve a variação na concentração na região excitada pelo feixe laser é descrita por:

$$\frac{\partial C_r(r,t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 C_r(r,t) = k_r e^{-2r^2/\omega_0^2} C_r(r,t) \quad (4)$$

no qual temos que D_m é o coeficiente de difusão de massa, k_r é a taxa de fotodegradação que descreve a capacidade da espécie absorver a luz em um determinado comprimento de onda e induzir a fotomodificação. [4]

O resultado das equações diferenciais acima dá origem ao gradiente de temperatura e ao gradiente de concentração, respectivamente. As equações acima não apresentam soluções analíticas. Levando em conta algumas aproximações podemos obter soluções aproximadas para o conjunto de equações diferenciais. A solução analítica é obtida com o auxílio das transformadas de Laplace, Hankel e Fourier, obtendo-se desta forma uma expressão para a intensidade do sinal de lente térmica, $I(t)$. A partir desta equação, podemos ajustar os transientes experimentais e obter os parâmetros físicos da amostra, como por exemplo, D , D_m , k_r , dn/dT e dn/dC_r .

Conclusões

Por essa técnica da Lente Térmica, é possível observar o comportamento do laser de prova no intervalo de tempo em que a amostra sofre a excitação. Ao obter as equações que descrevem o efeito observado, é possível caracterizar e entender o comportamento desses fotossensibilizadores ao sofrerem excitação pela interação com a onda eletromagnética.

Agradecimentos

Ofereço agradecimentos ao professor Dr. Luis Carlos Malacarne por todo o apoio e ajuda durante esse ano e a todos os meus companheiros do

laboratório e do curso de Física que sempre mostraram disposição em me ajudar.

Ao CNPQ pelo financiamento do meu projeto.

E a minha família pelo apoio incondicional.

Referências

[1] CAMARGO, V. G. **A influência de parâmetros geométricos do laser de excitação na técnica de lente térmica.** 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

[2] PEDREIRA, P. R. B. **Desenvolvimento de um Protótipo de Lente Térmica Resolvida no Tempo Para Estudos de Líquidos em Condições Transitórias em Tempo Real.** 2005. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

[3] ASTRATH, N. G. C. BAESSO, M. L. LENZI, E. K. MALACARNE, L. C. SAVI, E. L. Role of Photophysics Processes in Thermal Lens Spectroscopy of Fluids: A Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry**, 2014

[4] COLET, J. M. **Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica para o Estudo de Fotorredução do Oxido de Grafeno.** 2017. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.