**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**NOVAS APLICAÇÕES DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS PARA
O ESTUDO DE INTERFACES**

MARCOS EDUARDO SEDRA GUGLIOTTI

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Mario Jose Politi

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. Mauricio da Silva Baptista

SÃO PAULO

6 de Dezembro de 2001

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Drs. Milton Caetano Ferreroni e Peter Tiedemann, pela ajuda inestimável no início da pós-graduação. Ao grupo do Laboratório de Sistemas Biomiméticos, especialmente aos Prof. Drs. Iolanda, Hernan e Pedro, pelo empréstimo de reagentes e aparelhos, e aos colegas Claudinha, Fábio, Flávio, Luis “Santista”, Teresa Cristina (TC), Idécio (“ π ”), Sergio, Paula e Guilherme “Peixe”, pelo convívio e pela amizade. Ao colega da pós Guilherme A. Marson (Prof. Bayardo), pela digitalização de figuras importantes.

Aos companheiros de laboratório Tiago, Thomas, Divino, David, Chien, Emiliano, Abacaxi, Daniel, Carla, Helena, Kerley, Daiane, Décio, Magali e aos colegas de pós-graduação de outros grupos, pelo convívio e constante apoio.

Aos funcionários das bibliotecas da Física, Eng. Mecânica e Naval, Eng. Química, Eng. Elétrica, IAG, IO e FFLCH, pela ajuda com várias referências bibliográficas. Aos colegas do xerox Chico e Jailtom, pelas cópias sempre bem feitas. A Silvia, da secretaria da fotoquímica, pela constante ajuda durante todo o projeto. Aos funcionários do almoxarifado pela confecção de materiais complementares. Aos funcionários da Biblioteca do Conjunto das Químicas, especialmente Leila, Chico, e Angelo, pelo excelente atendimento e pela imensa ajuda na obtenção das referências mais antigas.

Ao Grupo de Óptica Quântica e não-linear do Instituto de Física da USP, especialmente aos pós-graduandos Marcelo Martinelli e Jacinto Esteves, pelas importantes aulas de Física e pelo trabalho em colaboração, apresentado no capítulo III.

To my dear friend Jamie LuAnn Edrington, from Memphis TN, for her steady encouragement during this journey (*Si vales, valeo, babe!*).

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Mauricio S. Baptista, pela apresentação dos primeiros conceitos sobre fototermia e pela valiosa ajuda durante o desenvolvimento dos trabalhos; ao meu orientador Prof. Dr. Mario J. Politi, pela apresentação do projeto e pelas importantes discussões e sugestões; e finalmente para ambos os orientadores, por acompanharem o projeto sempre de perto e por me deixarem livre para dirigir os trabalhos e realizar os experimentos da forma que eu quisesse.

Este projeto foi financiado pela FAPESP.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Marcia Sedra Gugliotti e
Eduardo Rosati Gugliotti.*

APRESENTAÇÃO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de novas instrumentações para o estudo de interfaces sólido-líquido e líquido-gás, incluindo no último caso a presença de surfactantes.

Apesar de todos os métodos utilizados estarem baseados em efeitos fototérmicos, o trabalho envolveu conceitos de diversas áreas e aplicações de diferentes técnicas. Assim, para a melhor visualização da evolução do projeto, esta tese encontra-se dividida em capítulos, cada um apresentando os tópicos Introdução, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, e Conclusão. Todas as referências citadas aparecem listadas no final da tese.

Os resultados apresentados no capítulo III são fruto de uma colaboração com o grupo de Óptica Quântica e não-linear, com grande participação do doutorando Marcelo Martinelli. No decorrer do projeto, foram também desenvolvidos alguns trabalhos em paralelo, os quais estão apresentados no capítulo VIII.

Todo o trabalho foi executado dentro de um prazo de 4 anos (11/1997 – 08/2001), sendo os resultados apresentados nos capítulos V, VI e VII obtidos no último ano.

O projeto inicial tinha como objetivo a aplicação da técnica de Deflexão Fototérmica Transversal para o estudo de surfactantes na interface líquido-gás, a qual aparece agora no capítulo VII. Porém, em virtude de problemas surgidos no decorrer dos trabalhos, como a falta de material adequado e o atraso na importação de componentes fundamentais (fruto de uma burocracia inexplicável), o trabalho tomou outros rumos. Diferentes alternativas para o estudo originalmente proposto foram investigadas, resultando na aplicação e no desenvolvimento de outras metodologias além daquela inicialmente proposta.

Abstract

This work presents the development of new instrumentations based on photothermal phenomena to study solid-liquid and liquid-gas interfaces, including in the latter case the effect of surfactants. The work is divided into chapters, each one focusing on the development and/or application of a new technique. Chapter I presents an introduction to photothermal phenomena and describes the construction of classical Thermal Lens (TL) instruments in the single and double-beam configurations. Solid-liquid interfaces were studied in chapters II-IV using variations of the classical TL instrumentation. A new photothermal signal was characterized, indicating the formation of an inverted thermal lens at the interface. Z-scan experiments in the reflection configuration were used to determine the change in the refractive index of an interface close to the critical angle, and a similar methodology was used to measure the thermal diffusivity of opaque samples. In Chapters V-VII, the deformation of liquid surfaces was studied by laser-induced Marangoni effect and the generation of capillary waves. Heat transfer through the liquid-gas interface was monitored by Transverse Photothermal Deflection. In all cases, the influence of surfactants was studied by forming a monolayer on the surface of the liquids. It was observed that a tiny amount of surfactants was able to cease the motion of liquid induced by surface tension gradients and to increase significantly the heat transfer through the interface. The results indicate a correlation between phase transitions of the monolayers and the attenuation of the surface deformation as well as the increase in the heat transfer. Finally, chapter VIII is a collection of other works that derived from the studies related to the instrumentations developed.

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de novas instrumentações baseadas em efeitos fototérmicos para o estudo de interfaces sólido-líquido e líquido-gás, incluindo no último caso o efeito de surfactantes. O trabalho está dividido em capítulos, cada um enfocando o desenvolvimento e/ou aplicação de uma nova técnica. O Capítulo I apresenta uma introdução aos fenômenos fototérmicos e descreve a construção de instrumentos clássicos de Lente Térmica (LT) nas configurações de simples e duplo feixe. Interfaces sólido-líquido foram estudadas nos capítulos II-IV usando variações da instrumentação clássica de LT. Um novo sinal fototérmico foi caracterizado, indicando a formação de uma lente térmica invertida na interface. Experimentos de varredura-z na configuração por reflexão foram usados para determinar a mudança no índice de refração da interface próximo ao ângulo crítico, e uma metodologia similar foi utilizada para a medida da difusividade térmica de amostras opacas. Nos capítulos V-VII, a deformação de superfícies líquidas foi estudada pelo efeito Marangoni induzido por laser e pela geração de ondas capilares. A transferência de calor pela interface líquido-gás foi monitorada por Deflexão Fototérmica Transversal. Em todos os casos, a influência de surfactantes foi estudada pela formação de uma monocamada na superfície dos líquidos. Observou-se que uma pequena quantidade de surfactante é capaz de cessar a movimentação de líquidos induzida por gradientes de tensão superficial e aumentar significativamente a transferência de calor pela interface. Os resultados indicam uma correlação entre as transições de fase das monocamadas e a atenuação da deformação superficial bem como o aumento na transferência de calor. Finalmente, o capítulo VIII apresenta uma coleção de trabalhos que derivaram dos estudos relacionados com as instrumentações desenvolvidas.

ÍNDICE

Capítulo I

LENTE TÉRMICA DE FEIXE ÚNICO E DUPLO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Histórico	1
1.2- Espectroscopia Fototérmica	2
1.3- Lente Térmica (LT) de feixe único	3
1.4- O modelo Aberrante de LT	5
1.5- Lente Térmica de feixe duplo	9
2- MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1- LT de feixe único	11
2.2- LT de feixe duplo	13
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
3.1- LT de feixe único	14
3.2- LT de feixe duplo	20
4- CONCLUSÃO	22

Capítulo II

LENTE TÉRMICA INTERFACIAL DE FEIXE ÚNICO: DETECÇÃO DE UM SINAL DE LENTE TÉRMICA NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

1- INTRODUÇÃO	23
2- MATERIAIS E MÉTODOS	25
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4- CONCLUSÃO	36

Capítulo III

VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE UMA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO PRÓXIMO AO ÂNGULO CRÍTICO

1- INTRODUÇÃO	38
1.1- Varredura Z por transmissão (Z-scan)	39
1.2- Varredura Z por reflexão (RZ-scan)	41
1.3- Varredura Z de reflexão com luz polarizada	42

1.4- Varredura Z de reflexão próximo ao ângulo crítico	42
2- MATERIAIS E MÉTODOS	47
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4- CONCLUSÃO	52

Capítulo IV

LENTE TÉRMICA EM AMOSTRAS OPACAS:

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE SOLVENTES

1- INTRODUÇÃO	53
1.1- Hipótese	54
2- MATERIAIS E MÉTODOS	55
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4- CONCLUSÃO	62

Capítulo V

MONOCAMADAS NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS E SUA

INFLUÊNCIA NO EFEITO MARANGONI INDUZIDO POR LASER

1- INTRODUÇÃO	64
1.1- Tensão superficial de líquidos	64
1.2- Surfactantes e filmes de Langmuir	66
1.3- Movimentação de líquidos por gradientes de tensão superficial: o efeito Marangoni	72
1.4- O efeito Marangoni induzido por laser	78
2- MATERIAIS E MÉTODOS	82
2.1- Instrumentação, amostras, e detecção do sinal	82
2.2- Surfactantes e medidas de tensão superficial	84
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
3.1- Efeito Marangoni induzido por laser	86
3.2- A influência das monocamadas na convecção de Marangoni	103
4- CONCLUSÕES	121

Capítulo VI

ONDAS CAPILARES E SUA ATENUAÇÃO POR MONOCAMADAS

1- INTRODUÇÃO	126
1.1- Ondas capilares (“ripples”)	126
1.2- A natureza da atenuação das ondas capilares	128
1.3- Geração de ondas capilares pela convecção de Marangoni	131
2- MATERIAIS E MÉTODOS	133
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
3.1- Ensaio preliminares e calibração do detector	134
3.2- Atenuação das ondas capilares por filmes monomoleculares	139
3.3- Outros resultados com ondas capilares	145
4- CONCLUSÕES	149

Capítulo VII

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MONOCAMADAS NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR ATRAVÉS DA INTERFACE PELA TÉCNICA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA TRANSVERSAL (O EFEITO MIRAGEM)

1- INTRODUÇÃO	152
1.1- Histórico: a lenda do Rei Arthur e o efeito miragem	152
1.2- Miragens e Deflexão Fototérmica	153
1.3- Deflexão Fototérmica Transversal (DFT)	155
2-MATERIAIS E MÉTODOS	158
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
3.1- Superfície limpa	160
3.2- A influência das monocamadas de surfactantes na transmissão de calor pela interface	163
3.3- Mecanismo do aumento da temperatura na presença de filmes monomoleculares: “the superheating effect”	172
4- CONCLUSÃO	176
 CONCLUSÃO GERAL	 177
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 179

Capítulo VIII

TRABALHOS EM ÁREAS CORRELATAS

INTRODUÇÃO	208
Parte I: “ <i>Weather</i> or Not”	209
Parte II: “Caracterização de um feixe de laser Gaussiano por auto-modulação de fase induzida por efeitos térmicos”	215
Parte III: “Surface Tension in the Lungs”	222
Parte IV: “A Quintessência de Irving Langmuir”	227
CURRICULUM VITAE RESUMIDO	240

Capítulo I

LENTE TÉRMICA DE FEIXE ÚNICO E DUPLO

“What is understood, need not be discussed.”

Loren Adams

1- INTRODUÇÃO: FOTOACÚSTICA E FOTOTERMIA

1.1- Histórico

Em 1880¹, Alexander Graham Bell descobriu que selênio e outros sólidos, colados na forma de um diafragma na extremidade de um tubo, produziam um som audível quando iluminados pela luz do sol modulada. Graham Bell atribuiu corretamente tal fenômeno ao processo de absorção de luz, que aquecia o material e provocava sua dilatação térmica. Sucessivas dilatações produziam vibrações no ar dentro do tubo, gerando som. Com este experimento, além de mostrar ser possível “ouvir” a luz do sol² usando o seu “fotofone”, Graham Bell forneceu a base para a atual espectroscopia fotoacústica³.

As limitações práticas da época fizeram com que o efeito fosse considerado como sendo apenas uma curiosidade científica, somente redescoberto cerca de 100 anos mais tarde. Os trabalhos iniciais sobre este efeito em sólidos, publicados nos anos 70, formaram a base teórica que deu início ao rápido desenvolvimento e aplicação da espectroscopia fotoacústica.

Isso levou à invenção de diversos outros esquemas de detecção do efeito, os quais hoje constituem parte da espectroscopia fototérmica.

1.2- Espectroscopia Fototérmica

A espectroscopia fototérmica⁴ constitui uma classe de técnicas espectroscópicas de alta sensibilidade utilizadas para a medida da absorbância e das propriedades termo-ópticas de uma amostra. Tais técnicas têm como base o aumento da temperatura da amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida por um meio, não perdida por emissões subseqüentes, resulta na geração de calor. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, sendo as diversas técnicas fototérmicas classificadas em função da propriedade medida. Desta forma, como ocorre um aumento na temperatura, é possível medir simplesmente sua variação (Calorimetria) ou a emissão no infravermelho, como em Radiometria Fototérmica. O aquecimento local pode gerar também uma variação na pressão, base da espectroscopia fotoacústica, onde a propriedade medida é uma onda acústica. A densidade do meio também sofre alterações em função do aumento na temperatura, as quais podem ser detectadas por variações no índice de refração. Este é o caso mais geral em fototermia, e constitui a base de técnicas como Lente Térmica e Deflexão Fototérmica.

As técnicas fototérmicas são consideradas metodologias ultrasensíveis, ideais para a determinação de traços e medidas de absorbâncias muito baixas. Em fototermia, a absorbância de uma amostra é medida indiretamente, o que confere aos métodos fototérmicos maior sensibilidade do que aqueles tradicionais por transmitância. A principal razão para isso está no fato de um efeito fototérmico amplificar o sinal óptico medido. Assim, a absorbância de uma amostra pode não ser detectável por transmitância (ou sua detecção se tornar inviável pelo ruído), enquanto que o efeito do calor gerado no meio é facilmente observado por alterações nas propriedades termo-ópticas da amostra.

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

Uma instrumentação com base nestes efeitos pode apresentar diversas configurações, e a utilização de um segundo feixe de laser para monitorar a variação induzida por um feixe de excitação pode aumentar ainda mais a sensibilidade da técnica. Por exemplo, no caso de lente térmica numa fase líquida, o limite de detecção de 10^{-5} M na configuração de feixe único pode chegar até 10^{-10} M com o uso de um segundo feixe⁵.

A sensibilidade, e principalmente a possibilidade de diversos arranjos experimentais, fazem das técnicas fototérmicas uma nova alternativa para o estudo de interfaces⁶. Porém, antes do desenvolvimento de variações das técnicas fototérmicas para o estudo de superfícies, é necessária a melhor compreensão das técnicas clássicas.

Assim, o objetivo inicial deste trabalho é a montagem de instrumentações de lente térmica na configuração de simples e duplo feixe, aplicando os modelos já existentes na literatura.

1.3- Lente térmica (LT) de feixe único

O efeito de LT é detectado quando, após a absorção de um feixe de laser, há geração local de calor no meio absorvedor. A liberação de calor no meio ocorre pelo decaimento não-radiativo de sondas levadas ao estado excitado, efeito este que pode ser observado em gases, líquidos e sólidos. A distribuição radial de temperatura, decorrente da absorção de

um feixe de laser com perfil Gaussiano de intensidades, gera um gradiente de índice de refração que atua como uma lente. Para a maioria dos líquidos, a variação do índice de refração com a temperatura é negativa ($dn/dT < 0$), e a LT formada na amostra é divergente. A conseqüente mudança de fase do feixe (focagem ou defocagem) pode ser transformada em variações na intensidade no centro do feixe, usando para isso uma íris na frente do detector (Figura 1).

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

Figura 1: (A) Divergência do feixe após passagem pela amostra. A variação na intensidade no centro do feixe é detectada colocando-se uma íris (I) na frente do fotodiodo (D); (B) Representação do elemento óptico formado na amostra (lente divergente).

A primeira observação deste efeito foi feita acidentalmente por Gordon em 1964⁷, que deduziu uma expressão para a distância focal da LT formada numa amostra localizada dentro da cavidade de um laser.

Mais tarde, em experimentos extra-cavidade, Hu e Whinnery⁸ perceberam que o efeito de LT poderia ser amplificado focando-se o feixe de laser e colocando a amostra na posição de menor raio de curvatura do feixe (z_c), e mostraram a alta sensibilidade desta técnica. Ambos os modelos utilizaram uma aproximação segundo a qual o perfil do índice de refração que atua como uma lente na amostra é parabólico, podendo ser considerado uma perfeita lente fina, livre de aberrações. O “modelo parabólico” descreve bem o efeito de LT, porém não é quantitativamente preciso. Novas aplicações da técnica foram descritas⁹, até que um tratamento mais rigoroso foi desenvolvido por Sheldon¹⁰ em 1982, levando em conta a natureza aberrante da LT (“modelo aberrante”), permitindo determinar com exatidão as propriedades do meio onde se encontra o absorvedor.

A partir deste modelo, surgiram diversas aplicações utilizando a técnica de LT com um^{11, 12} ou mesmo dois¹³⁻¹⁵ feixes de lasers contínuos. Variações dos modelos iniciais para feixe único^{16, 17}, assim como várias revisões sobre LT^{5, 18, 19}, podem ser encontradas na literatura.

Para os experimentos iniciais, foi montada uma instrumentação de LT de feixe único, e os dados obtidos foram tratados com base no modelo aberrante¹⁰.

1.4- O modelo aberrante de LT

Este modelo, assim como qualquer outro modelo de LT, pode ser desenvolvido de acordo com as seguintes etapas:

- Solução da equação de transmissão de calor com as condições de contorno apropriadas, de onde se determina a variação de temperatura na amostra.
- Determinação da variação do índice de refração em função da temperatura.

- Determinação do efeito que a variação do índice de refração causa no feixe de laser que atravessa a amostra, utilizando uma integral de difração, obtendo-se as intensidades no centro do feixe antes e após a ação da lente térmica.

Neste modelo, foram feitas as seguintes aproximações:

- A absorvância da amostra e a divergência angular do laser são pequenas, sendo a potência do feixe e seu raio considerados constantes na amostra.
- As dimensões da cela da amostra são grandes comparadas com o diâmetro do feixe, sendo a variação da temperatura considerada puramente radial.
- A variação da temperatura na amostra provoca mudanças apenas no índice de refração e não gera correntes de convecção.

Levando em conta um fluxo bidimensional de calor, a variação da temperatura (ΔT) na amostra é dada por²⁰

$$\Delta T(r, t) = \frac{0,24Pb}{4k\pi} \left\{ \ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-2r^2 / \omega^2)^m}{mm!} \left[1 - \left(\frac{1}{1 + 2t/t_c} \right)^m \right] \right\}, \quad (1)$$

onde P é a potência do feixe, b é o coeficiente de absorção da amostra, k a condutividade térmica do meio, t é tempo, t_c é o tempo característico da LT, r é a largura do feixe em relação ao eixo de propagação e ω é o raio do feixe.

A variação do índice de refração (n) em função de r e t pode ser obtida substituindo a equação (1) para ΔT na expressão

$$n(r, t) = n_0 - \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (2)$$

onde n_0 é o valor do índice de refração na temperatura inicial, assumindo $dn/dT < 0$.

O efeito que a variação do índice de refração provoca na intensidade do feixe pode ser descrito com base no princípio de Huygens, que afirma que *cada ponto* (ou área infinitesimal) *de uma frente de onda que se propaga irradia uma pequena onda esférica*. Esta construção pode ser escrita na forma²¹

$$\tilde{U}_{bc}(t) = \frac{i}{I} \int_0^\infty \int_0^{2p} \tilde{U}_i(r, t) \left(\frac{1 + \cos \alpha}{2} \right) \frac{\exp[-i(2p/I)|z_2 - L|]}{|z_2 - L|} r dr d\mathbf{q}, \quad (3)$$

que é a integral de difração. Nesta equação, $\tilde{U}_i(r, t)$ representa a amplitude e a fase complexas da onda quando o feixe deixa a amostra. O segundo termo da integral é o fator de inclinação, e o terceiro compreende a atenuação e a fase da onda após a distância $z_2 - L$ até o detector. $\tilde{U}_{bc}(t)$ representa a fase e a amplitude complexas no centro do feixe no plano do detector.

De acordo com Born e Wolf²², o efeito de lente é considerado uma aberração. Este efeito é levado em conta no modelo aberrante pela introdução de uma mudança adicional de fase dada por

$$(\pi r^2)/(\lambda R), \quad (4)$$

assumindo o feixe como sendo composto de ondas esféricas de raio de curvatura R e distribuição Gaussiana de intensidades. A integral de difração assume então a forma

$$\tilde{U}_{bc}(t) = C \int_0^\infty \left\{ 1 - i \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \tau [1 - \exp(-2\tau u)] dt' \right\} \exp[-(1 + i\zeta)u] du, \quad (5)$$

onde $\tau(t') = 1/[1+(2t'/t_c)]$, $\zeta = z/z_c$ e $\theta = (0,24P/b/\lambda k)(dn/dT)$, sendo l o caminho óptico, b o coeficiente de absorção, λ o comprimento de onda, z a posição ao longo do eixo de propagação do feixe e θ o sinal de LT.

Tomando a variação de intensidade do feixe como sendo $I_{bc}(t) = |\tilde{U}_{bc}(t)|^2$ e assumindo que $\theta < 0,12$, todos os termos acompanhados de θ^2 podem ser negligenciados, e o resultado é

$$I_t = I_0 \left[1 - \theta \tan^{-1} \left[\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2 + (9 + \zeta^2)t_c / 2t} \right] + \left\{ \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2 + (9 + \zeta^2)t_c / 2t} \right] \right\}^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\theta}{4} \ln \left\{ \frac{[(2 + t_c / t)(3 + \zeta^2) + 6t_c / t]^2 + 16\zeta^2}{(9 + \zeta^2)^2 (2 + t_c / t)^2} \right\} \right)^2 \right] \quad (6)$$

onde I_0 e I_t são as intensidades no centro do feixe antes e após a ação da LT, respectivamente. A variação da intensidade no centro do feixe em função da posição da amostra ao longo do eixo z é dada por

$$\frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} = \frac{1}{1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2\zeta}{3 + \zeta^2} \right)} - 1, \quad (7)$$

onde I_∞ é a intensidade no centro do feixe no estado estacionário, e onde se observa que o sinal inverte seu perfil em relação ao ponto focal, sendo máximo para $\zeta = \pm\sqrt{3}$, ou seja, nas posições $-\sqrt{3}z_c$ e $+\sqrt{3}z_c$, antes e depois do foco, respectivamente. Quando a amostra se encontra no foco do feixe, nenhum sinal é detectado.

1.5- Lente térmica de feixe duplo

Conforme mencionado anteriormente, a técnica de LT admite a introdução de mais um feixe de laser em sua instrumentação, o qual pode ser contínuo ou pulsado. Nestes casos, um laser de alta potência é utilizado para a geração do gradiente de índice de refração, o qual é monitorado pela variação de intensidade no centro de um feixe de monitoramento, normalmente de baixa potência. A versatilidade desta técnica torna possível a construção de instrumentações com diferentes arranjos geométricos de alinhamento dos feixes (feixes ortogonais, feixes concorrentes), sendo o alinhamento colinear o mais utilizado (Figura 2).

Figura 2: Representação do arranjo colinear para experimentos de LT de duplo feixe. Na Figura, Lm é o laser de monitoramento, Le o de excitação, F é um filtro para Le, I é a íris e D o detector. O calor gerado pela absorção do feixe Le gera um gradiente de índice de refração que se comporta como uma lente térmica divergente. O feixe Lm atravessa a lente térmica sofrendo defocagem, e a variação da intensidade em seu centro é medida pelo detector.

O uso de dois feixes de laser faz da técnica de LT uma ferramenta analítica poderosa, tornando possível a detecção de absorbâncias da ordem de 10^{-7} unidades²³. A utilização de lasers pulsados para a excitação

da amostra permite não só a determinação das propriedades termo-ópticas do meio, mas também o estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas do absorvedor, como no caso de lente térmica resolvida no tempo (LTRT)²⁴⁻²⁷.

Os modelos para LTRL são elaborados de maneira semelhante aos de LT de feixe único, e a forma de detecção do sinal é indêntica. Assim, seguindo as mesmas etapas descritas para o modelo aberrante, é possível obter uma relação que expresse o sinal de LT em função do tempo¹⁹, a qual é representada pela equação (8):

$$s_{pc}(t) = -\frac{4 \ln(10) A E_0 z_l}{\pi k \omega_e^2 t_c} \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{1}{(1 + 2t / t_c)^2}, \quad (8)$$

onde s_{pc} é o sinal de LT para a configuração colinear com laser de excitação pulsado, A é a absorbância, E_0 é a energia de pulso do laser, z_l é a distância do foco do laser de monitoramento até a amostra, k é a condutividade térmica, ω_e é o raio do feixe de excitação, t é o tempo e t_c é o tempo característico da lente térmica formada na amostra. Esta relação pode também ser escrita na forma

$$f = \left(\frac{6,23 \omega^2}{t_c \omega_e^2} \right) \frac{\theta}{[1 + (2t / t_c)]^2}, \quad (9)$$

onde ω é o raio do feixe de monitoramento e f é o ajuste feito para a intensidade medida no centro do feixe.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- LT de feixe único

A instrumentação de LT de feixe único teve como fonte de luz um laser de He-Ne (Oriol Instruments) de 11 mW, 632,8 nm, TEM₀₀, verticalmente polarizado. O feixe foi modulado por um obturador (Shutter Uniblitz, modelo 132) funcionando no intervalo de 300 ms para exposição e bloqueio, e focado por uma lente com distância focal (f) de ~20 cm. O feixe foi propagado para campo distante ($557,5 \pm 0,5$ cm da lente ao detector), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Esquema da instrumentação de LT de feixe único. O feixe de laser é modulado pelo obturador S e focado pela lente L. Após atravessar a amostra, o feixe é propagado para campo distante pelos espelhos M até atingir o fotodiodo D. O filtro F evita a saturação do detector, e a íris I permite a passagem apenas do centro do feixe.

Soluções dos corantes níquel tetrassulfoftalocianina tetrassódica (NiPTS) e verde de malaquita (VM) (Aldrich) foram preparadas em água bidestilada deionizada e em solventes orgânicos como etanol, metanol e acetona (de procedências diversas, como Synth e Merck). As amostras preencheram uma cubeta de 1 cm de caminho óptico localizada na posição de máximo sinal de LT, determinada experimentalmente.

O sinal obtido, amplificado por um fator de 10^6 , foi tanto registrado por um osciloscópio Tektronics como digitalizado por uma placa A/D e gravado num computador 386. Um exemplo de um típico sinal de LT, representando a variação de intensidade no centro do feixe, é mostrado na Figura 4.

Figura 4: Representação de um sinal de LT obtido pela configuração de feixe único, com a amostra localizada depois do foco do feixe. Os pontos 1 e 2 correspondem à abertura e ao fechamento do obturador, respectivamente. I_0 e I_∞ são as intensidades no centro do feixe antes e após a ação da LT formada na amostra, respectivamente. Por convenção, a magnitude do sinal é expressa por $\Delta I/I_\infty$, onde $\Delta I = I_0 - I_\infty$.

O ajuste deste sinal pela equação (6) fornece os valores de θ e t_c , sendo $t_c = \omega_z^2 / 4\kappa$, onde ω_z é o valor do raio do feixe na posição de aquisição do sinal e κ é a difusividade térmica do meio onde se encontra o absorvedor (solvente). Os valores de κ para diferentes solventes, calculados a partir de valores de t_c obtidos pelos ajustes, foram

comparados com valores tabelados na literatura. A boa concordância entre estes valores indica o bom funcionamento da instrumentação.

2.2- LT de feixe duplo

Um laser pulsado de Nd:YAG (TEM_{00} , 532 nm) foi utilizado como fonte de excitação para soluções de Cristal Violeta (CV, Aldrich) preparadas com os mesmos solventes utilizados para os ensaios com feixe único. O laser de He-Ne, descrito anteriormente, foi utilizado como laser de monitoramento. O esquema da instrumentação aparece na Figura 5.

Figura 5: Esquema da instrumentação com alinhamento colinear para LT de duplo feixe com excitação pulsada. M é espelho, L1 ($f \sim 20$ cm) e L2 ($f \sim 11$ cm) são lentes, BS é o divisor de feixe, T é o gatilho do laser de excitação, MD é um espelho dicróico, F é um filtro para o laser de excitação, I é uma íris e D uma fotomultiplicadora.

Na instrumentação da Figura 5, as lentes foram estrategicamente dispostas de forma que a amostra pudesse ser posicionada ligeiramente fora do foco do laser de excitação (evitando a ablação da cubeta), mantendo ao mesmo tempo a distância de $+\sqrt{3} z_c$ (máximo sinal) com relação ao feixe de monitoramento. A aquisição do sinal foi controlada por um programa de computador.

Apesar de ser possível o estudo do tempo de vida de estados excitados com esta instrumentação, os sinais adquiridos referem-se a tempos longos, ou seja, carregam apenas a informação com relação às propriedades termo-ópticas dos solventes. O sinal obtido é semelhante àquele representado na Figura 4 para feixe único, e seu ajuste pela equação (9) fornece também θ e t_c . Da mesma forma, a difusividade térmica dos solventes (κ) é obtida pela relação $t_c = w_e^2 / 4\kappa$, levando-se em conta neste caso o raio do feixe de excitação (w_e). Novamente, como forma de verificação, serão comparados os valores de κ calculados com os tabelados.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- LT de feixe único

Antes de se realizar um experimento de LT, é necessário conhecermos a distância focal e o raio do feixe na posição de aquisição do sinal. A distância focal da lente pode ser determinada deslocando-se uma pequena abertura circular ao longo do eixo de propagação do laser e medindo-se a intensidade da luz que atravessa o orifício. A posição correspondente à máxima intensidade é tomada como sendo a distância focal da lente. A Figura 6 apresenta a curva obtida para a lente utilizada.

A variação da intensidade de um feixe de laser Gaussiano longitudinalmente é descrita por uma Lorentziana. Assim, o ajuste dos

pontos experimentais por esta função revela um máximo em $21,6 \pm 0,2$ cm, valor este tomado como sendo a distância focal da lente.

Figura 6: Variação da intensidade da porção do feixe que atravessa uma fenda circular deslocada ao longo de seu eixo de propagação. O ponto na abscissa de 21,6 cm, obtido pelo ajuste (linha), é tomado como sendo a distância focal da lente.

De posse do valor da distância focal, o próximo passo é determinar a variação do diâmetro do feixe em função da posição com relação ao foco. Para isso, foi utilizado uma variação do método conhecido como “knife-edge”²⁸, no qual uma lâmina bloqueia o feixe transversalmente em diferentes posições ao longo do seu eixo de propagação. Mede-se a intensidade da porção do feixe não bloqueada em função do passo da lâmina, e a derivada da curva obtida revela o perfil de intensidades do feixe para cada posição de corte. No presente caso, no lugar de uma lâmina, foi utilizada uma abertura circular, obtendo-se diretamente o

perfil de intensidades do feixe em cada posição. Um esquema simplificado dos cortes transversais é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Representação de um corte transversal de um feixe Gaussiano que atravessa uma lente (L). O eixo z indica a direção de propagação do feixe, e z_n é uma posição distante do foco. A intensidade é medida focando-se o feixe no detector com o auxílio de outra lente (não indicada na figura).

O corte transversal representado na Figura 7 foi feito para várias posições distantes do foco, ao longo do eixo de propagação do feixe. Como foi utilizada uma abertura circular, a curva obtida é o próprio perfil Gaussiano de intensidades do feixe.

Para um feixe com modo transversal eletromagnético 00 (TEM_{00}), a distribuição da intensidade (I) no plano da cintura do feixe é dada por²⁹ $I(r)=I(0)\exp(-2r^2/\omega_0^2)$, onde r é a largura do feixe em relação ao eixo de propagação e ω_0 seu raio no foco. Quando $r=\omega_0$, a intensidade é igual a $1/e^2$ do valor da intensidade no centro do feixe. Assim, por definição, o raio de um feixe Gaussiano é a distância entre o ponto correspondente ao máximo na intensidade (centro do feixe) e aquele igual a $1/e^2$ deste

máximo. A Figura 8 apresenta o resultado para um corte transversal, e indica a forma de determinação do raio do feixe naquela posição.

Figura 8: Perfil de intensidades do feixe a uma distância de 168,5 cm da lente. A distância entre $I_{\text{máx}}$ e $I_{\text{máx}}/e^2$ é o raio do feixe nesta posição ($\omega=3,67$ mm).

O levantamento do perfil de intensidades do feixe em diferentes posições ao longo de seu eixo de propagação permite a análise da variação de ω em função da posição de acordo com a relação

$$\omega_z^2 = \omega_0^2 [1 + (z/z_c)^2] , \quad (10)$$

onde ω_0 é o raio do feixe no foco e ω_z o raio numa posição z , a qual é linear para posições distantes do foco da lente, conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9: Variação do raio do feixe (ω) em função da distância até o foco da lente.

O ajuste da reta da Figura 9 pela equação (10) forneceu o valor de $0,0125 \pm 0,008$ cm para ω_0 . Pela mesma equação, é facilmente observado que o raio do feixe (ω_z) na posição de máximo sinal ($+\sqrt{3} z_c$) é igual a $2\omega_0$, e o valor adotado foi de 0,025 cm. A posição de máximo sinal foi determinada experimentalmente, deslocando-se a amostra ao longo do eixo de propagação do feixe. O maior sinal, medido no osciloscópio conforme ilustrado na Figura 4, foi detectado na posição de $14,0 \pm 0,1$ cm a partir do foco da lente. Conhecendo a localização do máximo sinal e o valor do raio do feixe nesta posição, a difusividade térmica de um solvente (κ) pode ser determinada pela relação $t_c = \omega^2 / 4\kappa$, onde t_c (e também θ) é obtido pelo ajuste do sinal de LT pela equação (6). Os ajustes de sinais de LT para diferentes solventes estão apresentados na Figura 10, e a Tabela I compara os valores de κ calculados com aqueles da literatura. Apesar do erro na medida de ω_0 em função dos poucos pontos experimentais (Figura 9), os valores de ω e de t_c na posição de máximo sinal forneceram valores de κ em excelente concordância com a literatura, conforme indicado pela Tabela I.

Figura 10: Sinais de LT para diferentes solventes contendo níquel ftalocianina (NiPTS) e verde de malaquita (VM). Cada sinal representa a média de 10 aquisições, e o ajuste foi feito pelo modelo aberrante.

Tabela I: Valores de θ e t_c obtidos pelos ajustes dos sinais da Figura 10 e comparação entre os valores de difusividade térmica calculados (κ) com os tabelados (κ_{tab}).

Solventes	θ	t_c (s)	κ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	κ_{tab} ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)*
Etanol (NiPTS)	0,22	0,19	0,82	0,89
Etanol (VM)	0,29	0,18	0,87	“
Acetona (VM)	0,20	0,14	1,12	1,09
Água (NiPTS)	0,15	0,11	1,42	1,42

*Referência 30.

3.2- LT de feixe duplo

Procedimento semelhante foi executado para os ensaios com feixe duplo, no que diz respeito à localização do ponto de máximo sinal e ao cálculo do raio dos feixes. A Figura 11 apresenta os transientes de intensidade a tempos longos obtidos para diferentes soluções de cristal violeta (CV), e os resultados obtidos são mostrados na Tabela II.

Figura 11: Sinais de LT de duplo feixe para diferentes solventes contendo CV. Cada sinal é a média de 10 aquisições, e o ajuste foi feito pela equação (9), pelo qual se determina t_c (veja Tabela II).

Tabela II: Comparação entre os valores de difusividade térmica tabelados (κ_{tab}) e calculados (κ) a partir dos valores de t_c e do raio do feixe de excitação (ω_e).

Solventes	ω_e (cm)	t_c (s)	κ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	κ_{tab} ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)*
Etanol	0,0093	0,0243	0,89	0,89
Metanol	0,0101	0,0246	1,04	1,04
Acetona	0,0095	0,0208	1,08	1,09
Água	0,0086	0,0130	1,42	1,42

*Referência 30.

Da mesma forma que para LT de feixe único, os valores de κ para os solventes foram obtidos pela relação $t_c = \omega_e^2 / 4\kappa$, os quais estão também em excelente concordância com os valores tabelados.

A Tabela II apresenta ainda a variação do raio do feixe de excitação, evidenciada aqui apenas para ilustrar alguns dos problemas encontrados. O valor de ω_e deveria ser constante, e sua oscilação é atribuída às variações de modo do laser de Nd:YAG e outras flutuações inerentes ao processo de funcionamento deste laser pulsado, que pode apresentar flutuações na potência de cerca de 15% ou mais. Os resultados da Tabela II foram obtidos de experimentos realizados em diferentes dias, o que pode incluir também algum desvio no alinhamento dos feixes em função de ajustes rotineiros na instrumentação. Porém, para experimentos realizados consecutivamente, como ocorreu com as amostras em acetona e etanol, a instrumentação não apresentou maiores problemas. Entretanto, tais flutuações não impedem o bom funcionamento da instrumentação, o que é notado pelos resultados apresentados.

4- CONCLUSÃO

A excelente concordância entre os valores de κ calculados e tabelados indica o bom funcionamento das instrumentações de LT construídas.

No caso de LT de feixe único, a utilização de diferentes absorvedores (VM e NiPTS) não influenciou significativamente os resultados (veja Tabela I), o que é previsto pelo modelo aberrante, uma vez que apenas a liberação de calor no meio é levada em conta, não importando o absorvedor.

O modelo utilizado não funciona bem para valores de θ muito maiores que 0,12. Porém, como salientado pelo próprio autor¹⁰, se o ajuste dos pontos for bom, o resultado ainda é confiável. Este fato pode também ser verificado nos resultados da Tabela I.

O entendimento da geração de um sinal de LT, de sua detecção e das formas de medir sua magnitude, será de grande importância para todas as aplicações apresentadas nos próximos capítulos.

Capítulo II

LENTE TÉRMICA INTERFACIAL DE FEIXE ÚNICO: DETECÇÃO DE UM SINAL DE LENTE TÉRMICA NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

“...and I would invite you to visit the posters of Mladen Franko...and also a deadlined poster, from Gugliotti...an interesting effect of thermal lens from interface...seems to me...two thermal lenses, one in the solid and other in the liquid phase....might be important for future studies.”

Prof. Dr. Joan F. Power (McGill University, Canada), chair da conferência Gordon sobre fototermia e fotoacústica de 1999, em New London, E.U.A., na abertura da sessão de posters.

1- INTRODUÇÃO

Na última década¹, foram desenvolvidos diversos métodos para o estudo de interfaces baseados em técnicas fototérmicas. O interesse em utilizar fototermia reside na alta sensibilidade e no carácter não-destrutivo desta classe de técnicas, qualidades importantes na investigação de superfícies. Um dos fatores que impulsionaram a aplicação e o desenvolvimento de novas técnicas fototérmicas para o estudo de filmes finos está ligado à indústria de lasers.

Sabe-se que o desenvolvimento de sistemas lasers para pesquisa e aplicações industriais é governado sobretudo pela qualidade dos componentes ópticos utilizados em sua construção. Atenção especial é dada aos recobrimentos de superfície (“optical coatings”), os quais introduzem fatores limitantes, como por exemplo a perda na reflectância, transmitância, o estabelecimento de limites operacionais devido aos danos pela própria luz laser, entre outros. Recentemente, tem havido um significativo progresso na obtenção de filmes finos para a fabricação de materiais ópticos com baixas perdas para uso em lasers de alta potência. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de novas técnicas para medir

absorbâncias na faixa de 10^{-4} - 10^{-7} foi necessário para a optimização dos novos filmes finos.

Diversos métodos fototérmicos permitem a investigação adequada de filmes finos depositados em superfícies sólidas², seja para medir suas propriedades termo-ópticas ou determinar sua espessura, homogeneidade, e absorção³⁻⁵. A metodologia pode variar, e depende do sistema de detecção do sinal fototérmico gerado. Por exemplo, considere uma deformação numa superfície sólida (dilatação térmica) induzida pela ação de um feixe de laser modulado. Tal efeito é normalmente monitorado pela deflexão⁶⁻⁹ ou pela variação de fase¹⁰⁻¹⁵ (defocagem) de um segundo feixe, localizado adequadamente em relação à deformação superficial, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Geometrias de alinhamento para a detecção dos efeitos de deflexão (A) e defocagem (B) de um feixe refletido numa superfície deformada. Le=laser de excitação; Lm=laser de monitoramento.

Outros modos de detecção, como análise de reflectância, interferometria, ou mesmo a combinação de diferentes métodos, também têm sido descritos¹⁶⁻²⁰.

Entretanto, todas estas técnicas lidam com a detecção de um sinal fototérmico de interfaces solido-gás, onde a deformação da superfície sólida é o fator fundamental nos casos de deflexão e defocagem do feixe, e a instrumentação para tal estudo utiliza normalmente dois feixes de lasers. Conforme pode ser visto na Figura 1, o alinhamento dos feixes pode influenciar muito a detecção do sinal, e constitui o principal problema destas metodologias.

A literatura apresenta poucos trabalhos envolvendo a detecção de sinais fototérmicos em interfaces sólido-líquido²¹⁻²³, os quais também apresentam a dificuldade de alinhamento dos feixes. Assim, o objetivo desta parte do trabalho foi o de estudar a possibilidade de se detectar um sinal de LT numa interface sólido-líquido, utilizando uma instrumentação simples, semelhante àquela utilizada no capítulo I, porém na configuração de reflexão.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções de NiPTS em acetona, água, etanol, e misturas destes solventes foram preparadas. A concentração de NiPTS foi determinada pela análise de espectros de amostras diluídas (Hitachi U-2000).

A instrumentação foi a mesma apresentada no capítulo I com pequenas mudanças, conforme ilustrado na Figura 2. O feixe modulado de um laser de He-Ne (TEM_{00} , 11 mW, horizontalmente polarizado) atravessou uma lente convergente ($f=7,5$ cm) incidindo obliquamente numa cubeta de quartzo de 1 mm de caminho óptico, colocada na posição horizontal sobre um suporte. O feixe refletido da interface interna da cubeta foi isolado e propagado para campo distante até atingir o

fotodiodo. As formas de detecção e aquisição do sinal foram as mesmas utilizadas em um típico experimento de LT, descritas no capítulo I.

Figura 2: Diagrama da instrumentação utilizada para a detecção de um sinal de LT de uma interface sólido-líquido. L=lente, S=obturador, M=espelhos, I=íris, D=detector. Na amostra em detalhe, o feixe de laser incide (i) numa cubeta de quartzo com espessura de 1 mm, produzindo reflexões da interface externa (re) e interna (ri), sendo esta última isolada para análise. O raio refratado (rr) gera um gradiente de índice de refração na fase líquida, o qual é monitorado pelo feixe isolado (ri).

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta um sinal de mudança de fase em função do tempo obtido da interface de uma solução aquosa concentrada de NiPTS. A amostra encontrava-se na posição de maior sinal após o foco da lente, determinada experimentalmente conforme descrito no capítulo I.

Figura 3: Sinal típico obtido pela reflexão do feixe de laser na interface quartzo/solução para um ângulo de incidência de 60° . A concentração da solução foi de $\sim 1\text{mM}$.

O sinal da Figura 3 apresenta uma característica importante. Apesar do ruído, observa-se claramente que a intensidade do feixe aumenta em função do tempo, para a amostra posicionada após o foco da lente. Este padrão de variação temporal da intensidade é o oposto daquele observado nos sinais de LT apresentados no capítulo I, os quais representam a ação de uma lente divergente que defoca o feixe de laser, diminuindo a intensidade em seu centro. O sinal obtido por reflexão tem o efeito de uma lente convergente, representando uma LT invertida.

A Figura 4 apresenta a variação do sinal em função do ângulo de incidência e da concentração de NiPTS.

Figura 4: (A) Variação do sinal de LT de interface em função do ângulo de incidência; (B) Aumento do sinal de LT em função da concentração em diferentes soluções de NiPTS. (o sinal de LT foi calculado como sendo $\Delta I/I_{\infty}$).

De acordo com o resultado da Figura 4A, o maior sinal foi detectado para um ângulo de incidência de $\sim 70^{\circ} (\pm 1^{\circ})$. Para ângulos de incidência maiores, a reflexão que volta da interface interna atinge o ângulo crítico na interface externa, e nenhum feixe retorna da amostra.

Na Figura 4B observa-se que a variação do sinal em função da concentração não é linear, ao contrário do esperado para um sinal de LT,

o que pode ser devido à alta concentração utilizada ou mesmo da influência do quartzo na transferência de calor. Tal influência foi estudada pela tentativa de determinação da difusividade térmica (κ) de misturas de solventes utilizando o ajuste pelo modelo aberrante. Foram preparadas amostras mais concentradas (5-40 mM), com o objetivo de aumentar a relação sinal-ruído e permitir um ajuste melhor dos pontos experimentais. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

Figura 5: Evolução temporal de sinais de LT de interface obtidos em soluções de NiPTS em acetona:H₂O e etanol:H₂O 1:1 (v/v).

A tentativa de ajuste pelo modelo aberrante forneceu os valores para t_c de 0,0369 e 0,0184 s para as soluções com acetona e etanol, respectivamente. Sendo o valor de ω (para a lente de $f=7,5$ cm) igual a 0,0086 cm na posição da amostra, e aplicando a relação $t_c=\omega^2/4\kappa$, obtêm-se os valores de $0,50 \cdot 10^{-3}$ e $1,00 \cdot 10^{-3}$ cm²/s para a difusividade térmica das misturas de H₂O com acetona e etanol, respectivamente. Assumindo a variação de κ proporcional à porcentagem volumétrica, os valores seriam de $1,25 \cdot 10^{-3}$ e $1,15 \cdot 10^{-3}$ cm²/s. De acordo com estes resultados, não foi observada nenhuma correlação com o valor de κ para o quartzo ($40 \cdot 10^{-3}$ cm²/s) ou entre as diferenças nos valores obtidos pelos ajustes e aqueles calculados. Entretanto, os valores de κ encontrados aproximam-se mais dos valores para os solventes do que para o quartzo, o que indica a formação de uma LT preferencialmente na fase líquida.

Apesar do ajuste pelo modelo aberrante não produzir bons resultados, os sinais estudados apresentaram novamente o perfil de uma lente invertida em relação ao previsto pelo modelo de LT convencional. Este fato chamou a atenção e fez surgir a hipótese de que o perfil da lente formada na amostra fosse dependente do caminho óptico, bem menor na reflexão do que na transmissão. Tal hipótese foi estudada utilizando-se filmes amorfos de NiPTS obtidos por simples deposição em lâminas de vidro BK7. Os filmes obtidos foram bastante heterogêneos com relação à espessura, e apesar de não terem sido caracterizados por métodos clássicos, foram utilizados para testes em ensaios de LT convencional (transmitância).

Ao se atravessar uma parte “espessa” do filme sólido de NiPTS, o feixe de laser sofreu o efeito esperado, idêntico ao observado em LT convencional (capítulo I), ou seja, foi defocado. Por outro lado, mesmo mantida constante a posição da amostra em relação ao foco da lente, o

sinal obtido em partes mais finas do filme apresentou um perfil invertido, semelhante àqueles apresentados na Figura 5. Este mesmo teste foi realizado com amostras líquidas. Gotas de soluções concentradas de NiPTS em água e etanol foram prensadas entre duas placas de vidro por meio presilhas, formando um filme líquido. O aperto diferencial nas presilhas (mais apertadas numa extremidade, menos em outra) tornou possível a obtenção de um filme fino de líquido com espessura variável. Apesar das espessuras não terem sido determinadas, foi observada a mesma inversão no sinal, sugerindo novamente a influência do caminho óptico.

A teoria de LT, tanto de feixe único como duplo, prevê a inversão do sinal em função da posição da amostra com relação ao foco da lente. De acordo com os modelos, amostras que apresentam diminuição do índice de refração com o aumento da temperatura, posicionadas após o foco da lente, provocam a divergência do feixe, enquanto que quando posicionadas antes do foco, provocam sua convergência. No entanto, a LT formada na amostra é sempre divergente, e tal inversão ocorre em função da lente posicionada antes da amostra. A equação (7) do capítulo I descreve este efeito quantitativamente.

Com o objetivo de estudar a inversão do sinal em função da posição, foram comparados experimentos na configuração convencional de LT e por reflexão. Foram preparadas amostras de NiPTS em metanol (10^{-5} M) e água ($4 \cdot 10^{-4}$ M), sendo esta última mais concentrada para os ensaios de reflexão. A Figura 6 apresenta o resultado de dois experimentos nos quais a amostra foi deslocada em relação ao foco da lente. Cada ponto representa a medida do sinal de LT na forma $\Delta I/I_{\infty}$, e o ângulo de incidência foi mantido constante ($\sim 70^{\circ}$) no ensaio por reflexão.

Figura 6: Variação do sinal de LT convencional e de interface em função do deslocamento da amostra ao longo do eixo de propagação do feixe. O ponto zero na abscissa é o foco da lente ($f=7,5$ cm).

Na Figura 6, os sinais de LT positivos indicam defocagem do feixe, enquanto os negativos indicam focagem. Os valores negativos e positivos na abscissa representam as posições antes e depois do foco da lente, respectivamente. Nota-se, portanto, que os sinais detectados por LT de interface são invertidos em relação aos sinais de LT convencional, indicando que o elemento óptico formado na interface comporta-se como uma LT convergente. Para ambos os casos, o sinal é nulo no foco da lente.

Apesar de o sinal de LT de interface ser bastante semelhante ao de LT convencional, há ainda a necessidade de outro experimento para a melhor caracterização do elemento óptico formado na amostra. Considere a ação de uma LT em um feixe que atravessa uma amostra posicionada após o foco da lente. Conforme descrito em detalhes no capítulo I, o feixe

é defocado, e sua intensidade no centro diminui. Porém, analisando a periferia do feixe observa-se exatamente o contrário.

Imaginemos um feixe que atravessa uma íris antes de atingir o detector, e que a parte analisada seja sua borda, onde a intensidade é menor, supondo um feixe do tipo TEM_{00} . Neste caso, a intensidade aumenta em direção ao centro do feixe (topo da Gaussiana). Ao ser defocado, o diâmetro do feixe aumenta, e a porção que atravessa a íris possui intensidade maior. Em LT, a intensidade do feixe é atenuada de um modo geral pela absorbância da amostra, mas a intensidade no centro ainda é maior que nas bordas (pelo menos para o caso de feixe único e amostras diluídas). Assim, um sinal de LT que apresenta defocagem quando a parte analisada é o centro do feixe, apresentará um aumento de intensidade quando as bordas do feixe forem analisadas, e vice-versa. Como a LT formada na amostra é esférica, pois o perfil de intensidades do feixe varia radialmente a partir do centro, esta inversão é observada em toda a periferia do feixe. Um exemplo do esquema de detecção deste efeito está ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Análise da periferia de um feixe durante defocagem. Em $t=0$, o efeito da LT ainda não é notado. Após a defocagem, mantida a posição da íris (círculo preto), a porção analisada apresenta maior intensidade.

De acordo com a análise descrita na Figura 7, para uma lente esférica, o sinal nas bordas deve inverter, qualquer que seja o ponto da periferia estudado. Assim para verificar a natureza do elemento óptico formado nos experimentos de LT de interface, a periferia de um sinal foi analisada, e os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8: Sinais obtidos pela análise nos planos vertical e horizontal da periferia de um feixe refletido da interface sólido-líquido (I=íris).

O sinal analisado na Figura 8 foi um típico sinal de LT de interface, onde a intensidade *no centro* aumentou, indicando convergência. Conforme demonstrado anteriormente, o perfil dos sinais da periferia deveria inverter em todas as posições, caso o elemento óptico formado na interface fosse uma lente esférica. Porém, tal comportamento não foi observado, conforme pode ser visto na Figura 8. A inversão do sinal foi observada preferencialmente no plano horizontal, e não no vertical, indicando que a LT formada na amostra atua em apenas uma direção. Tal característica não é observada em lentes esféricas, mas sim cilíndricas, cuja espessura varia em apenas uma direção.

Provavelmente a atuação preferencial da LT de interface ocorre em função do feixe incidir na amostra obliquamente. Neste caso, a área da interface iluminada pelo feixe tem a forma de uma elipse, onde as bordas do feixe estão mais próximas de seu centro em uma direção do que em outra. Um feixe com tal perfil seria, portanto, mais intenso na parte mais estreita da elipse, provocando uma variação no índice de refração preferencialmente nesta direção, originando o efeito descrito na Figura 8. Porém, esta justificativa leva em conta apenas a variação do índice de refração da interface, sem incluir outros possíveis efeitos como a reflexão de uma onda térmica nas paredes da cubeta, cuja espessura era de apenas 1 mm, ou mesmo a variação na quantidade de luz refletida (reflectância fototérmica), já que a temperatura da interface aumentou.

Apesar do estudo sobre ondas térmicas ter sido introduzido em meados de 1860 por Lord Kelvin e A. J. Angström para a determinação da difusividade térmica, a existência de tais ondas ainda gera debates na literatura²⁴. Por outro lado, a intensidade de um feixe de luz refletido pode variar significativamente em função da temperatura da superfície, e este efeito (reflectância fototérmica) já foi aplicado ao estudo de filmes e interfaces^{6, 19}.

A medida da reflectância pode ser facilmente determinada coletando-se toda a luz refletida no fotodiodo (sinal integrado), ao invés de simplesmente medir a intensidade em seu centro. Este experimento foi realizado com uma solução de NiPTS em etanol:H₂O (1:1 v/v), para um ângulo de incidência do feixe de $67^0(\pm 1^0)$. Os sinais foram medidos no osciloscópio ($\Delta I/I_\infty$) em função da posição da amostra em relação ao foco da lente (Figura 9).

Figura 9: Variação da reflectância em função da posição da amostra. O zero na abscissa é o foco da lente ($f=7,5$ cm).

Conforme esperado, foi observada uma variação na intensidade da luz refletida da interface interna da cubeta, com o máximo sinal detectado quando a amostra foi posicionada no foco do feixe de laser. Os sinais de reflectância da Figura 9 apresentaram baixa intensidade em relação aos sinais de variação de fase (focagem), porém indicam que o fenômeno deve ser tratado como uma combinação de efeitos, o que certamente explica a diferença nos valores de κ determinados anteriormente pelo modelo aberrante, o qual prevê apenas mudanças de fase.

Os estudos envolvendo reflectância serão apresentados separadamente no próximo capítulo, já na forma de aplicações desta metodologia.

4- CONCLUSÃO

O sinal fototérmico detectado em interfaces sólido-líquido assemelha-se a um sinal de LT convencional, porém com perfil invertido. O aumento da intensidade no centro do feixe e a análise da periferia do sinal indicam que o elemento óptico formado na amostra é uma lente

convergente cilíndrica, e não divergente esférica, como no caso clássico de LT por transmitância.

A tentativa de ajuste dos sinais para a determinação de κ não forneceu bons resultados, o que se explica pelo simples fato de os sinais apresentarem variações também na reflectância, e não apenas na fase conforme previsto pelo modelo aplicado. A contribuição da reflectância deve ser isolada para que o modelo aberrante possa ser testado na configuração de reflexão.

A inversão do sinal em função do caminho óptico pode ser uma importante ferramenta para a determinação de espessuras de filmes finos. Este estudo está sendo levado adiante em nossos laboratórios, e constitui agora parte do projeto de pesquisa de outros alunos do grupo.

A separação dos fenômenos de reflectância e fase e uma aplicação desta metodologia para o estudo de interfaces serão descritas nos próximos capítulos.

Capítulo III

VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE UMA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO PRÓXIMO AO ÂNGULO CRÍTICO

“Fortunately, we are living in a nonlinear world.”

Y. R. Shen, em “The Principles of nonlinear Optics”, 1984.

1- INTRODUÇÃO

Todo o trabalho apresentado neste capítulo foi fruto de uma colaboração com o grupo de Ótica Quântica e Não-Linear do Instituto de Física da USP, com a participação do aluno de doutorado Marcelo Martinelli. Esta colaboração nasceu tendo como base comum os ensaios de Varredura Z por reflexão, utilizados pelo grupo da Física para o estudo das propriedades não-lineares de certos materiais, como cristais líquidos e arseneto de gálio.

Durante um levantamento bibliográfico, foi notada a semelhança entre os trabalhos desenvolvidos pelos dois grupos, onde a principal diferença era a existência de um efeito térmico no nosso estudo. Todos os experimentos foram realizados em conjunto no laboratório do grupo da Física, sendo o modelo matemático utilizado desenvolvido por M. Martinelli. Os trabalhos incluíram também simulações no computador, mas serão apresentados aqui somente os resultados finais. Houve ainda uma pequena série de experimentos com cristais líquidos, cujos resultados não serão apresentados devido ao fato deste trabalho não ter sido finalizado.

Serão descritas brevemente as técnicas de Varredura Z e suas variações, como Varredura Z de Reflexão e Varredura Z de Reflexão Inclínada, tendo sido esta última desenvolvida pelo grupo da Física.

1.1- Varredura Z por transmissão (Z-scan)

Desenvolvido por M. Sheik-Bahae¹ em 1989, o método de z-scan é usado para medir a não-linearidade absorptiva e refrativa de um material, baseando-se no efeito de auto-modulação (auto-focalização ou defocalização) induzido num feixe Gaussiano que atravessa uma amostra. O efeito de auto-modulação ocorre devido a variações no índice de refração do material originadas por efeitos não-térmicos não-lineares, tais como inversão de população, polarização eletrônica, reorientação molecular, etc. O gradiente de índice de refração gerado no material age como uma lente, focando ou defocando o feixe, dependendo do caráter positivo ou negativo da não-linearidade induzida. O método de Z-scan de feixe único é considerado um dos mais simples e precisos para a medida de parâmetros não-lineares. O efeito induzido no feixe e a forma de detecção lembram muito um experimento de lente térmica, conforme pode ser visto pelo esquema experimental da Figura 1.

Figura 1: Esquema básico da instrumentação para experimentos de Z-scan por transmissão. Variações de fase e amplitude são medidas pelos detectores D_1 e D_2 , respectivamente (BS=divisor de feixe, L=lente, I=íris).

Na Figura 1, o feixe modulado de um laser com perfil Gaussiano de intensidades é focado por uma lente convergente. Após atravessar a amostra, o feixe tem sua porção central isolada por uma íris antes de atingir o detector D_1 . O sinal observado é uma mudança de fase (focagem ou defocagem), que depende da posição da amostra e da variação no índice de refração do meio, o qual por sua vez depende da intensidade do feixe incidente (não-linearidade refrativa). Ao atravessar a lente convergente, o feixe tem seu diâmetro reduzido para um valor mínimo no ponto focal, voltando a aumentar após esta posição. Portanto, a relação entre a potência do feixe e sua área (intensidade do feixe) varia ao longo de eixo de propagação (eixo z). A variação de fase em função do deslocamento da amostra ao longo do eixo z (varredura no eixo z) ocorre em função da não-linearidade refrativa do material, o que permite a determinação de seu índice de refração não-linear. O perfil da curva obtida é semelhante ao daquelas apresentadas na Figura 6 do capítulo II.

Da mesma forma que ocorre com o índice de refração, a absorbância de uma material pode também variar com a intensidade (não-linearidade absorptiva), como é o caso da absorção de múltiplos fótons² ou da saturação da absorção³ por uma única frequência. Na Figura 1, a medida do termo não-linear da absorção é feita coletando-se todo o feixe no detector D_2 (medida de amplitude) com o auxílio de uma segunda lente. A curva obtida neste caso assemelha-se a uma Lorentziana.

A técnica desenvolvida por Sheik-Bahae para a determinação do coeficiente de absorção e do índice de refração não-lineares encontra hoje aplicações também com feixe duplo⁴, em conjunto com lente térmica⁵, com feixes “top-hat”⁶, e para o estudo de propriedades lineares de filmes finos⁷. Algumas variações da técnica original, relevantes para o trabalho aqui apresentado, serão descritas nos próximos itens.

1.2- Varredura Z por reflexão (RZ-scan)

Nos experimentos originais de Z-scan por transmissão, foram observadas mudanças de fase e de amplitude no campo elétrico que atravessava uma amostra. No entanto, tais medidas podem ser feitas somente em materiais transparentes, onde a intensidade do feixe transmitido é mensurável. Já para o caso de amostras com alta absorção ou opacas, esta técnica é impraticável. Tendo em vista estas dificuldades, um novo método foi desenvolvido em 1994 por Petrov^{8, 9} para analisar a distorção de um feixe refletido pela amostra durante a varredura Z (RZ-scan). A instrumentação apresentada na Figura 2 é basicamente a mesma usada em varredura Z por transmissão, porém neste caso se analisa o feixe refletido.

Figura 2: Esquema de instrumentação para ensaios de RZ-scan. Variações de fase e amplitude são medidas pelos detectores D_1 e D_2 , respectivamente. Uma plataforma (P) desloca a amostra (a) e o espelho (M) ao mesmo tempo sem variar o ângulo de incidência. As curvas teóricas são bastante semelhantes às obtidas com Z-scan por transmissão, apresentando uma pequena distorção.

1.3- Varredura Z de reflexão com luz polarizada

O método de RZ-scan por reflexão apresenta uma desvantagem em relação à sensibilidade. No Z-scan por transmissão, o uso de uma amostra mais espessa irá aumentar as distorções de fase e amplitude geradas pelos termos não-lineares facilitando a detecção do sinal, mas tal possibilidade não existe na técnica por reflexão. Porém, se na reflexão for possível reduzir apenas o termo linear, a variação relativa da parte não-linear será maior. Assim, a proposta de Martinelli¹⁰ foi a redução do termo linear da reflexão de Fresnel¹¹ próximo ao ângulo de Brewster¹¹.

Desta forma, o método usa a mesma configuração por reflexão, com a diferença de usar luz polarizada paralelamente ao plano de incidência. Este método apresenta um aumento de ~30 vezes na sensibilidade em relação ao método de RZ-scan original, permitindo sua aplicação para amostras com pequenas variações de índice de refração.

Fenômeno semelhante pode ocorrer com efeitos térmicos. No caso de uma amostra absorvedora, estudada por técnicas fototérmicas, seria interessante que uma quantidade maior de luz interagisse com a amostra, já que estes sinais dependem da potência do feixe. Portanto, foi levantada a hipótese de se trabalhar próximo ao ângulo crítico¹¹ com uma amostra na qual houvesse geração de calor, e analisar a luz refletida da mesma forma que num típico experimento de RZ-scan.

1.4- Varredura Z de reflexão próximo ao ângulo crítico

Este modelo foi desenvolvido para estudar os efeitos da variação do índice de refração sobre a fase e a amplitude do feixe refletido de uma interface vidro (prisma)/solução. Foi assumido inicialmente que a variação do índice de refração ocorrerá somente no meio 2 (solução), não havendo qualquer alteração no meio 1 (prisma). Conforme dito anteriormente, há um aumento na sensibilidade do efeito não-linear para a

reflexão de uma interface quando estudada próxima ao ângulo de Brewster, provocada pela redução do termo linear. Assim como no trabalho de Martinelli¹⁰, o objetivo desta parte do trabalho é observar um aumento relativo nos efeitos não-lineares na reflexão, com o ângulo de incidência próximo ao ângulo crítico. A análise parte diretamente da equação de Fresnel¹¹ para a reflexão, porém considerando os termos não-lineares dos índices de refração.

O índice de refração total de uma amostra pode ser considerado como possuindo uma parte linear e outra não-linear, dependente da intensidade do feixe, segundo a equação:

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (1)$$

onde n_0 é o termo linear e n_2 o termo não-linear. I corresponde à intensidade do feixe em um dado ponto da amostra, a qual varia em função da posição ao longo da direção de propagação do feixe.

O índice de refração também pode ser expresso em função de um número complexo, incluindo a atenuação que uma onda eletromagnética sofre no meio devido à absorção. Este índice de refração complexo é dado por:

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (2)$$

onde n é a parte real com respeito à variação de velocidade da onda, e κ é o coeficiente de extinção, constituindo a parte imaginária. Como mostrado anteriormente, o índice de refração possui uma parte não-linear. No caso de um índice de refração complexo levando em conta o termo não-linear temos:

$$\tilde{n}(I) = (n_0 + i\kappa_0) + (n_2 + i\kappa_2).I, \quad (3)$$

onde os termos com índice 2 são a parte não-linear, dependentes da intensidade I .

De acordo com a equação de Fresnel, o coeficiente de reflexão de uma interface constituída pelos meios 1 e 2 é função dos respectivos índices de refração, do ângulo de incidência, e da polarização do feixe. Para a polarização paralela ao plano de incidência, temos que:

$$r_p(\theta, \tilde{n}_2) = \frac{\tilde{n}_2^2 \cos\theta - \tilde{n}_1 \sqrt{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2\theta}}{\tilde{n}_2^2 \cos\theta + \tilde{n}_1 \sqrt{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2 \sin^2\theta}}, \quad (4)$$

onde r_p é o coeficiente de reflexão, $\tilde{n}_1$ e $\tilde{n}_2$ são os índices de refração complexos dos meios 1 e 2, respectivamente, e θ é o ângulo de incidência, considerando então que a variação do índice de refração é proporcional à intensidade do feixe incidente.

O campo elétrico de um feixe Gaussiano é descrito pela equação:

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{q_0}{q(z)} \exp\left(-\frac{ik\rho^2}{2q(z)} - ikz\right), \quad (5)$$

onde se nota a dependência da intensidade do feixe ao longo do eixo z e da distância radial ρ . Nesta equação, o termo $q(z)$ é composto por uma parte real e uma imaginária, e q_0 é o valor de q para $z=0$, sendo que:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi\omega(z)^2}, \quad (6)$$

onde λ é o comprimento de onda, R é o raio de curvatura da frente de onda do feixe, expresso como:

$$R(z) = z \left[1 + (z_0 / z)^2 \right], \quad (7)$$

e $\omega(z)$ é o raio do feixe na posição z , cuja variação com a posição é:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + (z / z_0)^2 \right]. \quad (8)$$

Nesta equação, z_0 é o comprimento de Rayleigh, e ω_0 é o raio do feixe na cintura. A relação entre z_0 e ω_0 é descrita pela equação:

$$z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda. \quad (9)$$

Da equação do feixe Gaussiano (5), podemos calcular a intensidade do feixe a partir do quadrado do módulo do campo pela expressão:

$$I(\rho, z) = I_0 \frac{1}{[1 + (z / z_0)^2]} \exp(-2\rho^2 / \omega(z)^2). \quad (10)$$

O índice de refração no segundo meio passa a ser expresso por:

$$\tilde{n}_2(\rho, z) = \tilde{n}_2 + \Delta n \frac{1}{[1 + (z / z_0)^2]} \exp(-2\rho^2 / \omega(z)^2), \quad (11)$$

onde Δn é proporcional à I_0 .

Foram executadas simulações dos resultados para a reflexão em um meio não-linear, normalizada pela reflexão linear. Todos os cálculos e

simulações foram feitos para as duas condições de polarização (paralela e perpendicular), porém só nos interessa o caso da polarização paralela ao plano de incidência, já que este modelo é uma variação daquele desenvolvido para o ângulo de Brewster. A Figura 3 apresenta a instrumentação utilizada para esses ensaios.

Figura 3: Esquema para análise do feixe refletido próximo ao ângulo crítico: P = polarizador, WP = placa de meia-onda, BS = divisor de feixe, Dr = detector de referência, S = obturador, L = lente convergente, M = espelho, I = íris, D₁ e D₂ = detectores de fase e amplitude, respectivamente. A amostra (detalhe) foi preparada colando-se na base de um prisma uma placa de vidro, e preenchendo o espaço formado (1 mm) com uma solução de NiPTS.

Nota-se que foi utilizado um detector de referência, necessário devido às flutuações do laser de He-Ne, que podem chegar a 10%. A intensidade normalizada medida no detector D₂ será dada por:

$$I_2(\theta, z) = \frac{\int_0^\infty |E(\rho, z)r(\theta, n(I))|^2 \rho d\rho}{\int_0^\infty |E(\rho, z)r(\theta, n)|^2 \rho d\rho}, \quad (12)$$

que mostrará as variações de intensidade provocadas pelo termo não-linear. Já a intensidade normalizada no centro do feixe medida pelo detector D_1 será:

$$I_1(\theta, z) = \frac{\left| \int_0^\infty E(\rho, z) r(\theta, n(I)) \rho d\rho \right|^2}{\left| \int_0^\infty E(\rho, z) r(\theta, n) \rho d\rho \right|^2}, \quad (13)$$

que representa o campo propagado para uma grande distância a partir do foco da lente.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Na instrumentação da Figura 3, foi utilizado um laser de He-Ne de 12 mW e um obturador operando em intervalos de abertura e fechamento de 0,5 segundo. A distância focal da lente convergente foi de 8,84 cm, com $z_0 = 0,75$ cm. O raio do feixe no foco, determinado pela técnica de “knife-edge”, foi de 39 μm .

Um prisma equilátero de vidro BK7 foi colocado sobre um goniômetro para a determinação da dependência angular os sinais, e seu ângulo de giro pôde ser medido numa escala com precisão 0,1 grau. O prisma e os espelhos são solidários a uma plataforma móvel (como na Figura 2) a qual foi deslocada ao longo do eixo de propagação do laser, permitindo assim manter o alinhamento.

A instrumentação foi controlada por um computador, usando programas desenvolvidos pelo grupo da Física. Uma placa de aquisição foi utilizada para a coleta dos sinais, também registrados por um osciloscópio. Nos casos de baixa relação sinal-ruído, os sinais utilizados para os cálculos foram obtidos pela média de 120 aquisições.

A amostra foi uma solução concentrada (~30 mM) de níquel tetrassulftalocianina tetrassódica (NiPTS) (Aldrich) em solução etanol/água 1:1 (v:v). O valor do índice de refração do prisma é de 1,515 (dado tabelado para vidro BK7), enquanto que o da solução foi de 1,358($\pm 0,006$), valor calculado com base na determinação do ângulo de Brewster. O valor encontrado para o ângulo crítico (θ_c) da interface prisma/solução foi de 63,7°.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta os sinais de fase+amplitude e amplitude, medidos pelos detectores D₁ e D₂ (veja Figura 3).

Figura 4: Evolução temporal dos sinais normalizados de amplitude e fase+amplitude na mesma posição em relação ao foco da lente. O ganho dos detectores foi diferenciado para uma melhor visualização dos sinais no mesmo gráfico.

O sinal de amplitude diz respeito às mudanças nas propriedades reflexivas da superfície da amostra em função do aquecimento local. Este sinal é máximo quando a amostra está posicionada no foco do feixe, e não sofre inversão em relação à posição da amostra. Já o sinal do detector com a íris apresenta tanto a distorção de fase como a variação na reflectância. O sinal de fase é mínimo quando a amostra está no foco do feixe, e apresenta a inversão característica de um sinal de LT. A variação destes sinais em função da posição está apresentada na Figura 5.

Figura 5: Variação do sinal em função da posição relativa da amostra (ângulo de incidência de $61,8^\circ$): (A) Fase+amplitude; (B) Amplitude.

A Figura 5A apresenta a variação do sinal medido no detector D_1 (Figura 3), que é uma assinatura típica de um ensaio de Z-scan, porém obtida na configuração de reflexão. Cada ponto neste gráfico representa o sinal combinado de fase+amplitude, o que infelizmente não permite o ajuste por nenhum modelo conhecido.

Já para o detector de amplitude (D_2), a variação do sinal com a distância está apresentada na Figura 5B. O ajuste é feito conforme descrito por Petrov⁹, de acordo com a equação:

$$I(z) = I_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial n} \right) \frac{\text{Re}[\Delta n_0]}{r} \frac{z_0^2}{z^2 + z_0^2} \right], \quad (14)$$

onde $\delta r / \delta n$ representa a variação do coeficiente de reflexão em função do índice de refração, e Δn_0 a variação do índice de refração da fase líquida na cintura do feixe. O ajuste forneceu o valor de $2,5 \cdot 10^{-3} (\pm 0,1)$ para Δn_0 .

Nas simulações (não apresentadas), a variação do índice de refração para o prisma foi uma ordem de magnitude menor que aquela obtida para a fase líquida, e portanto pode ser negligenciada.

Os resultados da Figura 5 permitem conhecer as posições onde os sinais serão máximos, tanto os de amplitude como os de fase+amplitude. Estas posições foram utilizadas nos experimentos para o estudo da dependência angular dos sinais, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.

Figura 6: Dependência angular da variação dos sinais normalizados ($\Delta I/I_\infty$) de amplitude (bolas brancas) e fase+amplitude (bolas pretas) próximo ao ângulo crítico ($\theta_c = 63,7^\circ$). A linha cheia é o resultado da simulação pela equação (12) para os sinais de amplitude.

Na Figura 6, observa-se um aumento relativo dos sinais conforme o ângulo de incidência se aproxima do ângulo crítico ($\theta_c = 63,7^\circ$). A partir deste ângulo, toda a luz é refletida, e atinge-se a condição conhecida como “reflexão interna total”. Quando a incidência se dá em θ_c ou acima, forma-se no meio para o qual a luz seria refratada uma onda evanescente¹¹. (Há poucos relatos na literatura sobre a aplicação de onda evanescente em LT^{12, 13}, com o objetivo de se estudar superfícies. Nestes trabalhos, a onda evanescente sempre é gerada por um laser de alta potência, agindo como fonte de excitação).

Conforme o ângulo de incidência se aproxima de θ_c , a quantidade de luz que penetra na amostra diminui devido ao efeito de reflexão total, e assim a contribuição térmica para a variação do índice de refração também diminui. Entretanto, antes de se atingir θ_c , a dependência relativa

do coeficiente de reflexão em função do índice de refração ($\delta r/\delta n$, equação 14) aumenta. Isso ocorre porque, ao mesmo tempo em que r aumenta com a aproximação ao ângulo crítico, a variação de n diminui. Portanto, o aumento relativo no termo $\delta r/\delta n$ é o responsável pelo aumento de ~ 4 vezes detectado no sinal de amplitude.

Aumento semelhante ocorreu para o sinal que contém uma variação de fase (fase+amplitude), porém sua magnitude não foi completamente nula após θ_c . O fraco sinal detectado neste caso é atribuído à onda evanescente, a qual mesmo sofrendo grande atenuação devido à alta absorbância da amostra, ainda produz um sinal de fase mensurável.

4- CONCLUSÃO

A técnica de RZ-scan constitui uma interessante alternativa para o estudo de interfaces devido a sua simplicidade. A variação do sinal de amplitude em função da posição da amostra permitiu a determinação da mudança no índice de refração devido a um aumento no termo não-linear, e os sinais detectados próximos ao ângulo crítico apresentaram um aumento relativo de ~ 4 vezes em função da variação na reflectância.

Foi observado um aumento também no sinal de fase, porém o modelo proposto a partir das equações de Fresnel possibilitou somente o estudo da variação na amplitude. O modelo assumiu variações no índice de refração apenas da fase líquida, e simulações feitas no computador indicaram a validade desta aproximação (resultados não apresentados). Entretanto, a deformação da fase sólida não pode ser totalmente negligenciada, uma vez que o calor gerado numa interface pode difundir para ambos os meios que a formam. Portanto, se ocorreu deformação da fase sólida, este efeito não influenciou os resultados obtidos.

Capítulo IV

LENTE TÉRMICA EM AMOSTRAS OPACAS: DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE SOLVENTES

“What difference does it make, provided it gives the right results?”

Irving Langmuir, respondendo ao comentário de Albert W. Hull, que apontava problemas em uma de suas teorias sobre transferência de calor (Nature, 181, 148, 1958).

1- INTRODUÇÃO

No capítulo anterior, foi descrita uma aplicação da técnica de LT para o estudo de interfaces. Foi demonstrada a influência da reflectância nos sinais detectados, e um modelo foi proposto e aplicado visando a determinação de propriedades não-lineares da amostra com base nestes sinais. Entretanto, não foi aplicado nenhum modelo aos sinais que incluem variações de fase (focagem ou defocagem), e portanto nenhuma propriedade da amostra pôde ser determinada a partir de tais medidas.

Os sinais com efeitos combinados de reflectância fototérmica e LT apresentam algumas dificuldades as quais impedem o desenvolvimento de um modelo para seu tratamento. Os problemas começam na separação dos efeitos, nem sempre possível, mesmo por meio da técnica de RZ-scan. Os efeitos ocorrem simultaneamente, e a magnitude dos sinais depende praticamente dos mesmos parâmetros, como potência do feixe, absorção da amostra, condutividade térmica, difusividade térmica, entre outros, o que é devido ao fato de ambos serem efeitos fototérmicos.

Em virtude de tais dificuldades, optou-se por aplicar uma outra aproximação para verificar a validade de modelos já existentes para o tratamento dos sinais de LT (mudança de fase), como o modelo aberrante¹.

1.1- Hipótese

No capítulo anterior, a técnica de RZ-scan permitiu a medida de sinais de reflectância e sinais combinados para uma mesma posição da amostra. No entanto, os sinais que apresentaram mudança de fase não foram tratados pelo modelo proposto, o qual previa fundamentalmente mudanças na reflectância. Como não foi possível separar os sinais de fase, uma nova tentativa foi proposta: a subtração da mudança da intensidade do feixe devido à reflectância da variação devido aos efeitos combinados. A ideia foi a de se obter um sinal cuja variação na intensidade fosse puramente devido à mudança de fase do feixe, permitindo a aplicação do modelo aberrante de LT. Entretanto, este modelo não conseguiu ajustar os pontos das curvas obtidas por subtração, e outra estratégia foi adotada.

Sabe-se que um sinal de fase apresenta um ponto de máximo em função da posição da amostra em relação ao foco da lente, conforme estudado nos capítulos I e II. Porém, o mesmo ocorre para sinais de reflectância, cuja posição de máximo é no foco, onde a intensidade do feixe é maior. Portanto, optou-se por detectar sinais de fase e reflectância nas suas posições de máximo e tentar estabelecer uma relação empírica através da qual fosse possível a determinação de parâmetros da amostra, como a difusividade térmica (κ).

Conforme demonstrado no capítulo II, um sinal de LT de interface possui influência da reflectância, porém admite o ajuste pelo modelo de LT. A nova hipótese baseia-se então na possibilidade de se aplicar o mesmo modelo, desenvolvido para mudança de fase, a um sinal de reflectância. De forma interessante, será demonstrado que este procedimento, apesar de ser questionável, permite a determinação de κ .

2- MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas nesta parte do trabalho foram as mesmas descritas no capítulo I para os experimentos de LT de feixe único. Foram utilizados como solventes água, etanol, acetona e metanol, e diferentes absorvedores como níquel tetrassulftalocianina (NiPTS) e verde de malaquita (VM).

A instrumentação utilizada foi a mesma apresentada no capítulo I, porém na configuração por reflexão. Os valores para o raio do feixe no foco (ω_0) e na posição de máximo sinal de LT ($+\sqrt{3} z_c$) foram de 0,0125 e 0,025 cm, respectivamente. A posição do foco para esta instrumentação foi determinada no capítulo I. A amostra preencheu uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, e o ângulo de incidência foi de $60^\circ(\pm 1^\circ)$.

Os sinais obtidos com a amostra posicionada no foco do feixe foram detectados coletando-se toda a luz no fotodiodo (reflectância). Aqueles obtidos na posição $+\sqrt{3} z_c$ foram detectados com uma íris antes do fotodiodo. A equação (6) do capítulo I foi empregada para o ajuste dos sinais, da qual se obteve o valor de t_c . A difusividade térmica dos solventes (κ) foi calculada pela relação $t_c = \omega^2/4\kappa$, onde ω é o raio do feixe na posição de máximo sinal de fase.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras de 1 a 3 apresentam os resultados com soluções de etanol, acetona e água. Para metanol, o sinal de fase foi também obtido com a amostra na posição $-\sqrt{3} z_c$, e os resultados são mostrados na Figura 4.

Figura 1: Sinais de fase e reflectância obtidos por LT de interface em uma solução de VM em etanol. O valor de t_c , em segundos, foi obtido pelo ajuste com o modelo aberrante.

Figura 2: Idem para uma solução de VM em acetona.

Figura 3: Idem para uma solução de NiPTS em água.

Figura 4: Idem para uma solução de VM em metanol. Para a fase, os símbolos (+) e (-) representam os sinais obtidos com a amostra nas posições de máximo após e antes do foco da lente, respectivamente.

Os resultados apresentados nas Figuras de 1 a 4 mostram que todos sinais foram bem ajustados pelo modelo de LT empregado, incluindo aqueles de reflectância. Na verdade, todos os sinais de “fase” detectados apresentam uma contribuição da reflectância, pois os efeitos não foram separados completamente. No entanto, foi possível pelos ajustes obter valores para o tempo característico t_c , o qual tem sua origem na transferência de calor induzida pela interação com feixes Gaussianos².

Por não estar relacionada com variações de fase ou reflectância, a definição deste tempo característico ($t_c = \omega^2/4\kappa$) pode ser aplicada em qualquer caso³. Assim, a Tabela I apresenta os valores de κ obtidos pela definição de t_c , onde seu valor foi tomado como sendo *a soma dos tempos característicos dos sinais de fase e reflectância*. O valor utilizado para ω foi o raio do feixe na posição de máximo sinal para os sinais de fase (0,025 cm).

Tabela I: Valores da difusividade térmica (κ) dos solventes determinados por LT de interface a partir da soma dos tempos característicos (t_c , em segundos) para cada tipo de sinal.

Solvente	t_c f	t_c r	t_c	κ (10^{-3} cm ² /s)	κ_{tab} (10^{-3} cm ² /s)*
Etanol	0,101	0,083	0,184	0,85	0,89
Metanol (+)	0,095	0,063	0,158	0,99	1,04
Metanol (-)	0,077	0,063	0,140	1,12	
Acetona	0,080	0,051	0,131	1,19	1,09
Água	0,051	0,064	0,115	1,36	1,42

t_c f = fase, t_c r = reflectância, t_c = tempo total, κ_{tab} = valores tabelados.

*Ref. 4.

Os valores de κ calculados estão em boa concordância com os valores tabelados. Para o caso da amostra com metanol, foi mostrado também que a soma do tempo característico de um sinal de fase antes do foco da lente com aquele obtido do sinal de reflectância ainda fornece bons resultados. A utilização de dois absorvedores diferentes não influenciou nos resultados, conforme demonstrado no capítulo I.

A determinação dos valores de κ por esta metodologia é questionável em função de algumas procedimentos adotados. Por exemplo, os ajustes foram feitos por um modelo descrito para análises de transmitância, mas a configuração usada foi a de reflexão. O valor do raio do feixe foi tomado como sendo aquele da posição de máximo para um sinal de fase, e este mesmo valor foi aplicado para a obtenção do tempo característico do sinal de reflectância, com a amostra no foco. O valor do raio do feixe nesta posição de máximo sinal de reflectância é exatamente a metade do valor usado nestes cálculos. Há também o fato de que ambos os efeitos (fase e reflectância) ocorrem simultaneamente, e a soma dos tempos característicos não possui significado físico.

Entretanto, os resultados apresentados na Tabela II surpreendem pela boa concordância com os valores tabelados e pelo fato de ter sido possível diferenciar valores de κ bastante próximos, mesmo utilizando um modelo elaborado a partir de uma hipótese questionável. Além disso, estes experimentos mostraram ser possível a aplicação de um modelo de LT para amostras opacas.

Não há relatos de aplicações semelhantes na literatura, provavelmente porque o método empregado fere os princípios da óptica mais elementar. A definição do tempo característico foi arbitrariamente modificada, passando de $t_c = \omega^2/4\kappa$ para $t_{cr} + t_{cf} = \omega^2/\kappa$, sem uma justificativa clara. Mas o problema torna-se mais interessante ainda se considerarmos

t_c como sendo o produto, e não a soma dos valores obtidos dos sinais de reflectância e fase. Com base na Tabela I, o produto dos valores de t_c obtidos para o caso da água é 0,00326. Substituindo este valor na relação $t_c = \omega^2 / 4\kappa$ e tomando o valor de ω como 0,025 cm (como feito anteriormente), obtemos o valor de $47,9 \cdot 10^{-3}$ para κ . A mesma conta, feita para o caso da acetona, fornece o valor de $38,3 \cdot 10^{-3}$. Estes valores se aproximam bastante do valor de κ para o quartzo⁴, que é de $40 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Porém, o produto de dois valores de t_c implica em s^2 , e assim a unidade de κ encontrada seria de cm^2/s^2 , o que não pode mais ser caracterizado como difusividade térmica. Além disso, os valores de κ encontrados por este cálculo para etanol e metanol não se aproximaram tanto do valor para o quartzo, e talvez estes resultados para o quartzo devam ser considerados apenas como sendo uma coincidência.

4- CONCLUSÃO

A aplicação do modelo aberrante de LT para os sinais obtidos na configuração por reflexão permitiu a determinação de κ dos solventes, apesar dos problemas envolvendo a metodologia empregada. Os resultados obtidos se aproximaram bastante dos valores tabelados, e apresentaram a mesma exatidão observada nos experimentos de LT convencional, permitindo a diferenciação de valores próximos.

O procedimento adotado foi questionável no que diz respeito ao emprego de um modelo desenvolvido para transmitância na análise de um sinal obtido por reflexão, porém os resultados mostraram ser possível a determinação de κ em amostras opacas por uma forma rápida, simples, nova, e não-destrutiva. Tal determinação é um dado valioso para a indústria de materiais⁵⁻⁷, e os experimentos aqui apresentados poderão ser importantes para futuros estudos.

Capítulo V

MONOCAMADAS NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS E SUA INFLUÊNCIA NO EFEITO MARANGONI INDUZIDO POR LASER

“You are living on a Plane. What you style Flatland is the vast surface of what I may call a fluid, on, or in, the top of which you and your countrymen move about, without rising above it or falling below it.”

Edwin A. Abbott, em “Flatland, a romance of many dimensions”, 1884.

“To-day, however, I propose to tell you of a real two-dimensional world in which phenomena occur that are analogous to those described in ‘Flatland’. I plan to tell you of the behavior of molecules and atoms that are held at the surfaces of three-dimensional solids and liquids.”

Irving Langmuir, Science, 84, 379 (1936).

“Insoluble monolayers are strange things.”

George L. Gaines Jr., em “Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces”, 1966.

1- INTRODUÇÃO

Até agora, as metodologias desenvolvidas têm sido aplicadas ao estudo de interfaces sólido-líquido. Neste capítulo, serão apresentados os primeiros resultados com interfaces líquido-gás, incluindo o efeito de monocamadas insolúveis.

A instrumentação utilizada e a forma de análise dos sinais serão basicamente as mesmas, porém a interpretação dos resultados leva em conta outros fenômenos, e requer também o conhecimento das propriedades das monocamadas de surfactantes. Além disso, o aquecimento local da superfície de um líquido absorvedor gera gradientes de tensão superficial, fato não discutido anteriormente. Desta forma, antes da apresentação da literatura relevante ao assunto e da metodologia propriamente dita, será necessária a introdução de conceitos não mencionados anteriormente, relacionados com as propriedades dos líquidos e dos filmes monomoleculares.

Os fenômenos observados serão explicados com base nestes conceitos, somados à experiência adquirida com o estudo de interfaces sólido-líquido.

1.1- Tensão superficial de líquidos

Consideremos a interface ar-água como um exemplo de uma interface líquido-gás.

Uma molécula de água do interior da massa líquida sofre atração de suas vizinhas em todas as direções. Já uma molécula na interface ar-água sofre atração apenas das moléculas ao seu lado e abaixo, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Esquema representando as forças de atração entre moléculas de água localizadas na superfície (em contato com o ar) e no interior da massa líquida.

A atração diferencial entre as moléculas localizadas na superfície gera uma resultante que aponta para o interior do líquido (não indicada na Figura 1). Esta força, chamada de pressão interna, apresenta componentes tangenciais em função da mobilidade das moléculas do líquido, as quais fazem com que a superfície da água adquira a propriedade de uma membrana elástica.

Tensão superficial¹ (γ_0) é então definida como sendo o trabalho necessário para “esticar” a superfície, ou seja, aumentar sua área, comumente expressa no SI em mJ/m^2 (milijoules por metro quadrado), o que é também a medida da energia da interface por unidade de área. γ_0 pode ainda ser definida como sendo a força necessária para “cortar” a superfície por unidade de comprimento, medida em dinas/cm, ou no SI em mN/m (milinewtons por metro), unidade adotada como padrão para as medidas realizadas neste trabalho.

γ_0 é um fenômeno coesivo, e depende da composição do líquido e de sua temperatura. Por exemplo, seu valor para a água pura a 50°C é de 67,90, e a 20°C é de 72,75 mN/m. Para o etanol, o valor de γ_0 a 20°C é de 22,55 mN/m, enquanto que para o mercúrio é de 476 mN/m.

1.2- Surfactantes e filmes de Langmuir

A denominação “surfactante” é a contração de “agentes de atividade superficial” (do inglês, “surface active agents”), e classifica as moléculas que possuem a propriedade de orientar-se na interface líquido-gás provocando uma diminuição no valor de γ_0 . As moléculas de surfactantes apresentam duas regiões distintas, uma hidrofílica, formada por grupos polares que podem ser carregados ou não, e outra hidrofóbica (apolar), formada por cadeias hidrocarbônicas (Figura 2).

Figura 2: Representação da molécula de um surfactante com duas cadeias hidrocarbônicas e um único grupo polar.

Quando uma pequena quantidade de surfactantes é adicionada à água, suas moléculas orientam-se na interface de modo que a parte polar fica submersa, enquanto que a parte apolar permanece voltada para o ar,

formando assim uma monocamada, um filme cuja espessura é o próprio comprimento da molécula (Figura 3).

Figura 3: Representação da orientação das moléculas de um surfactante numa monocamada na interface ar-água.

O primeiro experimento sobre monocamadas do qual se tem registro foi realizado por Benjamin Franklin² em 1774, no qual ele demonstrou que, com uma quantidade de óleo equivalente a uma colher de chá cheia, foi possível recobrir a superfície de uma lagoa de aproximadamente 2.000 m² com um filme monomolecular. Mais tarde, a partir da década de 1890, importantes trabalhos³ como o de Agnes Pockels, Devaux e Hardy ajudaram a compreender melhor a natureza dos filmes de óleo espalhados sobre a água. Mas foi em 1917 que Irving Langmuir⁴ desenvolveu métodos experimentais cujas aplicações resultaram na teoria aceita atualmente sobre monocamadas na interface ar-água. Este trabalho foi a base de seu prêmio Nobel recebido em 1932, dando início assim à Química de Superfícies, ou Química Bidimensional.

Langmuir mostrou, de uma forma muito elegante, que as monocamadas comprimidas na superfície por meio de barreiras móveis flutuantes apresentavam diferentes propriedades estruturais devido à mudança na orientação e na proximidade das moléculas. As diferentes estruturas de uma monocamada foram descritas por Langmuir como sendo estados análogos aos estados da matéria, assim como os estados sólido, líquido e gasoso⁵. A compressão das moléculas era monitorada

por variações na força expansiva que a monocamada exercia sobre uma barreira flutuante, a qual era equilibrada por massores (daí o nome “balança de superfície”, pois se realizava uma pesagem). Esta força foi relacionada com a diferença entre a tensão superficial da água pura (γ_0) e a da água recoberta por uma monocamada (γ), de forma análoga à equação do gás ideal ($PV=nRT$). Langmuir notou que esta equação era válida para um filme monomolecular de baixa densidade (estado gasoso), e chamou a força de espalhamento de “surface vapor pressure” (F), hoje conhecida apenas como pressão superficial (π), expressa em mN/m. As balanças de superfície atuais utilizam o método da placa de Wilhelmy de imersão constante¹ para medir π , de acordo com a seguinte equação:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (1)$$

cujos parâmetros já foram definidos. Cada estado (ou fase) de uma monocamada está compreendido entre uma faixa de valores de π , que é função da área por molécula (A) e também da temperatura. A Figura 4 apresenta exemplos de isotermas de compressão (curvas pressão-área) e a representação esquemática da estrutura da monocamada em alguns de seus estados.

Conforme as moléculas são comprimidas, isto é, conforme a área superficial diminui, ocorrem transições de fase no filme. É importante dizer que alguns surfactantes, como o ácido esteárico, não apresentam algumas fases devido à forte interação entre as cadeias hidrocarbônicas, e portanto suas isotermas apresentam um traçado diferente. Alguns fenômenos importantes devem ser observados na curva b da Figura 4.

O primeiro é que, para uma determinada faixa de valores da área por molécula no estado G, não há variação em π . Em outras palavras, para uma pequena quantidade de surfactantes depositada sobre uma área fixa, γ_0 não muda.

Figura 4: Traçados de isothermas de compressão (simplificadas) de uma monocamada e sua estrutura nos respectivos estados: G=gasoso, LE=líquido expandido, S=sólido; (a) ácido esteárico, (b) isoterma típica.

O segundo, é sobre a estrutura deste mesmo estado. Atualmente, com o advento da microscopia de fluorescência⁶, observa-se claramente que as moléculas no estado G estão agrupadas na forma de domínios, podendo coexistir com monômeros livres. Apesar de alguns autores darem o crédito para a descoberta destes domínios à fluorescência, é importante dizer que Langmuir demonstrou a existência de domínios em filmes no estado LE somente por medidas de π , e chamou estes domínios de “micelas”⁷. Nos estados G e LE, o grupo polar das moléculas

comporta-se como se estivesse realmente dissolvido, acompanhando o movimento browniano da subfase. A diferença é que no estado LE o filme já apresenta alguma coesão devido às interações entre as cadeias carbônicas, um pouco mais próximas umas das outras em função da compressão. Devido à diferença marcante entre as duas partes da molécula neste estado, estes filmes foram chamados por Langmuir de “filmes duplex”⁷, apesar de serem monomoleculares.

O terceiro fenômeno é o patamar observado após o início do estado LE. Nesta fase, apesar da área superficial diminuir em função de uma contínua compressão, π não varia conforme esperado. Isso é devido ao fato dos domínios do estado LE coalescerem, formando domínios mais condensados, os quais constituem o estado líquido-condensado (LC, não indicado na Figura 4), o que não provoca uma variação apreciável em π . O mesmo ocorre no patamar anterior, onde os estados G e LE coexistem a partir de uma certa área.

Após a transição para o estado S, sob contínua compressão, o filme colapsa. Esta fase de colapso é caracterizada pela ejeção de moléculas para o interior do líquido ou para o ar⁴. O filme dobra sobre si mesmo formando uma bicamada, que por não possuir atividade superficial permanece flutuando logo abaixo da superfície, podendo até mesmo formar vesículas em alguns casos⁸. Esta é a única fase irreversível do filme, e desperta um certo interesse no caso de monocamadas mistas pelo fato de poder fornecer informações sobre a miscibilidade de seus componentes^{9, 10}.

No caso geral¹¹, as transições entre os estados G-LE das monocamadas são de primeira ordem, enquanto que as transições de estados intermediários como o LC para o estado S são de segunda ordem. Transições de primeira ordem em estados mais condensados são raras, porém já foram detectadas. Nestes casos, a explicação se baseia na

existência de estados anômalos das monocamadas, como no caso do estado “super-líquido”¹² observado em monocamadas de álcoois de cadeias longas, e do chamado “closed-packed”¹³, estado teoricamente de maior compressão que o estado S convencional, detectado em filmes de ácidos carboxílicos de cadeia normal. Entretanto, tais estados anômalos foram detectados em faixas estreitas de temperatura, e são considerados casos especiais.

Desde o primeiro trabalho de Langmuir, o estudo das monocamadas tem recebido grande atenção pelo seu potencial tecnológico. Além de servirem como modelo para o estudo de membranas biológicas, uma importante aplicação surgiu com os trabalhos de Katherine B. Blodgett na década de 30. Junto com Langmuir, Blodgett desenvolveu os chamados filmes de Langmuir-Blodgett^{14, 15} (LB), obtidos pela transferência das monocamadas para substratos sólidos, formando filmes com até 3000 camadas monomoleculares depositadas sucessivamente. Estes filmes foram aplicados pela primeira vez no recobrimento de lentes para óculos, com o objetivo de diminuir a reflexão da luz, e tornaram-se os precursores da indústria dos “coatings”.

Monocamadas em substratos não-aquosos¹⁶, na interface líquido-líquido¹⁷, monocamadas de cristais líquidos¹⁸, a interação de monocamadas com moléculas da subfase¹⁹, e monocamadas de arquitetura não-convencional²⁰ também têm sido investigadas, visando o estudo de suas propriedades para a obtenção de novos materiais. Diversas tecnologias, como microscopia de força atômica²¹ e pinças ópticas²², têm sido aplicadas ao estudo tanto de monocamadas na interface líquido-gás como em filmes LB, e grande atenção é dada para os filmes de fosfolipídios constituintes de membranas biológicas, visando também o entendimento de problemas como o do surfactante pulmonar^{8, 23-27}.

As monocamadas estão ainda ligadas a fenômenos e processos que resultam em outras importantes aplicações práticas, como a formação de espumas, a diminuição da evaporação de água em reservatórios, a transferência de massa e calor, etc. Uma parte do mecanismo envolvido nestes fenômenos será discutida mais adiante.

Tudo o que foi descrito com relação às propriedades de monocamadas comprimidas vale também para filmes formados sobre uma área superficial fixa. Neste caso, algumas fases das isotermas não são observadas, já que não há compressão. Estes são os filmes que serão estudados neste e nos próximos capítulos, e mais detalhes serão dados em Materiais e Métodos.

1.3- Movimentação de líquidos por gradientes de tensão superficial: o efeito Marangoni

“Não olhe para o vinho quando ele está vermelho, quando ele brilha no copo, quando ele escoar suavemente”, diz a Bíblia (Provérbios 23:31). Esta citação é considerada a primeira descrição do fenômeno conhecido como “lágrimas de vinho”²⁸⁻³², observado em vinhos de alta graduação alcoólica, e relacionado com a movimentação de gotas na parede do copo, um pouco acima da superfície do líquido.

Apesar da primeira explicação correta deste fenômeno ter sido dada por James Thomson em 1855³³, seu trabalho foi ignorado até 1869, quando Gustav L. van der Mensbrugghe publicou num jornal belga um estudo sobre movimentos na superfície de líquidos devido à tensão superficial. Entretanto, o fenômeno das lágrimas de vinho permanece até hoje ligado ao nome do físico italiano Carlo Marangoni de Paiva e Florenza (1840-1925), devido ao seu trabalho publicado em 1871³⁴.

A explicação das lágrimas de vinho é baseada na formação de gradientes de tensão superficial. O vinho é uma mistura de água e álcool,

líquidos que apresentam uma grande diferença em termos de tensão superficial (~ 72 e 22 mN/m, respectivamente, a 20°C), sendo o valor para a mistura menor que o da água pura. Durante a formação de um filme nas paredes do copo (menisco), o álcool evapora mais rapidamente, e o valor da tensão superficial aumenta localmente. Um gradiente de tensão superficial é então formado no filme, drenando líquido da superfície para as paredes do copo, no sentido da região de maior tensão superficial. O líquido se acumula nas paredes, retornando para a solução na forma de gotas que lembram lágrimas. Assim, gera-se movimento a partir de um gradiente de tensão superficial formado por uma variação na composição do líquido. O fenômeno é bastante reproduzível, e pode ser notado em diversas bebidas ou misturas de água e álcool. Um exemplo das “lágrimas” é apresentado na Figura 5A, e seu mecanismo de formação é explicado pela Figura 5B.

Figura 5: (A) “Lágrimas” na parede de um uma taça contendo uma solução de água:etanol 60:40 v/v. Cristal violeta foi adicionado como traçador; (B) 1. Evaporação de álcool do menisco, 2. Líquido é drenado para a parede por gradientes de tensão superficial, 3. Líquido acumulado em forma gotas retorna para a solução por ação da gravidade.

Poucos minutos foram suficientes para a formação das “lágrimas” mostradas na Figura 5. A movimentação contínua de líquido durou cerca de 3 horas, quando grande parte do etanol já havia evaporado. Após esse tempo, o gradiente de tensão superficial tornou-se “fraco” demais para drenar líquido para as paredes do copo, e a movimentação cessou.

A movimentação de líquidos pode também ser induzida por gradientes térmicos. Neste caso, o fenômeno hidrodinâmico resultante recebe o nome de fluxo termocapilar, ou convecção de Marangoni. Um exemplo clássico são as chamadas celas de Bénard³⁵, observadas em camadas finas de líquidos aquecidas pela parte de baixo (Figura 6).

Figura 6: (A) Celas de Bénard observadas na superfície de óleo numa placa de Petri aquecida pela parte de baixo; (B) Idem, em cores (http://shubashi.physiology.rwth-aachen.de/user/jaeger/diplom/diplom_e.html).

Em 1901, Bénard³⁵ descreveu a formação de padrões hexagonais na superfície de um filme de espermaceti de 1 mm de espessura aquecido desigualmente pela parte de baixo. Além dos padrões geométricos,

Bénard relatou a existência de um fluxo de líquido na superfície. Em 1916, Lord Rayleigh³⁶ explicou o fenômeno com base na formação de correntes de convecção devido à geração de gradientes de densidade no líquido. Seu modelo matemático previu uma espessura crítica abaixo da qual o líquido seria estável, e resultou no adimensional conhecido por número de Rayleigh, $Ra = g\alpha\Delta Th^4/\nu\kappa$, onde g é a aceleração da gravidade, α o coeficiente de expansão térmica do fluido, ΔT a variação de temperatura ao longo da espessura h do fluido, ν a viscosidade cinemática, e κ a difusividade térmica. De acordo com a teoria de Rayleigh, há uma espessura crítica de líquido a partir da qual o gradiente térmico induzido gera correntes de convecção em função de variações na densidade.

Porém, em 1956, Block³⁷ apresentou evidências de que as celas de Bénard eram formadas por gradientes de tensão superficial, e não de densidade, conforme previsto por Rayleigh. O experimento realizado foi bastante simples, e consistiu na adição de um filme de surfactantes na superfície de diversos líquidos aquecidos por baixo. Assim que o filme se espalhou atingindo as celas de Bénard, a deformação na superfície desapareceu e o fluxo de líquido cessou. O argumento de Block foi de que a presença de uma monocamada de surfactantes não seria suficiente para alterar a densidade do meio, fazendo com que o ΔT induzido não gerasse mais as correntes de convecção. Desta forma, a tensão superficial passou a ser considerada como a força-motriz das celas de Bénard.

Dois anos mais tarde, em 1958, Pearson³⁸ descreveu matematicamente a formação de correntes de convecção por ação de gradientes de tensão superficial. O modelo forneceu outro número adimensional, $Ma = (-d\gamma/dT)\Delta Th^2/\nu\kappa$, onde $d\gamma/dT$ é a variação da tensão superficial em função da temperatura, e os outros termos são os mesmos

definidos para Ra . Este adimensional é atualmente chamado de número de Marangoni, e define um limite para a geração de correntes de convecção a partir de gradientes de tensão superficial. De acordo com o modelo de Pearson, a tensão superficial é a força-motriz dominante na convecção para camadas de líquido com espessura menor que 1 cm. Acima deste valor, variações de densidade são as responsáveis pela movimentação do líquido.

Padrões semelhantes aos observados por Bénard foram também detectados na superfície de líquidos durante evaporação. Durante a evaporação de um líquido, sua superfície esfria, gerando gradientes térmicos. Tal processo ocorre naturalmente, e nestes casos a movimentação de líquidos é chamada de convecção natural³⁹. Um estudo interessante foi realizado por Berg⁴⁰ em 1966, onde diversos padrões geométricos, alguns lembrando muito as celas de Bénard, foram vistos na superfícies de líquidos como benzeno, isopropanol, e acetona. Porém, em água, a movimentação na superfície devido à evaporação natural somente ocorreu para espessuras acima de 1 cm. Berg atribuiu tal comportamento anômalo da água a uma possível contaminação da superfície por surfactantes. Em seu trabalho⁴⁰, foi também descrito o desaparecimento das correntes de convecção pela presença de filmes de surfactantes, com a seguinte ressalva: “A striking feature of the contamination effect was the small amount of contaminant required to produce the results which have been described”. Estes resultados confirmaram aqueles obtidos anteriormente por Block, indicando o papel fundamental da tensão superficial na formação das celas de Bénard e na deformação da superfície de líquidos em geral, para o caso de camadas finas.

Atualmente, utilizam-se as denominações “Bénard-Marangoni instability” para a convecção gerada por tensão superficial e “Rayleigh-Marangoni instability” quando há influência também da densidade. Há

diversos trabalhos sobre esse assunto na literatura, a maioria teóricos⁴¹⁻⁴⁶, e também levando em conta a presença de surfactantes^{47, 48}.

Um modelo foi desenvolvido para explicar a forma hexagonal das celas de Bénard⁴⁹, mas não há consenso em torno desta e de muitas outras teorias sobre convecção devido à complexidade do fenômeno⁵⁰. (OBS: Fortes correntes de convecção são também observadas na atmosfera, resultando em padrões geométricos das nuvens na forma de polígonos. As correntes de convecção na atmosfera são também responsáveis pela dificuldade da previsão do tempo, pois não admitem modelagem matemática).

Apesar das dificuldades envolvidas no estudo de fenômenos convectivos, a influência dos *efeitos* Marangoni⁵¹, ou seja, gradientes de tensão superficial gerados por variações na composição, temperatura, e em ambos, é bastante reconhecida em fenômenos e processos que vão desde a biologia até a engenharia química, como crescimento de cristais, movimentação de citoplasma, transporte de bactérias, mobilidade e adesão celular, destilação, absorção e adsorção, estabilidade de espumas, entre outros.

A movimentação de líquidos⁵²⁻⁵⁸ tem chamado a atenção de muitos pesquisadores em função das novas aplicações tecnológicas possíveis envolvendo microfluidodinâmica, especialmente no caso da fabricação dos dispositivos chamados de “lab-on-a-chip”⁵⁹. Mais recentemente, a rápida movimentação de gotas sobre superfícies sólidas tem impulsionado diversos trabalhos importantes sobre a geração e o controle de gradientes de tensão superficial⁶⁰⁻⁶⁸, utilizando também surfactantes e diferentes combinações dos efeitos Marangoni. Foi demonstrado até mesmo o uso de luz para a geração de movimento em gotas depositadas sobre superfícies modificadas⁶⁹.

A geração de gradientes de tensão superficial pela interação entre a luz e a superfície de líquidos é a base de todo o trabalho que será apresentado deste ponto em diante. Um resumo da literatura sobre correntes de convecção induzidas por laser é apresentado no próximo item.

1.4- O efeito Marangoni induzido por laser

Consideremos um feixe de laser com um perfil Gaussiano incidindo na superfície de um líquido absorvedor. Para os líquidos, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura, e a geração local de calor cria gradientes de tensão superficial, os quais formam a convecção de Marangoni, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Ilustração do efeito Marangoni induzido por laser. A superfície do líquido é deformada devido ao deslocamento da massa líquida no sentido das correntes de convecção.

Na Figura 7, a tensão superficial do líquido diminui radialmente na região aquecida pelo laser. O gradiente de tensão superficial formado movimenta as moléculas da superfície, e este movimento é transmitido para camadas mais internas do líquido por forças de cisalhamento. Uma porção de líquido é então drenada para fora da área iluminada pelo laser, em direção à região de maior tensão superficial, causando uma depressão na região aquecida, e uma elevação da superfície em outro ponto.

Conforme explicado anteriormente, este fenômeno é governado por propriedades do líquido como $d\gamma/dT$, viscosidade, e difusividade térmica, sendo a primeira a força-motriz e as duas últimas as resistências ao movimento. Assim, as correntes de convecção ilustradas na Figura 7 são formadas a partir de um ΔT crítico, que neste caso é função da absorção da amostra para o comprimento de onda do laser utilizado. (OBS: Os adimensionais Ma e Ra podem ser vistos como sendo uma relação entre força-motriz e resistência, de forma análoga àquela aplicada para um circuito elétrico).

O efeito Marangoni induzido por laser foi primeiramente aplicado por Da Costa⁷⁰ em 1978 para o estudo de óleo cru. Ele observou o efeito de focagem num feixe de laser contínuo com perfil Gaussiano de intensidades refletido na superfície do líquido em função da deformação induzida pelo efeito Marangoni. Seus trabalhos subsequentes⁷¹⁻⁷⁹ basearam-se na obtenção de padrões de difração observados por interferência ou simplesmente pela análise de fotos, e na aplicação de diferentes modelos teóricos com o objetivo de determinar o perfil da superfície e propriedades do líquido, como o índice de refração.

Poucos trabalhos utilizaram técnicas alternativas para o estudo iniciado por Da Costa. A deflexão de um feixe de monitoramento foi utilizada em pelo menos dois estudos^{80, 81}, sendo os outros poucos trabalhos baseados na análise de padrões de difração⁸²⁻⁸⁵.

O estudo do efeito Marangoni induzido por laser é importante para a indústria de solda a laser. Neste caso, o processo de solda ocorre pela fusão de metais e ligas em contato com lasers de CO₂ de altíssima potência (i.e., lasers cw de 10.000 W ou mais). Uma vez no estado líquido, o material está sujeito à movimentação em consequência das correntes de convecção geradas. O metal líquido deslocado para fora da área iluminada pelo laser irá solidificar em outro ponto, formando defeitos como ondulações e estrias na peça. Por esta razão, o efeito Marangoni já era estudado pela indústria da solda⁸⁶ mesmo antes dos trabalhos de Da Costa, porém obviamente em outros tipos de amostras.

Atualmente, os estudos relevantes para a indústria de solda baseiam-se na análise das correntes de convecção por meio de traçadores, permitindo assim sua melhor visualização^{87, 88}. Esta técnica tem sido utilizada também para experimentos em microgravidade⁸⁹⁻⁹¹, os quais facilitam a distinção entre os efeitos responsáveis pelo fluxo de líquido, isto é, densidade ou tensão superficial, o que nem sempre é fácil de ser feito.

A Figura 8 apresenta alguns exemplos encontrados na literatura da trajetória do líquido na convecção de Marangoni. Nas Figuras 8A e 8C, partículas (de alumínio ou grafite) foram utilizadas como traçadores, e um feixe de laser incidiu perpendicularmente à superfície dos líquidos. O exemplo da Figura 8B inclui também ablação, isto é, o material foi destruído por uma micro-explosão causada pelo rápido aquecimento com o laser, e a própria ejeção de material para o fluido permite a visualização do fluxo. Apesar deste exemplo também incluir variações na densidade, observam-se claramente celas de convecção formadas na fase líquida. Em todos os casos, as celas de convecção são fechadas.

Figura 8: (A) Correntes de convecção em NaNO_3 induzidas por um laser de CO_2 para o estudo de processos de solda^{87, 88}; (B) Convecção gerada por um pulso de laser sobre a córnea humana. Neste caso, pode haver também influência de gradientes de densidade (Revista Photonics, fevereiro de 2000, p. 134); (C) Experimento sobre termocapilaridade a bordo de um ônibus espacial (<http://liftoff.msfc.nasa.gov/Shuttle/USML2/science/stdce.html>).

Na Figura 8A nota-se claramente a deformação na superfície na forma de uma depressão. Os experimentos descritos a seguir têm como objetivo estudar a influência das monocamadas de surfactantes nesta deformação.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- Instrumentação, amostras, e detecção do sinal

Os trabalhos de Da Costa mostraram que um feixe de laser, o qual não precisa ser muito intenso, após refletir na superfície de um líquido viscoso, sofre um efeito de focagem em função da deformação superficial induzida pelo efeito Marangoni. Tal deformação é função da entrega de calor ao meio, e produz um efeito semelhante ao de uma lente. Assim, optou-se por determinar o efeito de focagem no feixe de forma idêntica àquela utilizada nos experimentos de lente térmica interfacial, ou seja, medindo a variação de intensidade no centro do feixe em função do tempo. A magnitude do sinal será expressa pela mesma relação aplicada até agora, ou seja, $\Delta I/I_\infty$ (mais detalhes são encontrados no capítulo I). A Figura 9 relembra o esquema da instrumentação, idêntica àquela utilizada para lente térmica interfacial (capítulo II), com mínimas modificações.

Figura 9: Instrumentação para a detecção do efeito Marangoni induzido por laser em incidência oblíqua. S=obturador, L=lente convergente, M=espelhos, I=íris, D=fotodiodo.

Esta instrumentação apresenta algumas diferenças em relação àquela utilizada anteriormente. Ela foi montada sobre uma mesa óptica (TMC) dotada de um sistema pneumático para a supressão de ruídos oriundos da vibração natural do ambiente, operando com uma pressão de $\sim 5 \text{ kgf/cm}^2$. A fonte de luz foi um laser de Nd:YAG (Uniphase, 532 nm, cw, TEM₀₀, verticalmente polarizado), com potência nominal de 50 mW (45 mW após a lente). Foram utilizados espelhos especiais para o comprimento de onda do laser para evitar a dilatação da superfície, o que poderia representar uma interferência no sinal. O feixe incidiu na amostra formando um ângulo de $30^\circ(\pm 1^\circ)$ com a normal.

Foram utilizadas como amostras soluções de Cristal Violeta (CV) em etileno glicol, glicerol, etanol, acetona (todos de procedência Synth) e água (bidestilada deionizada). As soluções foram preparadas no mesmo dia dos experimentos, e em alguns casos a mesma amostra foi utilizada em dias consecutivos. A concentração das soluções foi calculada a partir de espectros de absorbância (espectrofotômetro Shimadzu).

Volumes pré-estabelecidos das soluções de CV preencheram uma placa de Petri de diâmetro conhecido (62,6 mm), formando uma camada de líquido sempre menor que 1 cm, condição na qual o efeito Marangoni predomina sobre gradientes de densidade. A placa de Petri foi colocada sobre um suporte com regulagem de altura, facilitando o posicionamento das amostras a uma distância conhecida do foco do feixe.

Dois feixes emergiram das amostras diluídas, e uma fenda foi utilizada para bloquear a reflexão proveniente da interface solução-placa, fazendo com que apenas o feixe refletido da superfície do líquido atingisse o fotodiodo.

O sistema de aquisição foi exatamente o mesmo utilizado nas instrumentações dos capítulos I e II.

2.2- Surfactantes e medidas de tensão superficial

Dipalmitoil fosfatidilcolina (DPPC-Avanti Polar Lipids), cardiolipina (CL) e hexadecanol (ambos Aldrich) foram os surfactantes empregados. As soluções de DPPC e CL foram preparadas em diclorometano, as de hexadecanol em clorofórmio (ambos os solventes de procedência Merck), e todos os surfactantes foram usados sem prévia purificação. Microseringas (Hamilton) foram utilizadas para a deposição dos surfactantes na interface líquido-gás.

As medidas de tensão superficial foram feitas num tensiômetro de Du Noüy semi-automático, pelo método do anel¹ (Fisher Scientific Tensiomat, model 21, 1993), com precisão de 0,1 mN/m. Este método baseia-se na medida da força máxima necessária para destacar um anel da superfície líquida, de acordo com a Figura 10.

Figura 10: Esquema simplificado da medida da tensão superficial pelo método do anel.

No modo automático do instrumento, o anel é suspenso por um motor elétrico que aciona a balança de torsão, ao mesmo tempo em que o operador abaixa a mesa manualmente para manter o braço de torsão no nível de referência (indicado por uma marca num espelho, não mostrada na Figura 10). A máxima força exercida pelo braço de torsão ocorre quando o anel é destacado da superfície. Neste instante, o valor da força F é lido na escala diretamente como sendo a tensão superficial, em mN/m (dinas/cm neste aparelho). A calibração do instrumento foi verificada freqüentemente, seguindo os procedimentos descritos no manual.

O método do anel necessita de correções, as quais levam em conta a camada de líquido que permanece sobre o fio do anel e da diferença entre as densidades das fases líquido-gás. Estas correções foram propostas por Harkins⁹² e Freud⁹³ em 1930, e constam do manual de operações do instrumento. A correção é feita pela equação

$$\gamma = \gamma_a \cdot f, \quad (2)$$

onde γ é a tensão superficial corrigida, γ_a é a tensão superficial aparente medida na escala, e f é o fator de correção calculado pela expressão

$$f = 0,725 + \sqrt{\left(\frac{0,01452\gamma_a}{C^2(D-d)} + 0,04534 - \frac{1,679r}{R_a} \right)}, \quad (3)$$

onde C é a circunferência do anel (5,93 cm), D a densidade do líquido, d a densidade do ar (0,0015g/cm³), r o raio do fio do anel (0,0178 cm) e R_a o raio do anel (0,94 cm).

O fator de correção é necessário apenas quando se deseja obter valores de tensão superficial absolutos. Nos resultados apresentados aqui,

o fator foi aplicado apenas para indicar a concordância dos valores de tensão superficial medidos pelo tensiômetro com os valores tabelados. Em um caso o fator de correção foi aplicado para a transformação da curva de tensão superficial versus concentração para pressão superficial versus área por molécula, ou simplesmente para se calcular a concentração de surfactantes na superfície, utilizando a equação de Gibbs para a função de excesso Γ (moles/área), que pode ser escrita na forma

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}, \quad (4)$$

onde R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e c a concentração de surfactante.

As microsseringas e a placa de Petri utilizadas nos ensaios com surfactantes foram lavadas várias vezes antes e após seu uso com os solventes adequados para os surfactantes usados, e exaustivamente com água bidestilada deionizada.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Efeito Marangoni induzido por laser

Os primeiros experimentos com a mesa óptica sofreram muita interferência devido ao ruído de vibração do ambiente, mesmo com o sistema pneumático acionado. Assim, optamos por iniciar os estudos com solventes viscosos, os quais resistem mais à vibração. A Figura 11 apresenta diferentes sinais obtidos com soluções de CV em glicerol e etileno glicol. Os sinais foram adquiridos na posição correspondente a 13,5 cm da lente ($f=11$ cm neste caso), onde o valor do raio do feixe foi de 0,0112 cm, e o ajuste foi feito pelo modelo Aberrante de LT.

Figura 11: Variação na intensidade no centro do feixe refletido na superfície de camadas de glicerol e etileno glicol (EG) de 2,27 mm de espessura. O ajuste pelo modelo Aberrante de LT forneceu os valores de 0,1455 e 0,2023 s para o t_c de glicerol e EG respectivamente. Os sinais apresentados foram a média de 5 aquisições.

Na Figura acima 11, o aumento da intensidade no centro do feixe representa um efeito de focagem para ambas as soluções, conforme esperado. O mecanismo de focagem é o mesmo descrito pela Figura 7, sendo a única diferença o ângulo de incidência (30^0), conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12: Ilustração do efeito de focagem de um feixe refletido da interface líquido-gás pelo efeito Marangoni (o raio refratado foi excluído para facilitar a visualização).

O sinal é nulo para os solventes puros (conforme pode ser visto na Figura 11), pois sem CV não há geração de calor e portanto não há convecção. Novamente, foi feita uma tentativa de ajuste com o modelo Aberrante de LT. Os valores de t_c obtidos podem ser usados para a determinação da difusividade térmica (κ) dos solventes, conforme explicado nos capítulos anteriores. Os valores de κ obtidos foram de $0,21 \cdot 10^{-3}$ e $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para glicerol e EG, respectivamente, enquanto que os valores tabelados⁹⁴ são de $0,97 \cdot 10^{-3}$ e $0,96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ao contrário do que foi observado com interfaces sólido-líquido, os valores obtidos não estão em boa concordância com os valores tabelados. Tal fato é atribuído às correntes de convecção, as quais não são levadas em conta pelo modelo utilizado para os ajustes dos pontos experimentais.

Na Figura 13 estão apresentados os resultados com água e etanol.

Figura 13: Água: ajuste pelo modelo Aberrante e sinal com solvente puro. Etanol: variação do sinal em função da adição de alíquotas de uma solução estoque de CV em etanol, de concentração desconhecida.

Na Figura 13, o ajuste do sinal para a água forneceu o valor de 0,0674 s para t_c . Com base nesta determinação, o valor de κ encontrado foi de $0,46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (o valor tabelado para a água é de $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$). Os resultados da Figura 13 para água e etanol foram obtidos nas mesmas condições daquelas com etileno glicol e glicerol, ou seja, mesma espessura de camada de líquido, mesma posição em relação ao foco da lente, e mesmo ângulo de incidência. No entanto, não foi encontrada relação alguma entre os valores de κ obtidos (o ajuste não foi feito para etanol). Apesar das concentrações de CV terem variado aleatoriamente, a primeira diferença observada nos sinais com água e etanol é a diminuição da intensidade no centro do feixe em função do tempo, ou seja, o feixe foi defocado e não focado como no caso de etileno glicol e glicerol (Figura 11). Para verificar a possível influência de variações na reflectância, sinais integrados foram obtidos para estas mesmas soluções, os quais são mostrados na Figura 14.

Figura 14: Sinais de reflectância da interface de soluções de CV em água, etanol e etileno glicol.

As curvas apresentadas na Figura 14 mostram que há pouca ou nenhuma influência de variações na reflectância nos sinais obtidos das soluções de CV. A pequena variação na reflectância detectada em água não consegue explicar a inversão do sinal apresentado na Figura 13.

Com base no que foi explicado na introdução sobre a deformação da superfície em função da convecção de Marangoni, o feixe refletido da interface deveria ter sua intensidade no centro aumentada pelo efeito de focagem. Com água e etanol, entretanto, observou-se o contrário, uma defocagem. Uma possível explicação para a defocagem do feixe seria a dilatação da superfície, que ocorre quando gradientes de densidade são os responsáveis pelas correntes de convecção, de acordo com a ilustração da Figura 15.

Figura 15: Dilatação da superfície em função de correntes de convecção geradas por gradientes de densidade. O sentido do fluxo é o inverso daquele na convecção de Marangoni, e neste caso a deformação da superfície age como um espelho convexo, defocando o feixe.

Porém, segundo o modelo de Pearson³⁸, para camadas de líquido com espessura inferior a 10 mm, o efeito dominante na convecção é devido aos gradientes de tensão superficial. Todos os sinais em questão foram obtidos em camadas de líquido com espessura de 2,27 mm, e portanto estariam dentro da faixa onde a tensão superficial é o efeito dominante.

Entretanto, há uma diferença fundamental entre os solventes utilizados até agora: a viscosidade. Etileno glicol e glicerol possuem valores altos de viscosidade em torno de 20°C (21 cp e 1600 cp, respectivamente) em relação aos de água e etanol (1,16 cp e 1,39 cp). Conforme explicado anteriormente, as resistências ao fluxo de líquido são a viscosidade e a difusividade térmica. Assim, seria interessante comparar a magnitude dos sinais em função destas propriedades dos líquidos, e para permitir tal comparação, as amostras devem ser padronizadas. Portanto, foram preparadas soluções de CV de mesma absorbância em diferentes solventes. A Tabela I apresenta os valores da absorbância e de propriedades dos solventes usados.

Tabela I: Absorbância e algumas propriedades (20°C) dos solventes utilizados. Os valores de ABS_{532} foram obtidos em cubetas de 4 mm de caminho óptico.

Solventes	EG	H₂O	Etanol	Acetona
ABS_{532nm}	0,075	0,078	0,072	0,071
$\kappa(10^{-3}cm^2/s)^*$	0,99	1,42	0,89	1,09
$v(cp)^*$	21,000	1,160	1,396	0,398
$\gamma(mN/m)^*$	47,500	72,700	22,500	23,500
dy/dT^*	-0,089	-0,168	-0,083	-0,112

*Valores obtidos (ou calculados) com base nas referências 94 e 95.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos com as soluções da Tabela I.

Figura 16: Variação na intensidade no centro do feixe refletido da interface de soluções de CV de mesma absorbância para 532 nm. A espessura das camadas de líquido foi de 2,27 mm, e todos os ensaios foram feitos nas mesmas condições.

Os resultados acima mostram que o sinal obtido com acetona também é invertido em relação àquele observado com etileno glicol e glicerol. Os sinais das soluções de etanol e acetona foram intensos, enquanto que nenhum sinal foi observado em água ou etileno glicol na concentração de CV utilizada. Conforme esperado, há um ponto crítico para que ocorra a convecção, ou seja, o gradiente de tensão superficial deve vencer as resistências da viscosidade e da difusividade térmica. Isso ocorreu para acetona e etanol, mas não para água e etileno glicol. É interessante notar que os solventes que não apresentaram sinal foram os

de maior tensão superficial (veja Tabela I). A magnitude dos sinais em acetona e etanol foi calculada como sendo $\Delta I/I_\infty$ (veja capítulo I), fornecendo os valores de 0,505 e 0,153 para os respectivos solventes. Infelizmente, não foi observada nenhuma relação direta entre estes valores e as propriedades dos líquidos.

Ainda na tentativa de explicar os sinais invertidos obtidos em água, etanol e acetona, foram realizados experimentos com misturas de solventes. Foram preparadas soluções de CV em misturas de água e etileno glicol em diferentes porcentagens volumétricas, e os resultados estão apresentados na Figura 17.

Figura 17: Sinais normalizados da variação da intensidade no centro do feixe refletido da superfície de misturas de EG com H₂O em diferentes porcentagens (EG) em volume. As condições foram as mesmas dos experimentos anteriores.

Na Figura 17, observa-se claramente a inversão dos sinais na medida em que a porcentagem de etileno glicol aumenta. Para apenas 30% de EG, o sinal se assemelha àquele obtido com água pura, ou seja, a intensidade no centro do feixe diminui. Já em 50% nota-se uma combinação de efeitos de focagem e defocagem do feixe, e aumentando a quantidade de EG a partir deste ponto o sinal volta a ser de aumento na intensidade do centro do feixe, indicando focagem. Este efeito de focagem foi observado com solventes com alta viscosidade, e o contrário com solventes de viscosidade baixa. Assim, os resultados indicam que há um valor da viscosidade a partir do qual ocorre um efeito de defocagem no feixe, efeito este que aumenta na medida em que a viscosidade do meio diminui, e aparentemente não depende da tensão superficial.

A defocagem do feixe implica num perfil convexo da superfície. Foi mostrado que a superfície pode adquirir tal formato quando a corrente de convecção é gerada a partir de gradientes de densidade. Como a espessura das camadas de líquido foi menor que 1 cm, esta hipótese foi descartada. Entretanto, há outra possibilidade para a superfície adquirir uma deformação convexa, e assim defocar o feixe. A explicação pode estar na geração de fortes correntes de convecção. Em camadas finas de líquidos com baixa viscosidade, as correntes de convecção podem atingir o fundo do recipiente. Neste caso, a massa líquida que reflete na parede do fundo do recipiente é dirigida para cima, causando uma dilatação da superfície. A Figura 18 ilustra o fenômeno.

O redirecionamento do fluxo de líquido para cima foi observado recentemente em estudos de visualização da convecção de Marangoni⁸⁷. Com base na observação do fluxo foi possível descrever a trajetória do líquido, e um exemplo dos resultados obtidos está apresentado na Figura 19.

Figura 18: A geração de fortes correntes de convecção em camadas finas de líquidos (A) pode fazer com que a massa líquida deslocada seja redirecionada para cima após refletir no fundo do recipiente (B), causando a dilatação da superfície.

Figura 19: Perfil do fluxo de NaNO_3 líquido (viscosidade=3 cp) em função do redirecionamento de massa líquida para cima após reflexão no fundo do recipiente (extraído da ref. 87).

No exemplo da Figura 19 está representado o contorno da região ocupada pelas celas de convecção na região próxima à interface. O recipiente usado foi igual ao mostrado na Figura 8A, com fundo arredondado. A espessura da camada de líquido, medida até a parte mais funda do recipiente, foi de 8 mm. Mesmo nesta camada mais espessa de líquido, observa-se claramente a deformação convexa do fundo da cela de

convecção devido ao retorno de líquido após reflexão na parede do recipiente. A potência do laser de CO₂ utilizado foi de 12,4 W, muito maior que os 45 mW que atingem as amostras nos experimentos aqui descritos. Porém, o raio do feixe de CO₂ foi de 1,5 mm, com uma área de 0,07 cm². Portanto, a intensidade do feixe (potência/área) que atingiu esta amostra foi de 175,4 W/cm². Nos experimentos realizados aqui, a área do feixe de Nd:YAG é de 3,94.10⁻⁴ cm², e portanto sua intensidade é de 114,2 W/cm², valor próximo daquele do exemplo em questão. A viscosidade do NaNO₃ líquido é comparável a da água, o que nos leva a crer que o motivo da defocagem do feixe possa ser explicado com base no que foi mostrado pelas Figuras 18 e 19.

Outro fator que reforça esta idéia é que, no estudo citado⁸⁷, a reflexão de líquido nas paredes do recipiente foi observada em materiais onde a transferência de calor ocorreu principalmente por convecção, e não por condução. A relação entre o transporte de calor por convecção (Q_{conv}) e condução (Q_{cond}) é chamada de número de Peclet⁹⁶ ($Pe=Q_{\text{conv}}/Q_{\text{cond}}$). O transporte de calor por convecção é maior quanto maior for a velocidade da massa líquida deslocada (Peclet alto). É certo que, para a mesma quantidade de calor gerada (mesma absorbância), a velocidade das correntes de convecção será maior em líquidos menos viscosos, e conseqüentemente o transporte de massa e calor será maior. Isto explica porque a inversão do sinal foi observada apenas em líquidos com baixa viscosidade. Assim, o fenômeno da defocagem do feixe observado aqui é atribuído ao retorno de líquido refletido no fundo da placa de Petri, causando a dilatação da superfície. E neste caso, apesar de haver dilatação, o efeito dominante na convecção ainda foi o da tensão superficial.

Entretanto, a velocidade das correntes de convecção também depende do calor gerado, e talvez seja possível observar tal comportamento em líquidos viscosos onde a geração local de calor seja mais intensa (o que pode ser feito utilizando lasers de maior potência).

Outro ponto importante é sobre a espessura das camadas de líquido. Para camadas muito finas, mesmo de líquidos viscosos, é provável que haja uma interferência no sinal obtido devido à proximidade das celas de convecção do fundo do recipiente. Feixes de laser focados produzem celas de convecção mais profundas, as quais se aproximam mais do fundo. Este fenômeno também foi notado recentemente pela visualização das correntes de convecção⁸⁸.

Estes resultados ajudam na compreensão do mecanismo do sinal observado no feixe refletido da superfície dos líquidos. Porém, antes de se iniciar os estudos com surfactantes, mais informações devem ser obtidas em relação ao comportamento do sinal. Por exemplo, a incidência do feixe é oblíqua, o que implica em celas de convecção assimétricas. O efeito da concentração de CV precisa ser quantificado, e é necessário otimizar o sinal. Estes são os objetivos dos resultados apresentados a seguir, obtidos com soluções de etileno glicol.

A Figura 20 apresenta a influência da concentração de CV determinada por espectros, utilizando o valor de $9,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para o coeficiente de extinção molar. O aumento nos sinais em função da concentração não foi linear, e algumas diferenças foram observadas no comportamento do feixe a partir de uma certa concentração. Ao mesmo tempo em que o feixe foi focado, observou-se também uma leve deflexão nos sinais 4 e 5. Nos outros sinais (1 a 3), se houve deflexão do feixe, este efeito foi fraco demais para ser detectado.

Figura 20: Variação da intensidade no centro do feixe refletido da interface de soluções de diferentes concentrações de CV em etileno glicol (molar): (1) 1.8×10^{-6} ; (2) 8.3×10^{-6} ; (3) 1.4×10^{-5} ; (4) 2.2×10^{-5} ; (5) 3.0×10^{-5} .

O efeito combinado de deflexão e focagem é mais bem observado em soluções mais concentradas, conforme mostram os resultados da Figura 21.

Como foi visto nos capítulos anteriores, o sinal de mudança de fase do feixe (focagem ou defocagem) inverte seu perfil em função da posição da amostra ao longo do eixo de propagação do feixe. Neste experimento, a amostra foi colocada antes e depois do foco do feixe, e a parte do sinal que sofreu inversão corresponde a uma mudança de fase.

Por outro lado, a deflexão ocorreu sempre na mesma direção (para cima), não importando a posição da amostra em relação ao foco do feixe. O efeito foi bastante intenso, fazendo com que o centro do feixe fosse deslocado em alguns centímetros em relação ao centro da íris (para o detector localizado a aproximadamente 6 m da amostra).

Figura 21: Sinais combinados de fase e deflexão obtidos com a amostra posicionada antes (-1 cm) e depois (+2,5 cm) do foco do feixe. As escalas foram ajustadas para mostrar as duas curvas.

Como a intensidade das bordas do feixe é menor que em seu centro (feixe Gaussiano), o sinal diminui na medida em que o centro do feixe se afasta do centro da íris. Na Figura 21, a variação de intensidade devido à mudança de fase ocorre até 0,05 s, e o efeito de deflexão é o dominante após este tempo, causando sempre a diminuição da intensidade para qualquer posição da amostra. A deflexão pode também ser consequência da reflexão de líquido no fundo do recipiente, pois em soluções mais concentradas o calor gerado é maior, produzindo fortes correntes de convecção. Há ainda a possibilidade de este efeito estar relacionado com a incidência oblíqua que, conforme mencionado antes, causa a formação de celas de convecção assimétricas.

O sinal de soluções mais concentradas apresenta então efeitos combinados, sendo de difícil tratamento e interpretação. Por esta razão, serão utilizadas soluções menos concentradas, onde o sinal é devido somente ao efeito de focagem do feixe.

O próximo passo é o estudo da influência da espessura da camada de líquido. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos com uma solução cujo sinal foi semelhante ao de número 2 da Figura 20, ou seja, livre de efeitos secundários de deflexão.

Figura 22: Influência da espessura da camada de líquido no perfil do sinal.

Estes resultados mostram uma diferença no perfil dos sinais obtidos em camadas com espessura menor que 1,8 mm. A intensidade nestes sinais continua a aumentar, não atingindo o estado estacionário conforme observado em camadas mais espessas. Aparentemente, em camadas finas, o líquido é continuamente deslocado para fora da área iluminada pelo laser, e o efeito de “focagem” é devido ao afinamento da

película de líquido, que não atinge um estado estacionário. Neste caso, o líquido continua a ser expulso da região aquecida até que seja possível ver o fundo do recipiente, de forma semelhante ao que ocorre quando uma gota de álcool é depositada sobre um filme fino de água.

Para evitar o problema descrito acima, será utilizado um volume de amostra suficiente para se obter camadas de líquido de espessura maior que 2 mm . Coincidentemente, os primeiros experimentos foram feitos com camadas de 2,27 mm de espessura, livres portanto do efeito mencionado. Esta espessura foi adotada para os experimentos descritos a seguir, cujo objetivo foi o de estudar o comportamento de um sinal de focagem agora livre de qualquer efeito secundário. Isto foi feito observando a mudança no perfil dos sinais em função da posição da amostra, conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23: Evolução temporal de sinais adquiridos antes (-1 cm), depois (+ 3cm), e no foco (0 cm) do feixe.

É importante não confundir neste caso a defocagem do feixe observada com a amostra antes do foco, com o efeito de dilatação da superfície. Os resultados da Figura 23 simplesmente indicam que o sinal comporta-se de forma semelhante àqueles obtidos em lente térmica: é nulo com a amostra posicionada no foco do feixe e inverte seu perfil em função da posição. O efeito na superfície do líquido foi sempre o mesmo, ou seja, uma depressão foi formada em função das correntes de convecção, e o feixe foi focado. A inversão do sinal ocorre em função da lente antes da amostra, da mesma forma que em lente térmica.

Os sinais da Figura 23 apresentam pouca ou nenhuma interferência de deflexão, e permitem uma interpretação mais fácil. Os experimentos com surfactantes serão feitos com amostras que fornecem este tipo de sinal.

3.2- A influência das monocamadas na convecção de Marangoni

Os experimentos descritos a seguir foram feitos com o objetivo de estudar a influência de surfactantes nas correntes de convecção de Marangoni. Os resultados baseiam-se na comparação entre a magnitude dos sinais de focagem com o valor da tensão superficial da amostra em função da deposição de surfactantes na superfície. Entretanto, estes experimentos não foram feitos simultaneamente, e foi necessário estudar a reprodutibilidade e precisão das medidas do tensiômetro. Além disso, foi necessário saber a influência da espessura da camada de líquido e da concentração de CV na medida da tensão superficial (γ_0).

A calibração do tensiômetro foi feita diariamente, e apresentou uma variação mínima. Entretanto, para a mesma bateria de medidas, os valores obtidos foram bastante reprodutíveis. Por exemplo, o valor de γ_0 para uma solução diluída de CV em etileno glicol (de concentração desconhecida) na temperatura de $\sim 23^\circ\text{C}$, sem surfactante, foi de $\sim 53,0$

mN/m. Uma série de medidas apresentou os seguintes valores para uma outra amostra: 53,5/53,4/53,4, sendo o valor médio em torno de 53,4 mN/m. Com a aplicação do fator de correção pela equação (3), este valor cai para 48,6 mN/m, bem próximo do valor tabelado para etileno glicol puro (48,4 mN/m pelo Merck Index). Estes resultados indicam que os valores medidos são bastante confiáveis, e mostram que as soluções de CV em etileno glicol têm o mesmo valor de γ_0 do solvente puro, não influenciando na medida (pelo menos no caso de soluções diluídas, como as que serão utilizadas aqui).

A influência da espessura foi verificada de modo simples usando camadas de água de 2 e 2,5 mm de altura. Foi encontrado o valor de 75,3 mN/m (25°C) em ambos os casos. Este valor corrigido pela equação (3) cai para 70,4, sendo o valor de γ_0 para a água nesta temperatura de 71,97 mN/m⁹⁴. Em alguns casos, devido às variações na calibração, foram encontrados valores de ~76 mN/m para a água na mesma temperatura, sendo o valor final corrigido neste caso de 71,2 mN/m. Medidas com o anel flambado ou não, em cubas de plástico ou vidro, de diferentes diâmetros (>5 cm), com diferentes espessuras de líquido também foram feitas, e a maior diferença entre os valores obtidos foi de ~1 mN/m. Os valores de γ_0 para soluções aquosas de CV foram também os mesmos para água pura. A reprodutibilidade das medidas foi testada também com a adição de surfactantes. A Figura 24 apresenta duas curvas da variação de γ para etileno glicol puro em função do volume de uma mesma solução de DPPC adicionado na interface. Observa-se que, apesar de algumas flutuações nas medidas, os valores de γ apresentam boa reprodutibilidade. Tanto o decaimento inicial como a saturação da monocamada correspondem a valores bastante próximos nas duas curvas.

Figura 24: Curvas de decaimento da tensão superficial de etileno glicol puro (camada de 2,27 mm de espesura) em função da adição de DPPC na interface.

Outro modo de verificar a reprodutibilidade das medidas é pela técnica conhecida como “single-shot”. Neste caso, adiciona-se um volume da solução de surfactante uma só vez, e mede-se γ . Para uma próxima adição, a subfase é renovada. Esta verificação foi feita para a água, com um volume de adição fixo de 10 μl de solução de DPPC. Os valores de γ encontrados para 3 medidas foram 67,7/63,2/65,0 mN/m, cuja média é 65,3 mN/m. A variação nestes valores é atribuída a não homogeneidade da solução de DPPC em diclorometano e de possíveis contaminantes, uma vez que os surfactantes foram utilizados sem prévia purificação. De qualquer forma, os resultados mostram que as medidas com o tensiômetro apresentaram boa reprodutibilidade e precisão, e que não há influência de CV e nem da espessura da camada de líquido, pelo menos nas condições aqui apresentadas. A seguir são apresentadas as relações entre os sinais de fase e os valores de γ .

Figura 25: (A) Variação da magnitude do efeito de focagem (expresso como $\Delta I/I_\infty$) e (B) Diminuição da tensão superficial de uma solução de CV em etileno glicol, ambos em função do volume de uma solução de DPPC ($0,36 \cdot 10^{-3}$ M) adicionado na superfície. A placa de Petri usada foi a mesma em todos os ensaios.

Figura 26: Idem para a adição de cardiolipina ($0,58 \cdot 10^{-3}$ M) na interface.

Figura 27: Idem para uma solução de hexadecanol ($3,57 \cdot 10^{-3}$ M) adicionada na superfície de uma solução aquosa de CV. A escala do sinal na Figura A foi invertida para facilitar a comparação com os resultados com etileno glicol.

Figura 28: Idem para a adição de cardiolipina ($0,29 \cdot 10^{-3}$ M) em água.

Nas Figuras 25-28, cada ponto dos gráficos “A” representa um sinal de focagem (no caso de etileno glicol) ou defocagem (no caso da água). Apesar da diferença entre os sinais, a influência dos surfactantes foi a mesma, ou seja, assim que a tensão superficial das soluções começou a diminuir, os sinais desapareceram. Os resultados mostram que este efeito não depende dos solventes ou dos surfactantes (pelo menos daqueles aqui utilizados), e portanto não é seletivo. Se a dilatação da superfície ou a formação de uma depressão desapareceram, foi porque a monocamada formada interrompeu o fluxo de líquido, atenuando as correntes de convecção. Este efeito foi obtido por meio da adição de uma quantidade mínima de surfactantes na superfície dos líquidos, lembrando o que foi observado nos experimentos de Block³⁷ com as celas de Bénard (citado na página 75). A atenuação da convecção pelos surfactantes fica mais evidente na Figura 29, onde são comparados dois sinais.

Figura 29: Comparação entre sinais obtidos com etileno glicol (EG) puro e após a adição de 20 µl de DPPC na interface.

As curvas da Figura 29 foram extraídas de um outro experimento com DPPC em etileno glicol, feito com um número maior de pontos, conforme pode ser visto na Figura 30.

Figura 30: Variação do efeito de focagem (A) e diminuição da tensão superficial (B) em função da deposição de DPPC na interface de uma solução de CV em etileno glicol.

Os resultados da Figura 30 confirmam aqueles obtidos anteriormente, e permitem uma melhor interpretação devido ao maior número de pontos. Neste caso, o sinal foi atenuado (Figura 29) quando a variação na tensão superficial foi de 0,6 mN/m. Em todos os casos apresentados, o sinal desapareceu em função de variações mínimas na tensão superficial. Após este ponto, o sinal permaneceu constante (atenuado), mesmo enquanto a tensão superficial continuou a diminuir até a saturação da monocamada. Em todos os casos, a atenuação foi primeiramente observada enquanto a monocamada ainda estava diluída, aparentemente na região de transição entre os estados G-LE (Figura 4). Levando em conta o arraste das moléculas de surfactante pelas correntes de convecção na subfase, foi idealizado um modelo para explicar a atenuação da deformação da superfície.

A convecção de Marangoni gerada pela variação de temperatura arrasta as moléculas de surfactante para fora da área iluminada pelo laser, as quais descrevem um movimento análogo ao das figuras geométricas em Flatland⁹⁷. Isso significa que o número de moléculas de surfactante diminui na região iluminada, *aumentando* a tensão superficial neste ponto. Já o acúmulo das moléculas em outra parte da superfície causa a *diminuição* da tensão superficial. Portanto, um novo gradiente de tensão superficial é gerado, agora pela variação na concentração superficial. Este gradiente gera correntes de convecção no sentido oposto ao da convecção de Marangoni, trazendo líquido de volta para a área iluminada pelo laser e atenuando a deformação da superfície. O mecanismo desta inversão de sentido das correntes de convecção é ilustrado na Figura 31.

Figura 31: (A) A convecção de Marangoni gerada arrasta as moléculas de surfactante para fora da área iluminada pelo laser, comprimindo a monocamada em outra região; (B) A expansão da monocamada gera correntes de convecção no sentido oposto, atenuando a deformação da superfície e portanto a focagem do laser.

A monocamada comprimida em outro ponto tende a se expandir novamente, fenômeno conhecido como “back-spreading pressure”^{98, 99}. Entretanto, uma monocamada em expansão arrasta moléculas do substrato consigo^{98, 100, 101}. Por exemplo, uma monocamada de ácido oleico movendo-se com uma velocidade no intervalo de 1-5 cm/s, arrasta consigo uma camada de água de até $3 \cdot 10^{-3}$ cm devido à transferência de seu movimento da superfície para as moléculas do interior do líquido¹⁰⁰.

O efeito de “back-spreading pressure” gera então correntes de convecção no sentido da expansão da monocamada, o qual neste caso é o oposto ao da convecção de Marangoni. Portanto, é a movimentação dos surfactantes que drena líquido de volta para a área iluminada pelo laser, atenuando a deformação da superfície. Uma vez que a superfície não possui mais o formato côncavo, o sinal de focagem do laser desaparece. Tanto o arraste na superfície como a inversão das correntes de convecção podem ser visualizados, conforme mostrado nas Figuras 32 e 33.

Figura 32: O feixe de laser é focado sobre uma solução concentrada de CV em etileno glicol contendo partículas de talco na superfície. **Foto 1:** O feixe é deslocado da esquerda para a direita, deixando um trilha de superfície limpa; **Fotos 2-4:** Uma nova trilha é traçada da direita para a esquerda, e as partículas de talco são arrastadas para fora da área iluminada pelo laser, recobrindo a primeira trilha feita.

Na Figura 32, a solução foi concentrada para facilitar a visualização do movimento. As partículas de talco foram arrastadas pela convecção de Marangoni para fora da área iluminada pelo laser. Este é o mecanismo que gera o gradiente de concentração de surfactantes representado na Figura 31A. Para ilustrar a inversão das correntes de convecção, um exemplo da literatura¹⁰² é apresentado na Figura 33.

Figura 33: Inversão do sentido da convecção de Marangoni em função da adição de mínimas quantidades de surfactantes em NaNO_3 líquido (extraído da ref. 102).

No exemplo¹⁰² acima, observa-se na Figura B que para a adição de uma quantidade muito pequena de surfactante, 0,521 mol % ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$ neste caso), as correntes de convecção ainda possuem o sentido original. A partir de 1,042 mol % (Figura C) as correntes invertem seu sentido, o qual não sofre influência de nova adições.

Os exemplos das Figuras 32 e 33 confirmam a inversão das correntes de convecção pelo arraste de moléculas do substrato, reforçando o modelo proposto para a atenuação da deformação da superfície. Este mecanismo explica tanto a atenuação do sinal em etileno glicol como em água e nos outros solventes testados.

Entretanto, há uma característica dos sinais ainda não discutida. Por exemplo, na Figura 29 observa-se que a intensidade do sinal obtido com etileno glicol na presença de DPPC na interface parece diminuir levemente com o tempo. Tal diminuição só é possível se a superfície passou da forma côncava para a convexa, o que pode ser devido ao transporte de líquido pela monocamada de volta para a área iluminada pelo laser. Essa diminuição na intensidade do centro do feixe foi observada principalmente em etileno glicol, e um exemplo é mostrado na Figura 34.

Figura 34: Variação da intensidade no centro do feixe refletido de uma solução de etileno glicol na presença de uma monocamada de cardiolipina.

De fato, nos experimentos com etileno glicol, Figuras 25, 26 e 30, nota-se que, na verdade, os sinais não desaparecem por completo. Nestes casos, após uma pequena quantidade de surfactantes depositada na superfície, os sinais tornam-se positivos, pois o feixe foi levemente defocado conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35: Dilatação da superfície em consequência do arraste de moléculas do substrato durante a re-expansão da monocamada.

O fenômeno ilustrado na Figura 35 foi observado também em água, apesar de não ter sido tão pronunciado como no caso de etileno glicol, cuja viscosidade é bem maior. Este efeito pode estar relacionado com a viscosidade do substrato, pois a movimentação na superfície de um líquido viscoso é mais eficientemente transmitida para o interior do líquido. A convecção é menos vigorosa, porém o arraste pode ser mais eficiente neste caso, o que implica numa quantidade um pouco maior de líquido transportada com a monocamada. Apesar deste e de outros efeitos observados não terem sido estudados em detalhe, algumas considerações teóricas podem ser feitas.

Conforme podemos inferir das Figuras 32 e 33, a área ocupada pelas celas de convecção é bem maior que o diâmetro do feixe de laser.

Por exemplo, no experimento com a superfície recoberta com talco (Figura 32), o diâmetro do feixe foi de 0,16 mm, enquanto que a largura da trilha de superfície limpa foi de ~1,25 mm. Podemos então definir “região ativa” (S) como sendo a área superficial na qual se observa a movimentação, e levando em conta um comprimento de 10 vezes o diâmetro do feixe, a área equivalente seria de $3,94 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

A curva de diminuição da tensão superficial mostrada na Figura 30B pode ser convertida em pressão-área pela equação (4) (pág. 111), o que permite estimar a área ocupada por cada molécula na superfície. Esta curva transformada está apresentada na Figura 36.

Figura 36: Isoterma pressão-área para uma monocamada de DPPC em etileno glicol construída com os pontos da Figura 30B. A seta indica o ponto a partir do qual o sinal de focagem do feixe foi atenuado, que corresponde à área de $0,81 \text{ nm}^2$ por molécula.

Sabendo que a área da região ativa é de $\sim 3,94 \cdot 10^{12} \text{ nm}^2$, e levando em conta a área por molécula de $0,81 \text{ nm}^2$, o número de moléculas de DPPC nesta área quando o sinal foi atenuado foi de $4,86 \cdot 10^{12}$, o que corresponde a um número de moles de $8,08 \cdot 10^{-12}$.

No teste do talco apresentado na Figura 32, é possível observar que a região iluminada pelo laser ficou completamente limpa, pois as partículas de talco foram arrastadas para longe pelas correntes de convecção. Se considerarmos o mesmo no caso dos surfactantes, então o sinal de focagem foi atenuado pelo deslocamento de $8,08 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$ de DPPC, o que indica uma alta sensibilidade da medida.

Conforme mencionado na Introdução, não há modelos que expliquem o fenômeno de convecção; há apenas números adimensionais que estabelecem limites para os diferentes regimes de fluxo possíveis, levando em conta a força-motriz. Entretanto, a variação total da tensão superficial em função da temperatura e do arraste de surfactantes pode ser estudada qualitativamente por uma relação bastante simples. Sabemos que a tensão superficial varia com a temperatura ($d\gamma/dT$) e com a concentração de surfactantes na superfície ($d\gamma/dc$). O aquecimento local da superfície e a movimentação das moléculas de surfactante geram gradientes na região ativa. Assim, a variação total da tensão superficial em função da área desta região ($d\gamma/dS$) pode ser expressa por:

$$\frac{d\gamma}{dS} = \left(\frac{d\gamma}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dS} \right) + \left(\frac{d\gamma}{dc} \right) \left(\frac{dc}{dS} \right), \quad (5)$$

onde (dT/dS) e (dc/dS) são a variação de T e a variação de c a partir do centro da região ativa. Para os líquidos em geral, incluindo etileno glicol e água, γ diminui com a temperatura ($d\gamma/dT < 0$), e como o aquecimento foi local, T diminui radialmente na região ativa ($dT/dS < 0$). Assim, na

equação (5), o produto $(d\gamma/dT)(dT/dS)$ é positivo. Porém, em relação ao deslocamento das moléculas de surfactante, γ diminui radialmente a partir do centro desta região ($d\gamma/dc < 0$), enquanto que a concentração de surfactante aumenta ($dc/dS > 0$). Portanto, o produto $(d\gamma/dc)(dc/dS)$ é negativo. Isso significa que, se o gradiente de γ for mais intenso em função da variação de temperatura, a soma dos termos na equação (5) é positiva, e o fluxo será dirigido para fora. Por outro lado, se a variação na composição de surfactante na interface for o fator dominante, a soma dos termos na equação (5) será negativa, e o fluxo dirigido para dentro.

De acordo com os resultados apresentados aqui, para a variação de temperatura induzida nas amostras, o fator composição passa a ser dominante a partir de uma quantidade mínima de surfactante depositada na superfície. Uma estimativa (grosseira) da variação da temperatura foi feita usando um termopar com um diâmetro de 1 mm e precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$. A temperatura foi medida em uma solução de CV em etileno glicol com absorvância um pouco maior daquela das soluções utilizadas nos ensaios com surfactantes. Assim que o feixe incidiu na superfície da amostra, a variação de temperatura registrada foi de $0,6^{\circ}\text{C}$. Na realidade, este valor deve ser maior, uma vez que o diâmetro do feixe é pequeno e o calor fica concentrado numa área muito pequena. Apesar da falta de precisão desta medida, vamos tomar o valor de $0,5^{\circ}\text{C}$ como sendo a variação de temperatura nas soluções de etileno glicol usadas nos ensaios com surfactantes. Num estudo de 1977⁸⁶ sobre convecção de Marangoni em metais fundidos, Anthony e Cline calcularam a profundidade da depressão da superfície (Δh) a partir da equação de Navier-Stokes^{96, 103}, obtendo a expressão

$$\Delta h = \frac{3}{2} \frac{1}{\rho g h} \frac{d\gamma}{dT} \Delta T, \quad (6)$$

onde ρ é a densidade do líquido, g a aceleração da gravidade, h a espessura da camada de líquido e ΔT a variação radial de T na superfície. Sendo $h=0,23$ cm e assumindo $\Delta T=0,5^{\circ}\text{C}$, a profundidade da depressão nas soluções de etileno glicol foi de $1,06\text{ }\mu\text{m}$. Com este mesmo valor para ΔT podemos estimar o número de Marangoni, definido como $Ma=(-d\gamma/dT)\Delta T h^2/\nu\kappa$ (pág. 78). O valor encontrado foi de $\sim 12,5$, abaixo do limite de 50 normalmente encontrado para a maioria dos líquidos¹. Isso ocorre pelo fato de o valor de Ma estar subestimado em função da medida de ΔT , e seu valor real deve ser maior do que o calculado.

4- CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, com relação ao efeito Marangoni induzido por laser na ausência de surfactantes, podemos concluir o seguinte:

- A depressão da superfície causada pelas correntes de convecção produz um efeito de focagem no feixe de laser. No caso de soluções concentradas, foram observados sinais combinados incluindo o efeito de deflexão, o qual pode ser devido a diversos fatores como incidência oblíqua, fortes correntes de convecção, e o retorno de porções de líquido para cima. Em soluções diluídas, o sinal apresenta pouca ou nenhuma influência de deflexão.
- O efeito de focagem do feixe é semelhante ao de uma lente térmica interfacial, e permite um método simples de detecção baseado na variação da intensidade no centro do feixe. O sinal obtido é proporcional à deformação da superfície, e portanto à força do gradiente de tensão superficial induzido no líquido. Uma tentativa de ajuste dos pontos experimentais foi feita utilizando o modelo aberrante de lente térmica, porém o modelo não forneceu bons resultados para o cálculo da

difusividade térmica dos solventes, ao contrário do observado anteriormente no caso de interfaces sólido-líquido. A não concordância com os valores tabelados é esperada, uma vez que o fenômeno de convecção, responsável pela mudança de fase do feixe, não é levado em conta nos modelos de lente térmica.

- Os sinais de defocagem obtidos com os solventes de baixa viscosidade foram atribuídos ao retorno da porção de líquido refletida no fundo do recipiente. Neste caso, apesar de haver uma dilatação da superfície, a convecção ainda foi induzida por gradientes de tensão superficial.

Na presença de uma monocamada de surfactantes, os resultados permitem concluir que:

- Uma quantidade mínima de surfactante é necessária para interromper a convecção de Marangoni, levando em conta a magnitude do gradiente térmico induzido nas amostras.
- Pelas curvas de diminuição da tensão superficial, observa-se que o ponto a partir do qual o sinal de focagem (ou defocagem) do feixe é atenuado aparentemente corresponde à transição gás $\rightleftharpoons$ líquido-expandido das monocamadas. Esta transição é de primeira ordem, e provavelmente explica o perfil das curvas das Figuras 25-28 e 30A, onde se observa uma variação brusca do sinal.
- O efeito da atenuação é devido à formação de um segundo gradiente de tensão superficial gerado pela variação na concentração de surfactantes na superfície, que ocorre em função da compressão local de suas moléculas pelas próprias correntes de convecção geradas. Na re-expansão desta porção da monocamada (“back-spreading pressure”), uma corrente de convecção de sentido oposto é gerada, repondo líquido na região de depressão da superfície e atenuando sua deformação.

A deformação local da superfície pode ser vista como um choque mecânico que empurra as moléculas para longe. A recuperação do choque

mecânico é chamada de resiliência, e esta propriedade é apresentada pelas monocamadas, permitindo uma de suas aplicações industriais mais importantes: espumas^{1, 3, 98, 99, 104-106}.

Conforme já mencionado, o fenômeno da atenuação do sinal depende de dois gradientes de tensão superficial: um é gerado pela temperatura, e outro é gerado pela variação na concentração superficial de surfactantes. O primeiro gradiente é conhecido como efeito Marangoni, e o segundo foi descrito por Gibbs para explicar a resistência ao estiramento de um filme fino de uma solução de surfactantes, o que constitui uma das teorias de elasticidade superficial. Este é o efeito responsável, em grande parte, pela estabilidade de espumas¹⁰⁶, ou seja, a capacidade das moléculas de surfactantes de se moverem na superfície e arrastarem líquido para a região de afinamento do filme, prevenindo sua ruptura. O fenômeno observado aqui é bastante similar ao que ocorre nas espumas, atualmente chamado de elasticidade superficial de Gibbs-Marangoni, o qual explica também alguns outros fenômenos, como parte do complexo mecanismo de ação do surfactante pulmonar¹⁰⁷.

- Pelas curvas de tensão superficial, nota-se que a quantidade *total* de surfactantes na superfície quando observada a atenuação dos sinais é da ordem de 10^{-7} - 10^{-9} mol. Na região ativa, a quantidade de moléculas arrastada para longe é muito pequena, e o valor estimado em um dos casos corresponde ao número de moles de $8,08 \cdot 10^{-12}$.

A pequena quantidade de surfactantes necessária para a restauração da superfície também é observada no caso das espumas. A estabilidade de uma espuma é maior para soluções diluídas de surfactantes. Isso ocorre porque monocamadas mais condensadas ou rígidas não possuem muita mobilidade, o que implica numa quantidade de líquido menor arrastada pela monocamada na sua re-expansão, não suficiente para prevenir o afinamento do filme líquido e sua conseqüente ruptura^{98, 106}. Em um

estudo de 1956, Dervichian¹⁰⁸ concluiu que para a maior estabilidade de espumas contendo monocamadas insolúves, o filme absorvido não poderia ser gasoso ou condensado. A maior resistência da espuma ocorreria na presença de um filme com alguma densidade, porém ainda compressível, como uma monocamada no estado líquido-expandido. Este tipo de filme apresenta melhor resposta (re-expansão) a uma variação local da área superficial, enquanto que um filme gasoso necessitaria de grande compressão, e um filme sólido não poderia ser mais comprimido.

- O pequeno sinal observado após atenuação da convecção pelos surfactantes pode ser devido ao arraste de moléculas do líquido pela monocamada em função do fenômeno de “back-spreading pressure”.
- A análise qualitativa feita com base na equação (5) está de acordo com os resultados observados, indicando uma competição entre o gradiente térmico e o gradiente de concentração dos surfactantes.
- Os valores da profundidade da depressão superficial e do número de Marangoni estão subestimados em função da imprecisão na medida da temperatura. Provavelmente, tanto Ma como Δh são maiores.

Apesar da impossibilidade de se desenvolver um modelo matemático, a instrumentação utilizada apresentou alta precisão, e os modelos idealizados encontram base na literatura.

A provável correspondência entre o ponto a partir do qual os sinais foram atenuados e a transição gás $\rightleftharpoons$ líquido-expandido das monocamadas é bastante interessante, e indica que esta instrumentação possa servir para o estudo de propriedades mecânicas e para a identificação de mudanças estruturais nas monocamadas. A confirmação de que foi possível observar uma transição de fase talvez possa ser obtida pelo estudo das ondas capilares. No próximo capítulo estão apresentados alguns resultados que reforçam esta teoria.

Capítulo VI

ONDAS CAPILARES E SUA ATENUAÇÃO POR MONOCAMADAS

“...omne oleo tranquillari, et ob id urinantes ore spargere quoniam mitiget naturam lucemque deportet; ...” (...que toda água do mar é acalmada pelo óleo, e por isso os mergulhadores liberam óleo de suas bocas porque isso acalma o elemento áspero e carrega a luz para baixo com eles;...).

Pliny, the Elder, em “Historia Naturalis”, livro II, p.360, cap. 234, século I, ano 77 dC.

“...that the harbour of Newport was ever smooth while any whaling vessels were in it, which probably arose from hence, that the blubber which they sometimes bring loose in the hold, or the leakage of their barrels, might afford some oil, to mix with the water, which from time to time they pump out to keep the vessel free, and that same oil might spread over the surface of the water in the harbour, and prevent the forming of any wave. This prevention I would thus endeavour to explain.”

Benjamim Franklin, Royal Soc. Faraday Trans., v.64, p.445, 1774.

“Upon the purity of the surface depends its mobility, and in consequence the persistence of a wave to set in motion. So long, however, as the water surface is in its anomalous condition, the damping of the waves is constant, and just at the degree of purity at which tension ceases to alter the decrease of the damping begins.”

Agnes Pockels, Nature, v.43, p.437, 1891.

“A gram of oleic acid or olive oil applied to the surface of the lake spreads out to form a monolayer, covering about 1,000 square meters, and this area, because of the damping and elimination of capillary ripples, is sharply distinguishable from the surrounding uncontaminated surface by its smoother surface.”

Irving Langmuir, Science, v.87, p.119, 1938.

“‘N’ I’m hangin’ ten now babe, as I ride your sonic $w^w w_w a^a v_v e^e e^e \dots$ good God y’all!”

Van Halen, “On fire”, Van Halen I, WB, 1978.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Ondas capilares (“ripples”)

A superfície de um líquido em repouso não é perfeitamente lisa, como se poderia pensar. Devido à agitação térmica natural das moléculas (movimento Browniano) ocorrem reflexões na interface, as quais geram deformações que se propagam na forma de ondas. Para comprimentos de onda de até 1,73 cm, a influência da gravidade é desprezível, e as propriedades das ondas dependem apenas das características da superfície do líquido. Nestas condições, as pequenas ondas são conhecidas como “ondas térmicas”¹, “ondas termocapilares”, ou simplesmente “ondas capilares”, ou ainda “ripples”, entre diversas denominações.

A noção de que um filme de surfactantes sobre a água tem a propriedade de atenuar as ondas é tão antiga quanto a própria história da humanidade², e é a origem do ditado popular “pôr óleo sobre as águas bravas” (do inglês, “to pour oil on troubled waters”). O primeiro estudo sobre monocamadas citado no capítulo anterior, de autoria de Benjamin Franklin³, trata especificamente deste assunto. Mas apesar do problema atrair a atenção de pesquisadores há muito tempo, o mecanismo pelo qual as ondas são atenuadas por surfactantes ainda é motivo de grande debate na literatura.

Adamson, em seu famoso livro¹, avisa o leitor de que o tratamento matemático é difícil, pois envolve a dedução das equações de movimentação de fluidos, como a equação de Navier-Stokes⁴. Esta equação não possui solução geral, e encontra uma dificuldade adicional de aplicação neste caso devido às complexas condições de contorno, já que as propriedades da interface variam na presença de um filme monomolecular e o número de parâmetros envolvidos é alto.

As ondas capilares são transversais, isto é, oscilam perpendicularmente à superfície. Porém, em 1968, Lucassen⁵ provou a

existência de ondas longitudinais, que oscilam paralelamente ao plano da superfície, o que complica um pouco mais o assunto. Diversas teorias foram desenvolvidas⁶⁻¹⁰, levando em conta fundamentos da Mecânica dos Fluidos e da Reologia. Algumas teorias são aplicáveis para uma interface sem surfactantes, as quais se baseiam na equação de dispersão do modelo de Lucassen⁸, que é uma linearização da equação de Navier-Stokes, com várias aproximações.

A ferramenta mais utilizada no estudo das ondas capilares é o espalhamento de luz¹¹⁻²³, provocado por ondas que podem ser geradas por ação mecânica, térmica ou mesmo elétrica. Num ensaio típico, determina-se a taxa de atenuação da onda em função da concentração de surfactante, onde o substrato líquido é considerado como sendo um fluido newtoniano incompressível. As discussões na literatura são sobre a dependência da taxa de atenuação de parâmetros e constantes reológicas, buscando um modelo mais realista. O modelo mais utilizado, de Lucassen⁸, baseia-se na hidrodinâmica, e foi feito considerando a monocamada como sendo homogênea, desprezando a existência dos domínios (veja cap. V).

Porém, o número de constantes viscoelásticas independentes introduzidas na reologia de superfície é grande, além de ser bastante confuso⁷. A equação de dispersão, com todos os parâmetros, necessita de recursos computacionais sofisticados para sua solução. Portanto, são feitas várias aproximações, na maioria das vezes grosseiras, que em alguns casos funcionam. Por exemplo, as ondas longitudinais são desprezadas em certos casos, mas em outros não, e mesmo assim é feita uma comparação entre os resultados. Entretanto, apesar dos problemas encontrados em diversos trabalhos, pelo menos uma conclusão é geral na literatura: *há um máximo na taxa de atenuação das ondas capilares, o qual parece corresponder à transição de fase G-LE das monocamadas*. O mecanismo responsável por esta atenuação ainda é motivo de estudo.

Interessante é o fato de que vários autores estudam apenas as ondas transversais, mas atribuem o máximo na atenuação a um “efeito ressonante” entre estas ondas e as longitudinais. Já foram estudadas monocamadas de surfactantes insolúveis e solúveis; em pelo menos um trabalho a c.m.c (concentração micelar crítica) de alguns surfactantes foi relacionada²⁴ com o sinal de espalhamento de luz, e mais recentemente determinada por este método^{25, 26}.

No caso geral, para surfactantes que não formam micelas, o efeito de atenuação das ondas sempre é máximo na transição G-LE. Entre os mais utilizados está o ácido pentadecanóico, mas há trabalhos com lecitina¹³, pelo menos um com dipalmitoil fosfatidilcolina (DPPC)¹⁷, com triglicerídios, entre outros. Modelos não faltam^{6-10, 27-31}, e há até técnicas espectroscópicas^{32, 33} desenvolvidas com base nas ondas capilares, mas sem levar em conta os efeitos dos surfactantes.

1.2- A natureza da atenuação das ondas capilares

É necessária aqui uma interpretação física do fenômeno. O melhor exemplo para ilustrar a ação de um filme de óleo sobre a água talvez seja imaginando um tambor cheio de água. Neste caso, a movimentação da membrana do tambor está diretamente ligada ao substrato fluido, e dependendo das propriedades reológicas da membrana, diferentes mecanismos serão responsáveis pela transformação das ondas formadas em calor, ou seja, a atenuação destas ondas. Qualquer que seja o mecanismo, ele será sempre dependente da viscosidade do fluido. Mesmo quando a interface apresenta baixa viscosidade, a presença de um filme aumenta a dissipação da onda, conforme notado por Lamb³⁴. Um filme rígido inibe a movimentação do fluido paralelamente à interface, aumentando assim o atrito com o substrato, favorecendo a atenuação. Mas quando a monocamada está diluída, os monômeros possuem maior

grau de liberdade, e a movimentação pode ocorrer em diferentes direções. Qualquer que seja a movimentação das moléculas que formam a monocamada, haverá atrito entre elas. Isso ocorre em deslizamentos entre fileiras paralelas de monômeros no plano do filme (“lateral shear”), no movimento vertical de algumas moléculas durante a propagação da onda (“vertical shear”), na inclinação das moléculas (como um cristal líquido que se orienta num campo elétrico), na compressão na vertical, na horizontal (compressão lateral), etc. Com o aumento do atrito, mais energia da onda é convertida em calor, e a atenuação aumenta. Isso nos permite concluir algumas características do mecanismo.

Primeiro, que a contribuição de cada modo de movimentação das moléculas deve ser computada para a elaboração de um modelo realista, o que é praticamente impossível. Segundo, que a maior atenuação deve ocorrer para uma baixa quantidade de monômeros na superfície, ou seja, para baixos valores de pressão superficial (π). De fato, isto é o que os resultados por espalhamento de luz mostram. Estes argumentos parecem bastante lógicos, pensando numa monocamada como sendo um filme isotrópico, homogêneo, com igual densidade de monômeros por área de superfície. Porém, como mostrado no capítulo anterior, uma monocamada não é homogênea; possui domínios em coexistência com monômeros, principalmente para baixos valores de π .

Lucassen⁸ foi um dos primeiros a dizer que a máxima atenuação ocorreria sempre que a monocamada estivesse numa região de transição de fase. De acordo com seu modelo, formulado tomando a monocamada como sendo homogênea, o coeficiente de atenuação da onda nestas regiões seria o mesmo que o da água pura. Porém, há diversos resultados na literatura que mostram que o coeficiente de atenuação é o mesmo da água pura para uma monocamada no estado G, atinge um máximo na transição entre os estados G e LE, e após este ponto volta a decair, não

apresentando máximos em outras transições. A Figura 1 apresenta um resultado típico relacionando o coeficiente de atenuação das ondas capilares e a pressão superficial de uma monocamada.

Figura 1: (A) Curva pressão-área para uma monocamada de ácido pentadecanóico (PDA) em água; (B) Atenuação espacial das ondas capilares em função da área por molécula, medida por espalhamento de luz (extraído da ref. 21).

O resultado da Figura 1 mostra que o máximo de atenuação ocorre em valores baixos da pressão superficial. Este efeito não é seletivo, ou seja, foi observado para uma grande variedade de surfactantes. O motivo pelo qual não se observam outros pontos de máximo na curva B da Figura

1 constitui uma das questões em aberto na teoria das ondas capilares, e mesmo a importância deste efeito ainda é desconhecida.

1.3- Geração de ondas capilares pela convecção de Marangoni

Apesar da teoria sobre ondas capilares não estar completa, os resultados da literatura reforçam a conclusão do capítulo anterior de que a atenuação das correntes de convecção ocorre durante a transição G-LE.

Apenas com base nos argumentos apresentados até agora, as evidências já são suficientes para comprovar o fato de que a instrumentação do capítulo anterior detectou uma mudança de fase nas monocamadas. Entretanto, mais experimentos podem ser feitos para demonstrar isso.

Conforme já explicado, as ondas capilares podem ser criadas de vários modos, bastando apenas que a superfície seja deformada periodicamente num ponto. Portanto, o fato de que o efeito Marangoni induzido por laser possa gerar ondas capilares é intuitivo. Mesmo assim, a Figura 2 apresenta uma ilustração de como as ondas seriam formadas neste caso.

Figura 2: Representação da geração de ondas capilares pelo efeito Marangoni induzido por laser.

Conforme pode ser visto na Figura 2, a deformação da superfície gerada pela convecção de Marangoni pode se espalhar na forma de ondas capilares³⁵. Para tempos longos de aquecimento da superfície, estas ondas podem ser grandes, já que a deformação provocada será maior do que aquela normalmente estudada por espalhamento de luz em monocamadas. Isso permite que uma outra forma de detecção das ondas possa ser aplicada, como por exemplo a deflexão de um segundo feixe de laser refletido na superfície, localizado na região da depressão ou a uma certa distância dela, conforme indicado na Figura 3.

Figura 3: Representação da deflexão de um feixe de monitoramento após a passagem de uma onda capilar gerada por um laser de excitação. O ângulo θ é o ângulo de deflexão do feixe.

A literatura apresenta poucos trabalhos usando esta técnica para o estudo das ondas capilares³⁶⁻⁴¹, e também alguns modelos para a geração destas ondas por efeitos térmicos⁴²⁻⁴⁴. A maioria destes trabalhos é recente, e não há registros até o momento da aplicação desta metodologia na presença de uma monocamada. Neste capítulo, serão apresentados alguns resultados sobre ondas capilares geradas pelo efeito Marangoni na presença de surfactantes. O objetivo deste estudo foi o reforçar a teoria de que a atenuação da deformação da superfície observada no capítulo anterior corresponde de fato à transição G-LE das monocamadas.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais e instrumentos foram os mesmos utilizados anteriormente, de procedência e características já conhecidas. Alguns testes foram realizados em etanol e acetona, e os ensaios com monocamadas foram feitos em soluções de etileno glicol e água. Os surfactantes utilizados foram cardiolipina (CL), hexadecanol e ácido fosfatídico (PA).

A instrumentação consistiu de um feixe modulado de um laser de Nd:YAG (TEM_{00} , 50 mW), focado por uma lente de 11 cm de distância focal, que incidiu perpendicularmente à interface de uma solução concentrada de Cristal Violeta (CV). O feixe defocado de um laser de He-Ne (10 mW) refletiu na superfície ($\sim 50^\circ$) a uma distância de 0,5 cm do ponto iluminado pelo laser de Nd:YAG. A deflexão do feixe foi registrada por um sensor de posição (Hamamatsu, C3683-01), com resolução de $0,3 \mu\text{m}$, localizado a 54 cm da amostra. A Figura 4 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental.

Figura 4: Esquema simplificado da instrumentação para detecção das ondas capilares (D=detector de posição, M=espelho).

A instrumentação da Figura 4 foi montada sobre a mesa óptica com o sistema pneumático acionado. A frequência de modulação do obturador variou em alguns experimentos, e está indicada em cada caso. Demais condições e instrumentos, como a placa de Petri, o sistema de aquisição, a espessura das camadas de líquido, e as medidas de tensão superficial, foram as mesmas descritas no capítulo anterior.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Ensaios preliminares e calibração do detector

A Figura 5 apresenta um sinal típico de deflexão obtido numa solução concentrada de CV em etileno glicol.

Figura 5: Deflexão do feixe de monitoramento pela passagem de uma onda capilar. O obturador operou nos intervalos de 0,4 e 4 s para exposição e bloqueio, respectivamente. A absorbância da amostra em 532 nm foi de 0,14 para um caminho óptico de 4 mm.

Os sinais da Figura 5 são intensos em função da alta concentração da solução utilizada neste ensaio preliminar. Observa-se que, antes de se

atingir o estado estacionário, o feixe foi novamente defletido pela passagem de uma segunda onda. Porém, observando a variação dos pontos experimentais numa tabela, nota-se que há um tempo para que a intensidade medida comece a variar em função do deslocamento do feixe. Neste exemplo, o tempo foi 0,025 s. Desprezando o tempo de abertura do obturador (~4 ms), e sabendo que os feixes estavam separados por uma distância de 0,5 cm, a velocidade estimada para esta onda foi de ~20 cm/s. Na verdade, ondas capilares podem se propagar em velocidades ainda maiores. Por exemplo⁴⁵, em água pura, numa frequência de ~60Hz, uma onda capilar de comprimento 0,5 cm viaja a uma velocidade de 31,5 cm/s.

É possível estimar também a profundidade da depressão da superfície em função da deflexão. Entretanto, para isso devemos calibrar o detector em função do deslocamento do feixe. Este resultado está apresentado na Figura 6.

Figura 6: Variação na intensidade medida pelo detector (ΔI) em função do deslocamento do feixe.

O coeficiente de correlação da reta da Figura 6 foi de 0,999. Para realizar esta medida, o detector foi preso a um translador com uma escala em micrômetros. O feixe refletiu na superfície de um líquido puro cuja espessura da camada é a mesma que será usada aqui em todos os experimentos (2,27 mm). Com o micrômetro, o detector teve sua posição deslocada, e a diferença de voltagem foi medida no osciloscópio.

É importante também ressaltar algumas propriedades do sensor e o uso do feixe defocado para as medidas. O elemento do sensor tem 1 mm de largura por 3 mm de comprimento. O detector foi posicionado de forma que o maior eixo do sensor ficou perpendicular à mesa. O feixe defocado de He-Ne, após a propagação até o detector, possui um diâmetro maior que a largura do elemento do sensor (1 mm). Entretanto, se o centro do feixe (parte mais intensa) estiver bem alinhado, a porção de luz que escapa da área útil não tem efeito nenhum na medida. Mantendo uma intensidade suficiente para excitar o sensor, a resposta do aparelho é linear e continua confiável. Tal procedimento de calibração é simples, porém já foi utilizado antes⁴⁶ e funciona bem, como mostram os resultados da Figura 6. A curva de calibração é ajustada pela equação $\Delta I = -0,042 + 1,71d$, onde d é o deslocamento do feixe, o qual corresponde à depressão na superfície no ponto onde o feixe de monitoramento reflete na superfície do líquido. Na verdade, d pode ser tanto a depressão como dilatação, e é também a medida da amplitude da onda capilar naquele ponto. O fato do feixe de He-Ne estar defocado na superfície não permite estimar com precisão a amplitude no caso de ondas pequenas. Talvez por esta razão tenha sido necessário utilizar amostras um pouco mais concentradas do que aquelas do capítulo anterior. A absorbância da amostra da Figura 5 foi de aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a absorbância das soluções do capítulo anterior.

Ainda em fase de testes, a influência da frequência de excitação foi verificada numa solução de CV em etileno glicol (Figura 7).

Figura 7: Ondas capilares de diferentes frequências induzidas na superfície de uma solução de CV em etileno glicol. Os tempos indicados para cada série de ondas correspondem aos intervalos de exposição e bloqueio do obturador (iguais em cada caso).

A velocidade das ondas da Figura 7 foi medida para o exemplo da Figura 5, e os valores encontrados foram 14,3 cm/s e 9,1 cm/s, para as ondas de menor e maior frequência, respectivamente.

Da mesma forma que foi feito com o efeito Marangoni induzido por laser, foram preparadas amostras de mesma absorbância em diferentes solventes. Os resultados estão apresentados na Figura 8.

As curvas da Figura 8 indicam que a maior deflexão ocorreu para acetona e etanol. É interessante lembrar que, no caso do efeito Marangoni induzido por laser, os maiores sinais foram também observados nestes dois solventes, cujos valores de tensão superficial são próximos e baixos.

Figura 8: Deflexão do feixe em função de ondas capilares na superfície de diferentes solventes com “mesma” absorbância. O obturador operou nos intervalos de 0,1 e 1 s para exposição e bloqueio, respectivamente.

O sinal obtido com água foi comparável ao com etanol, apesar do alto valor da tensão superficial da água. Por outro lado, etileno glicol apresentou o menor sinal de todos, provavelmente em função de sua alta viscosidade, o que, conforme explicado, favorece a atenuação das ondas.

Apesar de não terem sido feitas análises quantitativas destes resultados, a simples comparação entre os sinais obtidos com diferentes solventes já sugere que a viscosidade e a tensão superficial sejam os parâmetros mais importantes na propagação destas ondas. Estes resultados foram obtidos apenas para confirmar se, com esta instrumentação, seria possível detectar diferenças entre os solventes. Uma vez que o instrumento apresenta alguma sensibilidade, podemos iniciar os estudos com as monocamadas.

3.2- Atenuação das ondas capilares por filmes monomoleculares

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os resultados com CL em etileno glicol, e hexadecanol e PA em água.

Figura 9: Variação da deflexão (gráfico de cima) e da tensão superficial de uma solução de CV em etileno glicol em função da adição de CL. O obturador funcionou nos intervalos de 0,1/1 s.

Figura 10: Idem para a adição de hexadecanol em água. Nesta caso, a absorbância da solução foi de 0,522 para 532 nm, em 1 mm de caminho óptico. O obturador funcionou no intervalo de 0,1 s para exposição e bloqueio.

Figura 11: Os mesmos experimentos com a adição de PA na superfície da solução aquosa de CV. A frequência do obturador e a subfase foram as mesmas utilizadas nos experimentos da Figura 10.

Pelos resultados das Figuras 9, 10 e 11, após a primeira atenuação observada, os sinais permaneceram nulos em função da contínua adição de surfactantes, e nenhuma outra mudança foi observada. Fica claro, pelos gráficos da variação da tensão superficial, que a atenuação das ondas ocorre assim que esta propriedade começa a variar, o que corresponde a um valor baixo de pressão superficial, conforme previsto.

A frequência do obturador foi mudada em um dos ensaios com o propósito de verificar se haveria alguma variação no efeito de atenuação. Tal fato não foi observado, e os resultados sugerem que o efeito é o mesmo em todos os casos. Outra característica evidente nestes resultados, e confirmada por aqueles obtidos por espalhamento de luz, é a não-seletividade do fenômeno, ou seja, independente da subfase e do surfactante, a deformação na superfície será atenuada da mesma forma.

Conforme mostrado na Figura 1B, seria esperada uma queda na atenuação das ondas a partir de um certo valor da pressão superficial e, a partir de uma certa densidade da monocamada, as ondas seriam observadas novamente. Este efeito não foi notado nos ensaios aqui realizados pelo fato de não estar havendo compressão das monocamadas formadas. Entretanto, isto indica a possível influência da viscosidade do filme na atenuação do sinal, conforme explicado a seguir.

Uma monocamada diluída pode se mover na superfície. Conforme o filme vai sendo comprimido e a monocamada sofre transições de fase, o filme torna-se mais rígido. Uma monocamada no estado sólido ainda se move, porém menos do que uma monocamada no estado gasoso. Esta habilidade de poder ser comprimida num determinado ponto sem colapsar dá origem ao efeito de re-expansão (*back-spreading pressure*), ao qual foi atribuída a recuperação da superfície deformada nos experimentos do capítulo anterior.

Observando com atenção novamente o resultado da Figura 1B (que é geral na literatura), é possível notar que a taxa de atenuação é praticamente nula até uma certa compressão da monocamada, passa por um ponto de máximo, e então diminui e permanece essencialmente constante. Isso sugere um mecanismo de atenuação em função da mobilidade do filme depositado na superfície.

Para uma superfície recoberta por uma monocamada muito diluída, não há efeito de atenuação das ondas. A partir de certa quantidade de monômeros na superfície, o gradiente de tensão superficial gerado pelo aumento local da área da superfície (“Gibbs effect”), e conseqüente arraste dos monômeros, torna-se intenso o suficiente para provocar a atenuação. Conforme a monocamada é comprimida, a mobilidade do filme diminui, e portanto a intensidade do gradiente de tensão superficial formado é reduzida. O filme ainda se move, porém menos, e as ondas voltam a aparecer, porém com menor amplitude. Este mecanismo explica os resultados do capítulo anterior, e indica que o efeito é o mesmo observado nos ensaios com ondas capilares.

Interessante é o fato de que este efeito também foi apontado por Barnes⁴⁷ como sendo a explicação de parte do mecanismo de redução da evaporação de líquidos por monocamadas, levando em conta a influência das correntes de convecção geradas na subfase.

Apenas como ilustração, a Figura 12 apresenta uma comparação entre as curvas típicas obtidas nos estudos de ondas capilares da literatura e aquelas obtidas aqui, tanto por ondas capilares como pelo efeito Marangoni induzido por laser.

Figura 12: Comparação entre os resultados típicos da literatura para a atenuação das monocamadas e aqueles obtidos neste estudo para a atenuação da convecção de Marangoni (eixo Y) em função do estado da monocamada (eixo X).

É fácil notar, agora com ajuda da Figura 12, que os resultados gerais da literatura mostram que a taxa de atenuação das ondas capilares varia de forma semelhante ao observado na atenuação do efeito Marangoni (veja resultados do capítulo V). A taxa de atenuação das ondas capilares obtida pelos experimentos aqui apresentados varia da mesma forma, conforme pode ser inferido dos resultados das Figuras 9, 10, e 11. Estes resultados indicam que a atenuação da deformação da superfície pelo efeito Marangoni ocorreu na transição G-LE das monocamadas. Com base na comparação entre os resultados, a diferença nas curvas da Figura 12 existe em função da não-compressão das monocamadas.

O mecanismo que explica esta atenuação pode ser aplicado também ao problema das celas de Bénard (capítulo V), à estabilidade das espumas, e conforme mencionado, parece estar também ligado à diminuição da evaporação de líquidos.

3.3- Outros resultados com ondas capilares

O objetivo deste capítulo não era o de estudar o mecanismo das ondas capilares ou o desenvolvimento de modelos, mas apenas o de detectar a atenuação das ondas por métodos fototérmicos na presença de monocamadas. Entretanto, alguns fatos observados despertaram uma certa curiosidade, e foram brevemente investigados.

Primeiro, a aplicação da equação obtida pelo ajuste da reta da Figura 6 forneceu os valores de 88 e 170 μm para a profundidade da depressão da superfície para etileno glicol e água, respectivamente. Estes valores são bem maiores que a depressão de $\sim 1 \mu\text{m}$ estimada para etileno glicol no capítulo anterior. Porém, levando em conta que nos experimentos com ondas capilares o feixe de laser que provocou as correntes de convecção foi focado na amostra, que as soluções de CV utilizadas nestes ensaios apresentaram uma absorbância aproximadamente 10 vezes maior que as do capítulo anterior, e que o valor de ΔT foi subestimado nos ensaios sobre o efeito Marangoni, então a diferença entre os valores da profundidade da depressão parece bastante razoável.

O segundo fato que chamou a atenção é sobre uma outra forma de abordagem no estudo das ondas capilares. Há trabalhos na literatura que estudam a geração óptica de *som* a partir de deformações na superfície de líquidos (ou mesmo sólidos) induzidas pelo aquecimento por laser⁴⁸⁻⁵⁰. Conforme mencionado na Introdução do capítulo I, este tipo de experimento realizado em 1880 por Graham Bell deu início mais tarde à espectroscopia fotoacústica. Entretanto, em todos os modelos e teorias sobre ondas capilares relacionados com o estudo de surfactantes, nada é dito sobre ondas sonoras. Uma onda sonora é uma onda mecânica cuja propagação depende das propriedades do meio material onde são geradas

as oscilações. Via de regra, a velocidade de uma onda sonora obedece a seguinte relação

$$\text{velocidade} = \sqrt{\frac{\text{elasticidade}}{\text{inércia}}} . \quad (1)$$

Na verdade, a relação (1) é válida não só para o som, mas para qualquer onda mecânica. Por exemplo, considere uma corda com uma das extremidades presa numa parede. Um pulso aplicado pelo rápido movimento da extremidade livre gera uma onda que se propaga pela corda com a velocidade (v)

$$v = (\tau/\mu)^{1/2} . C, \quad (2)$$

onde τ é a tensão na corda, μ é a densidade linear da corda, e C uma constante adimensional (o que nos faz lembrar dos adimensionais da Mecânica dos Fluidos). A equação (2) é fruto de uma abordagem puramente mecânica, derivada da Segunda Lei de Newton, e cuja demonstração pode ser encontrada nos livros de Física⁵¹.

A velocidade das ondas capilares é geralmente medida da mesma forma que foi feita aqui, ou seja, medindo-se o tempo que onda demora para atingir um determinado ponto da superfície do líquido. Porém, uma relação simples pode ser obtida da complexa equação de dispersão do modelo de Lucassen⁸, que com todos os parâmetros é expressa por

$$[\gamma K^3 + \rho g K + i\eta w K(K+m) \rho w^2] [\epsilon K^2 + i\eta w(K+m)] + w^2 \eta^2 K(K-m)^2 = 0, \quad (3)$$

onde γ é a tensão superficial do líquido, ρ sua densidade, g a aceleração

da gravidade, K é o número de onda complexo, η é a viscosidade, w é a frequência angular da onda, ε é o módulo de dilatação complexo da superfície, e $m = k\sqrt{1 + iw\rho/\eta K^2}$. Para uma superfície limpa, a equação (3) pode ser escrita como³⁶

$$\eta^2(K - m) + i\eta(K + m)\left[i\eta(K + m) + \frac{\rho g}{w} - \frac{w\rho}{k} + \frac{\gamma K^2}{w}\right] = 0, \quad (4)$$

onde os parâmetros são os mesmos já definidos. Esta equação ainda é bastante complicada, e necessita de métodos numéricos avançados para sua solução. Entretanto, se a viscosidade do líquido for baixa, a equação (3) pode ser simplificada, assumindo a forma

$$\gamma k^3 + \rho g k = w^2 \rho, \quad (5)$$

onde k é a parte real de K , igual a w/v . Para o caso de ondas capilares, o termo dependente da gravidade ($\rho g k$) pode ser desprezado, e substituindo $k=w/v$ na equação (5) podemos calcular a velocidade da onda pela relação

$$v = [(\gamma/\rho)w]^{1/3}, \quad (6)$$

Neste equação, observa-se a razão entre a tensão superficial (propriedade elástica) e a densidade (propriedade inercial) do líquido elevada a uma potência fracionária. Este formato é semelhante ao da equação (2) para o caso geral das ondas mecânicas. Sabendo que $w=2\pi f$, onde f é a frequência linear, podemos estimar a velocidade das ondas capilares. É interessante o fato desta aproximação ter sido utilizada por

Hartikainen³⁶ para amostras de “heavy fuel oil” e “used motor oil”. A simplificação foi feita levando em conta amostras de baixa viscosidade, mas os resultados obtidos com amostras de viscosidade alta se aproximaram bem daqueles calculados pela equação da dispersão com todos os parâmetros³⁶. Desta forma, se funciona para óleo, deve funcionar para etileno glicol, que é também bastante viscoso. Para verificar esta hipótese vamos tomar os exemplos da Figura 7. Neste caso, duas séries de ondas foram geradas, e o obturador funcionou nos intervalos de 0,1/0,1 s e 0,3/0,3 s para exposição e bloqueio. Considerando as frequências como sendo 1 oscilação a cada 0,1 s e 0,3 s, e tomando a densidade do etileno glicol como $1,1135 \text{ g/cm}^3$, a equação (6) fornece as velocidades de 13,93 cm/s e 9,66 cm/s para estas frequências, valores estes em boa concordância com aqueles determinados experimentalmente (14,3 e 9,1 cm/s). Isso significa que, para um líquido puro de densidade conhecida, os simples experimentos de ondas capilares realizados aqui permitem a determinação da tensão superficial.

Aplicando esta aproximação para a água, tomando como exemplo as ondas da Figura 11 sem a adição de ácido fosfatídico, a velocidade determinada experimentalmente foi de 20 cm/s, enquanto que o valor calculado pela equação foi de 16,6 cm/s, valores ainda próximos. Mas para etanol, o valor experimental foi de 25 cm/s e o calculado de 3 cm/s.

É certo que os valores experimentais ainda podem melhorar com a utilização de um feixe de monitoramento de menor diâmetro. Mas mesmo assim, é interessante o fato de uma aproximação feita para um líquido de baixa viscosidade funcionar melhor para um líquido de viscosidade alta.

4- CONCLUSÕES

Neste capítulo, ondas capilares foram geradas por efeitos fototérmicos e detectadas pela deflexão de um feixe de monitoramento. Tal metodologia foi aplicada também na presença de um filme monomolecular com a intenção de reforçar a teoria proposta no capítulo anterior.

Os resultados obtidos mostraram que mínimas quantidades de surfactantes foram necessárias para atenuar completamente as ondas capilares geradas pela convecção de Marangoni. Pelas curvas de tensão superficial, observou-se que a atenuação das ondas ocorreu numa região próxima (ou *na região*) da transição gás $\rightleftharpoons$ líquido-expandido das monocamadas.

A comparação com os resultados da literatura não foi completa por não ter sido executada a compressão das monocamadas. Entretanto, da mesma forma que observado por outros métodos na literatura, o efeito da atenuação não é seletivo, ou seja, independe do tipo de surfactante usado. As subfases utilizadas aqui foram água e etileno glicol, e nenhuma diferença foi notada com relação ao ponto onde a atenuação das ondas foi primeiramente observada.

Estes resultados mostram que o fenômeno responsável pela atenuação das ondas é o mesmo no caso da interrupção da convecção de Marangoni pela presença de um filme de surfactantes. Aparentemente, a deformação de uma superfície líquida, *no geral*, sofre sempre a mesma influência dos surfactantes. Isto é sustentado pelo efeito Gibbs-Marangoni, e provavelmente é a explicação para o caso do desaparecimento das celas de Bénard (veja cap.V) e, em parte, pelo mecanismo de redução da evaporação de líquidos. É importante dizer que as ondas capilares também possuem uma influência significativa no

afinamento de um filme líquido, e por este fato estão relacionadas também com a estabilidade das espumas⁵².

Apesar da instrumentação bastante simples desenvolvida neste capítulo, algumas aproximações permitiram a determinação da velocidade das ondas capilares e da profundidade da depressão (ou dilatação) da superfície no ponto monitorado pelo laser.

Finalmente, esta investigação reforça a teoria de que a instrumentação montada no capítulo anterior é sensível o suficiente para determinar uma transição de fase nas monocamadas.

Capítulo VII

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MONOCAMADAS NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR ATRAVÉS DA INTERFACE PELA TÉCNICA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA TRANSVERSAL (O EFEITO MIRAGEM)

*"Yeah, we're runnin' a little bit hot tonight...yes!
I can barely see the road from the heat coming off of it."*
Van Halen, "Panama", MCMLXXXIV, WB, 1984.

*"It is said that some persons, in their course across the desert, have seen what appeared to them to be
a body of armed men advancing towards them, and apprehensive of being attacked and plundered have
taken flight."*
Marco Polo, em "The Travels of Marco Polo", NY, 1948.

*"And my eyes alit on a glorious mountain peak above the clouds. Was this Fata Morgana – the cruel
deception of a mirage?"*
Kurt Vonnegut, em "Cat's Cradle", 1964.

Howard Pyle (1853-1911), "Queen Morgana Loses Excalibur His Sheath", from *The Story of King
Arthur and His Knights*, NY, Scribner's, 1903.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Histórico: a lenda do Rei Arthur e o efeito miragem

Na lenda do Rei Arthur, cujo relato mais antigo confiável é de meados de 830, podem ser encontradas diversas referências sobre sua meia-irmã, que apesar de ser conhecida por diversos nomes como Morgaine, Modron, Morgian chamava-se, na verdade, Morgan Le Fay. Aprendiz do mago Merlin, Morgan era detentora de vários títulos, entre eles The Oracles Queen, The Rheged Queen, Princess/Queen/Priestess of Avalon, e habitava o fundo de um lago (“The Lady of the Lake”). Existem incontáveis e confusas versões sobre a lenda do rei Arthur, com relatos contraditórios. Entretanto, uma citação comum na grande maioria das histórias é sobre o poder que Morgan possuía de mimetizar o ambiente, escondendo-se dos que a perseguiam, e muitas vezes fazendo mágica nos campos de batalha para iludir os exércitos inimigos nos combates comandados por seu meio-irmão.

Esta lenda chegou até a Itália (em data incerta), e foi rapidamente difundida. Lá, porém, no estreito de Messina, diversos fenômenos estranhos eram (e ainda são) avistados com frequência, como imagens em duplicata de pessoas e objetos, navios flutuando no ar de ponta-cabeça, imagens distorcidas e alongadas de rochedos, entre outros. As pessoas da época associaram as visões ao poder de ilusão de Morgan Le Fay, e como a língua na época era o latim, estes fenômenos passaram a ser chamados de “Fata Morgana” (“fata” em latim significa “falso”). A lenda resistiu ao tempo espalhando-se pelo mundo, e atualmente as pessoas se referem a estas visões como sendo obra de “La Fata Morgana” (“fata” em italiano quer dizer “fada”).

1.2- Miragens e Deflexão Fototérmica

Fata Morgana nada mais é do que uma miragem que ocorre preferencialmente em algumas regiões do globo, como no estreito de Messina, no Ártico, na região dos Grandes Lagos na fronteira entre os E.U.A. e o Canadá, e principalmente nos desertos. Porém, o que faz um local próprio para a ocorrência de miragens são algumas condições envolvendo variações na temperatura e na direção da luz do sol, e estas podem ser encontradas em qualquer lugar. Há muitos relatos antigos na literatura sobre miragens avistadas em diversas regiões do planeta.

As miragens foram responsáveis pelas descobertas de vários colonizadores, que juravam estar avistando terra ao longe e partiam navegando em sua direção. No caminho, encontravam outras porções de terra, mas jamais achavam a primeira avistada, pois ela simplesmente não passava de uma miragem. Esses acontecimentos têm implicações históricas e geográficas, e ainda despertam o interesse de pesquisadores de diversas áreas¹.

As miragens podem ser classificadas basicamente em dois grupos, levando em conta a posição da imagem em relação ao objeto real. Quando a imagem formada está abaixo do objeto, a miragem é chamada de “inferior”. No caso contrário, a miragem é dita “superior”. Fata Morgana é uma miragem superior, onde a imagem formada está acima do objeto real, e é o tipo de miragem que ocorre com maior frequência na natureza. É este o fenômeno responsável por grande parte dos relatos “verdadeiros” de observações de navios-fantasmas e UFOs em todo o mundo.

Em conexão com a lenda, miragens normalmente observadas acima de lagos, oceanos e montanhas são classificadas como Fata Morgana. Para se ter uma idéia da intensidade do efeito, dois exemplos típicos são mostrados na Figura 1.

A

B

Figura 1: Exemplos de miragens classificadas como Fata Morgana.(A) Distorção e alongamento de um rochedo; (B) Visão de uma montanha de ponta-cabeça acima da linha do horizonte.

Miragens podem ser facilmente reproduzidas em laboratório, normalmente pela geração de um gradiente de índice de refração por efeitos térmicos, o qual pode ser monitorado pela deflexão de um feixe de laser²⁻⁶.

Conforme descrito no capítulo I, um feixe de laser pode facilmente induzir gradientes de índice de refração numa amostra a partir de mínimas variações na temperatura, e um segundo feixe pode monitorá-lo. Quando um feixe de laser defocado atravessa a porção central de um gradiente de índice de refração, observam-se os efeitos de focagem ou defocagem do feixe. Porém, deslocando-se o feixe de monitoramento lateralmente (desalinhamento), o gradiente de índice de refração age como um prisma, e o feixe é defletido. Tal efeito pode ser estudado com diferentes configurações de alinhamento, sendo a mais comum aquela na qual dois feixes de laser se cruzam perpendicularmente. Nesta configuração, a mudança de direção do feixe de monitoramento recebe o nome de Deflexão Fototérmica Transversal.

1.3- Deflexão Fototérmica Transversal (DFT)

A descrição da técnica de DFT pode ser facilmente compreendida tomando-se como exemplo um fenômeno bastante comum, observado em estradas asfaltadas iluminadas pela luz do sol em dias quentes de verão. O calor liberado pelo asfalto após absorção da luz gera um gradiente de índice de refração na camada de ar mais próxima do solo (com espessura que varia de μm até cm), a qual se encontra mais aquecida. Desta forma, a luz do sol atravessa uma camada de ar cujo índice de refração diminui na medida em que se aproxima do solo, conforme representado no gráfico da Figura 2.

Figura 2: Variação do índice de refração (n) do ar em função da altura (h) em relação ao solo aquecido.

Conforme observado no gráfico acima, a partir de uma certa altura em relação ao solo, o índice de refração do ar não varia mais. Isso significa que a luz que ilumina uma estrada aquecida, ao se aproximar do solo, passa de uma região de maior índice de refração para uma de menor índice de refração (meio mais refringente e menos refringente, respectivamente). Ao passar de um meio mais refringente para um menos refringente, um feixe de luz sofre um desvio que o desloca para longe da normal em relação à interface, ou seja, aumenta seu ângulo de refração.

Assim, a luz que incide obliquamente no asfalto é defletida para cima, e dependendo do calor gerado e do ângulo de incidência, alguns feixes nem mesmo chegam ao solo (o ângulo crítico é atingido e ocorre reflexão total). É este o efeito que causa a impressão de um “espelho d’água” na estrada, que nada mais é do que uma ilusão óptica em função de variações locais no índice de refração do ar próximo ao solo, por vezes dando-nos a impressão de estarmos vendo o céu no asfalto.

Apesar da observação desta miragem acompanhar a própria evolução humana, tal efeito somente foi modelado e aplicado ao estudo de interfaces recentemente⁷⁻⁹, dando origem a uma nova técnica fototérmica hoje conhecida por Deflexão Fototérmica Transversal (DFT). Este método é sensível até mesmo para mínimas quantidades de calor liberadas num meio (picojoules), e tornou-se uma das mais poderosas ferramentas analíticas existentes, capaz de determinar valores de absorbância extremamente baixos, entre 10^{-8} e 10^{-10} unidades⁸⁻¹⁰ (limite de detecção de até 3 ordens de magnitude menor do que em Lente Térmica de duplo feixe). Esta altíssima sensibilidade faz da DFT uma ótima ferramenta para o estudo de filmes finos e fenômenos em interfaces¹¹⁻¹⁹, além de ser utilizada também em muitas outras investigações²⁰⁻²⁹.

Nos capítulos V e VI, foi demonstrado o transporte de massa pela convecção de Marangoni. Entretanto, tal fenômeno é responsável também pelo fluxo de calor, uma vez que a porção de líquido aquecida que foi deslocada para fora da área iluminada pelo laser é renovada por uma porção de líquido de menor temperatura drenada do seio da solução (veja figuras do capítulo V). Assim, o efeito Marangoni diminui a transferência do calor gerado na fase líquida para a fase adjacente (no caso, o ar), o que pode ser detectado por DFT conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Representação da deflexão de um feixe de laser por ação de um gradiente de índice de refração induzido no meio adjacente ao absorvedor. As correntes de convecção e a deformação da superfície não estão representadas na Figura, e a deflexão foi exagerada para facilitar a visualização do efeito. (Laser E = laser de excitação; laser M = laser de monitoramento; θ = ângulo de deflexão).

O ângulo de deflexão do feixe de monitoramento é proporcional à variação do índice de refração no meio adjacente, a qual por sua vez depende da transferência de calor através da interface.

Foi mostrado também nos capítulos V e VI que a presença de um filme monomolecular inibe o transporte de massa, e portanto influencia o transporte de calor. O efeito da presença de uma monocamada de surfactantes na transferência de calor pode então ser estudado pela variação no ângulo de deflexão do feixe de monitoramento medido por um sensor de posição.

É importante ressaltar que, apesar da larga utilização da técnica de DFT para o estudo de filmes finos e interfaces, apenas um trabalho relaciona o sinal de deflexão com a presença de moléculas em interfaces³⁰. Tal estudo teve como objetivo a detecção de surfactantes em

superfícies, sendo estas próprias moléculas os absorvedores, formando um filme numa interface sólido-líquido. Desta forma, a utilização de DFT para o estudo de filmes na interface líquido-gás constitui uma nova aplicação da técnica, da mesma forma que todas as outras aplicações anteriores.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos utilizados foram os mesmos já especificados nos capítulos anteriores. A Figura 4 apresenta um esquema da instrumentação para DFT.

Figura 4: O calor gerado na fase líquida pelo laser de excitação (Nd:YAG, verde) é transmitido para o ar. O gradiente de índice de refração formado é monitorado pela deflexão de um segundo laser (He-Ne), registrada por um sensor de posição.

As amostras utilizadas foram soluções aquosas concentradas de cristal violeta (CV), cujas absorbâncias serão indicadas em cada caso. O laser de excitação foi focado por uma lente de $f=11$ cm. Como o índice de refração varia localmente, abrangendo uma área restrita acima da

superfície do líquido, um feixe de monitoramento defocado poderia não “sentir” tanto as variações induzidas, uma vez que a área monitorada seria bem maior que a porção de ar que sofreu a variação no índice de refração. Portanto, para maximizar o efeito de deflexão, o feixe de He-Ne foi focado por uma lente de $f=20$ cm, e seu foco foi localizado imediatamente acima da área da superfície líquida iluminada pelo laser de excitação. Em todos os experimentos, o detector foi posicionado a uma distância de $162\pm0,5$ cm da amostra.

O feixe de monitoramento precisa se propagar o mais próximo possível da superfície do líquido. Numa placa de Petri de 5 cm de diâmetro, como a utilizada aqui, isto só é possível quando o volume de líquido forma um menisco cuja altura é maior que as bordas do recipiente. Desta forma, o feixe de monitoramento não sofre interferência das paredes da placa, e pode passar bem próximo à superfície do líquido. Nestas mesmas condições foram feitos os ensaios com surfactantes, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5: O laser de monitoramento passa bem próximo à porção de líquido que fica acima das paredes da placa de Petri (menisco). O volume de solução foi fixado em 25 ml.

Hexadecanol e ácido fosfatídico foram os surfactantes usados. As medidas de tensão superficial foram feitas no tensiômetro descrito anteriormente.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Superfície limpa

Nas Figuras 6-10 estão apresentados os resultados preliminares sem surfactantes, obtidos com o objetivo de maximizar o sinal e padronizar as condições do experimento.

Figura 6: Sinais registrados pelo detector com e sem o feixe de excitação.

Figura 7: Efeito da diluição da solução na deflexão do feixe.

Os resultados das Figuras 6 e 7 servem de controle, e mostram que tanto para água pura como para o feixe excitação bloqueado, não há sinal. Apesar do ruído, na Figura 7 ainda é possível notar a influência da diluição da amostra na deflexão do feixe.

Figura 8: Sinais de deflexão com e sem a lente para o feixe de excitação.

Figura 9: Intensidade da deflexão do feixe para diferentes distâncias do feixe de monitoramento em relação à superfície do líquido.

Para se obter as curvas da Figura 8, o laser foi mantido focado numa posição inicial; a lente foi então retirada e recolocada no lugar. Isso nos dá uma idéia da reprodutibilidade do sinal e mostra que, mesmo sem a lente, alguma deflexão ainda é observada.

A curva de calibração do detector foi obtida deslocando-se o detector e medindo-se a diferença claro-escuro no osciloscópio (Figura 10).

Figura 10: Calibração do detector ($r=0,9989$).

A equação que ajusta a reta da Figura 10 tem a forma $\Delta V = 0,3459 + 1,12457d$, onde d é o deslocamento do feixe em milímetros. Sabendo que o detector estava localizado a uma distância de 162 cm da amostra, podemos determinar o ângulo de deflexão do feixe. Por exemplo, para uma das curvas da Figura 8 (“recolocação da lente”), tomando como ΔV o valor de 0,08 V (a partir dos valores médios de 2,0 e 1,92 V), obtemos um desvio do feixe de 0,236 mm, o que equivale a um ângulo de $0,0083^\circ$, ou 0,14 mrad.

Foi observado que a deflexão do feixe atinge um estado estacionário em ~5 s. Portanto, será utilizado este intervalo de tempo para exposição e bloqueio do feixe nos experimentos com surfactantes.

3.2- A influência das monocamadas de surfactantes na transmissão de calor pela interface

Antes de apresentar os resultados, algumas considerações devem ser feitas. Assim como feito nos capítulos V e VI, as medidas de tensão superficial e de DFT não foram realizadas simultaneamente. Uma curva de decaimento da tensão superficial foi obtida antes dos ensaios de deflexão, quando então a monocamada foi novamente depositada na superfície, mantidas constantes todas as condições (volume de subfase, concentração das amostras). As medidas com o tensiômetro foram feitas com a subfase exatamente nas mesmas condições dos ensaios de deflexão, ou seja, com a superfície curva (veja Figura 5). Em alguns casos, a subfase apresentou um valor de tensão superficial um pouco menor do que os ~75 mN/m esperados, com uma variação de até 9%. Tal fato pode ter ocorrido em função da alta concentração de CV na solução, ou pelo fato de se estar medindo a tensão superficial de uma superfície curva (ou ainda por influência de ambos). Como o objetivo foi apenas o de relacionar a queda da tensão superficial com as variações no sinal de deflexão, estes fatos não foram estudados em detalhe.

Os resultados com as monocamadas estão apresentados nas Figuras 11, 12 e 13. Todas as condições foram as mesmas (exceto a concentração da subfase, indicada em cada caso), com o feixe passando a 1 mm acima da superfície do líquido.

A **B** **C**

Figura 11: (A) e (B) Deflexão do feixe em função da adição de hexadecanol ($C=0,74$ mM) à superfície; (C) Diminuição da tensão superficial em função do volume adicionado ($ABS_{532}=0,15/0,2$ mm).

Figura 12: Repetição do experimento da Figura 11 com hexadecanol. A absorbância da subfase foi de 0,35 para um caminho óptico de 0,2 mm. Todas as outras condições foram as mesmas.

Figura 13: Os mesmos experimentos com a adição de ácido fosfatídico na interface ($C=0,38$ mM). A subfase foi a mesma do ensaio anterior ($\text{ABS}_{532}=0,35/0,2$ mm).

Na Figura 11, os resultados da influência da adição de hexadecanol na interface foram apresentados em dois gráficos para facilitar a visualização. No gráfico 11A, observa-se que o sinal não sofreu alterações até a adição de 15 μl , quando uma pequena mudança no perfil da curva de deflexão foi observada. Subseqüentes adições a partir deste ponto, como mostra o gráfico 11B, modificaram totalmente o perfil das curvas de deflexão, nas quais se observa um aumento na intensidade.

Cabe aqui uma observação sobre o detector. A intensidade medida pelo sensor varia longitudinalmente de um valor positivo, passando por um ponto nulo, e atingindo um valor negativo (+5/0/-5volts). As calibrações do detector foram feitas para uma faixa do sensor (+5/0volts), apesar de serem válidas para a outra porção. Os experimentos foram padronizados de tal forma que a deflexão do feixe para cima provoca uma diminuição da intensidade medida pelo detector, pois ocorre no sentido +5 V / 0 V. Para haver um aumento de intensidade, o feixe deve ser deslocado no sentido oposto (de 0V para +5V no sensor).

Assim, o aumento de intensidade observado nas curvas da Figura 11 a partir da adição de 15 μl na superfície representa o deslocamento do feixe *para baixo*, e não *para cima*. O valor correspondente à tensão superficial a partir do qual estas mudanças começaram a ser observadas foi de 62,2 mN/m.

Nos experimentos nos quais a deflexão do feixe foi para baixo (Figura 11B), observou-se uma forte luminosidade (no feixe de monitoramento) logo acima da superfície, devido a uma grande variação no índice de refração daquela região.

Outro fato interessante observado foi a atenuação do sinal na última adição de surfactante. Isso pode ser visto no sinal representado por uma linha preta na Figura 11B, e ocorreu para uma adição de 30 μl na superfície, o que corresponde à saturação da monocamada (Figura 11C).

O mesmo efeito observado nos experimentos da Figura 11 ocorreu também nos outros casos. Nas Figuras 12 e 13, o deslocamento do feixe para baixo foi primeiramente observado após a tensão superficial ter atingindo os valores de 58 e 56 mN/m, respectivamente. Em todos os casos, as curvas de deflexão do feixe representadas por uma linha preta correspondem à saturação das monocamadas, e indicam uma atenuação no sinal.

O fato da inversão na deflexão do feixe é interessante, e pode ser explicado com base nos argumentos a seguir.

A deflexão para cima, observada normalmente até uma certa adição de surfactantes na interface, indica que o índice de refração diminuiu na região monitorada pelo laser. A deflexão foi sempre a mesma, o que mostra que a monocamada, pelo menos até aquele ponto, não influenciou as fortes correntes de convecção geradas, uma vez que as soluções estavam muito mais concentradas do que aquelas utilizadas anteriormente. Porém, a deflexão do feixe para baixo mostra que o índice de refração da região monitorada aumentou. A primeira suspeita foi com relação à possível evaporação do solvente das soluções de surfactantes (clorofórmio), cujo índice de refração é maior que o do ar.

Para estudar a influência do solvente, foram realizados alguns experimentos. O primeiro experimento teve o objetivo de provar que a deflexão provocada pelo calor e pela evaporação do solvente seriam em direções opostas. Para isso, a placa de Petri foi preenchida com clorofórmio puro, e sua evaporação foi monitorada pelo feixe de laser. No caso do calor, uma fonte de calor (a chama de um isqueiro) foi aproximada do feixe por baixo. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Intensa deflexão do feixe pela diminuição (efeito do calor) e pelo aumento (evaporação de clorofórmio) do índice de refração da região monitorada.

A Figura acima mostra que o perfil da curva, no caso da evaporação do clorofórmio, é similar ao observado a partir de uma certa adição de surfactantes. Aparentemente, a evaporação deste solvente foi o fator responsável pela inversão da deflexão neste caso. Porém, não fica claro por que isso só ocorreu após uma certa adição de surfactantes na superfície. Assim, num segundo experimento, a placa de Petri foi preenchida com a mesma solução aquosa de CV utilizada nos experimentos da Figura 13. Gotas pequenas de clorofórmio puro foram depositadas na superfície, e o feixe de excitação incidiu diretamente sobre estas gotas. A Figura 15 mostra as curvas de deflexão obtidas nestas condições.

Figura 15: Deflexão do feixe em função da adição de clorofórmio puro na interface.

Nos ensaios com surfactantes (Figuras 11, 12 e 13), as mudanças nos sinais de deflexão começaram a ser observadas a partir da adição de 10 ou 15 μl . De acordo com os resultados da Figura 15, volumes de até 30 μl de clorofórmio puro não provocaram mudanças nas curvas de deflexão. Estes resultados indicam a influência dos surfactantes na evaporação do clorofórmio. Esta influência seria pelo fato da monocamada inibir as correntes de convecção e concentrar o calor na região iluminada pelo laser, favorecendo a vaporização do solvente espalhado na superfície do líquido. Para demonstrar esse efeito, um terceiro e último experimento foi realizado. A subfase foi a mesma solução aquosa da Figura 12. A deposição na superfície foi feita com uma solução de hexadecanol mais concentrada, de forma que a tensão superficial atingiu o valor mínimo ($\sim 54 \text{ mN/m}$, veja Figura 12) com apenas 5 μl de solução depositados na superfície (Figura 16).

Figura 16: Deflexão do feixe observada em uma amostra com a superfície limpa (H₂O+CV) e após a adição de 5 µl de uma solução concentrada de hexadecanol em clorofórmio.

A influência do surfactante na transferência de calor fica clara nas curvas da Figura 16. Mesmo para uma quantidade menor de clorofórmio, a curva de deflexão neste caso foi no sentido oposto, indicando que há evaporação do solvente, e que tal processo é facilitado pela presença da monocamada.

Entretanto, a quantidade de clorofórmio que permanece na superfície após a deposição da monocamada é muito pequena ou mesmo inexistente, pois solventes voláteis podem evaporar rapidamente. O resultado da Figura 16 foi o mesmo quando medido 10 minutos após a deposição de uma monocamada na superfície do líquido, tempo suficiente para a evaporação do solvente. Isso coloca em dúvida o fato do efeito da inversão na deflexão ter sido provocado pela evaporação do clorofórmio.

Na verdade, qualquer material cujo índice de refração seja maior que o do ar iria provocar o efeito de inversão na deflexão do feixe. Se considerarmos que o clorofórmio não deixaria resíduos na superfície após a deposição da monocamada, então a inversão da deflexão ocorreu pela evaporação do próprio substrato, ou seja, a água.

De qualquer forma, a presença da monocamada concentrou o calor na região iluminada pelo laser de excitação, e provocou um aumento maior da temperatura neste ponto, causando a evaporação da fase líquida.

3.3- Mecanismo do aumento da temperatura na presença de filmes monomoleculares: “the superheating effect”

Dentre os estudos mais importantes na transmissão de calor estão aqueles nos quais se deseja obter o maior fluxo de calor a partir da menor diferença possível de temperatura entre a fonte de calor e o meio que se deseja aquecer. Este estudo é de grande importância para a indústria, pois pode trazer uma economia enorme no consumo de energia em destiladores industriais, onde altas temperaturas são empregadas para aumentar o fluxo de calor para o líquido a ser destilado.

Na transferência de calor, a linha de pesquisa que relaciona o fluxo de calor com a tensão superficial das soluções estudadas nasceu com a descoberta da influência dos surfactantes em processos de ebulição, relatada primeiramente por Morgan em 1949³¹. (OBS: Qualquer relação entre o nome deste autor e outros nomes citados na Introdução é mera coincidência). A partir do trabalho seminal de Morgan, estudos sobre o aumento do superaquecimento da água³² (de até 10%) e sobre o aumento da eficiência de colunas de destilação³³ demonstraram o potencial uso de surfactantes na redução de custos em plantas químicas. Apesar da literatura apresentar diversos trabalhos nesta área³⁴⁻⁴⁰, o mecanismo da influência das monocamadas na transferência de calor ainda permanece

obscuro. Este tema é atual⁴¹⁻⁴⁵, e tem importância também com relação ao meio-ambiente, uma vez que surfactantes naturais existem na superfície dos oceanos e influenciam a transferência de massa e calor para a atmosfera⁴⁶.

Nestes trabalhos sobre a transferência de calor, geralmente são estudados surfactantes solúveis (SDS é um dos mais comuns). Alguns autores apontam a formação de bolhas como o possível mecanismo para o aumento do fluxo de calor, as quais seriam mais resistentes numa solução de surfactantes e aumentariam a transferência de calor para a superfície, enquanto outros discutem o papel da tensão superficial dinâmica neste processo. Os experimentos carecem de técnicas para a determinação dos fluxos de calor na presença e não de surfactantes, e diferentes dispositivos e metodologias têm sido usadas nestes estudos, o que dificulta comparações. Porém, mesmo com estes problemas, as conclusões mais comuns na maioria dos casos apontam para a *não-seletividade do efeito (é o mesmo para diferentes surfactantes)* e para a *existência de uma concentração ideal de surfactantes para o aumento do fluxo de calor*, cujo ponto de máximo é próximo à cmc dos surfactantes.

Recentemente, um trabalho apresentou evidências sobre a relação entre o fluxo de calor e a compactação de monocamadas⁴⁷, e mostrou ser possível determinar a transição *do estado líquido para o sólido* em monocamadas na interface óleo-água medindo a transferência de calor pela interface. Em outro estudo, publicado neste ano⁴⁸, o aumento do fluxo de calor em função da concentração de surfactantes apresentou o mesmo perfil daquele detectado na atenuação das ondas capilares (capítulo VI), ou seja, o fluxo de calor aumenta até atingir um ponto de máximo, e então volta a diminuir com o aumento da concentração de surfactante, permanecendo essencialmente constante além este ponto. O autor aponta dois mecanismos para este comportamento:

- 1- o aumento do fluxo e calor, para baixas concentrações de surfactante, é devido à diminuição da tensão superficial;
- 2- a diminuição do fluxo de calor após atingir o ponto de máximo ocorre em função do aumento da viscosidade, a qual não apresenta influência no primeiro caso.

A maioria dos resultados aqui apresentados encontra suporte nas conclusões da literatura, conforme é explicado a seguir.

Os pontos nas curvas de diminuição da tensão superficial a partir dos quais foram observadas as mudanças correspondem a variações na tensão superficial de 15, 17 e 20% (Figuras 11, 12 e 13, respectivamente). Pelas curvas de tensão superficial, estes pontos indicam que as monocamadas já apresentam um maior estado de compactação, provavelmente do tipo líquido-expandido ou condensado (ou ainda na transição entre estes estados).

De acordo com o que foi dito no capítulo V, naquelas condições, a melhor atenuação das correntes de convecção ocorreu para monocamadas próximas à transição gás $\rightleftharpoons$ líquido-expandido, e o mesmo foi observado no caso das ondas capilares (capítulo VI). O fato de ser necessária uma maior quantidade de surfactantes na superfície para se observar uma mudança nos sinais de DFT pode ser explicado em função da força do gradiente de tensão superficial gerado.

Conforme já mencionado no capítulo V, a convecção de Marangoni possui uma intensidade proporcional à variação induzida na tensão superficial. As soluções usadas no experimentos com DFT estão bem mais concentradas do que aquelas utilizadas anteriormente, e tanto o gradiente de tensão superficial como as correntes de convecção geradas serão mais intensas. Uma monocamada no estado gasoso necessita de uma compressão muito maior para gerar um gradiente de tensão superficial do que uma monocamada no estado líquido, pois uma

monocamada gasosa é menos densa e possui uma área livre maior. Por outro lado, se as moléculas de surfactante numa monocamada mais compactada forem deslocadas lateralmente (ou radialmente) a partir de um ponto na superfície, o gradiente de tensão superficial gerado será mais intenso, já que a monocamada encontra-se mais densa. Porém, para movimentar uma monocamada mais densa, as correntes de convecção devem ser mais fortes, para vencer a maior viscosidade superficial neste caso. As correntes de convecção nos ensaios de DFT certamente são mais fortes do que aquelas induzidas anteriormente em função da maior absorbância das amostras. Assim, é esperado que uma quantidade maior de surfactante seja necessária para a atenuação da movimentação do líquido. Quando isso ocorre, o calor fica mais concentrado na região iluminada pelo laser e provoca a evaporação do substrato líquido.

Conforme a monocamada vai se tornando mais densa ainda, aproximando-se do estado sólido, a viscosidade aumenta muito, e a capacidade de compressão diminui. O deslocamento na superfície ainda existe, mas é menor, o que provoca um gradiente de tensão superficial fraco. Nos ensaios do capítulo V, este gradiente ainda foi suficientemente intenso para contrabalançar a convecção gerada. Entretanto, nos ensaios de DFT, o sinal correspondente à saturação das monocamadas foi visivelmente menor, e o pequeno deslocamento da monocamada não foi suficiente para atenuar a convecção. Assim, a concentração de calor no ponto iluminado pelo laser diminuiu, o que explica o menor sinal de deflexão. De acordo com estes argumentos, o mecanismo do aumento local do calor produzido na superfície é devido à atenuação das correntes de convecção da mesma forma que descrito anteriormente para a convecção de Marangoni e para as ondas capilares. A diferença está apenas na maior quantidade de surfactante necessária para inibir o fluxo

de líquido aquecido para longe do feixe de monitoramento, o que causa a diminuição do efeito de deflexão.

4- CONCLUSÃO

Experimentos preliminares utilizando a deflexão de um feixe de laser foram aplicados ao estudo da influência de monocamadas na transferência de calor através da interface líquido-gás, sendo que a geração de calor ocorreu no meio líquido.

Os resultados mostraram que a partir de uma certa concentração de surfactantes na superfície, a quantidade de calor aumenta a ponto de evaporar a fase líquida. Tanto o solvente utilizado para a deposição dos surfactantes como a solução aquosa onde a monocamada é depositada podem evaporar, provocando a inversão da deflexão. Esta inversão ocorre em função do aumento do índice de refração da região monitorada pelo laser devido ao despreendimento de vapor de água ou de clorofórmio. Qualquer que seja a fase líquida que passe para o estado vapor, tal efeito só é observado a partir de uma certa compactação das monocamadas.

O mecanismo do aumento local do fluxo de calor na presença das monocamadas é o mesmo que provoca a atenuação das correntes de convecção de Marangoni e das ondas capilares geradas por aquecimento com o laser. O ponto exato a partir do qual o aumento do fluxo de calor foi detectado não foi determinado com a mesma precisão que nos capítulos anteriores. Entretanto, pelas curvas de tensão superficial é possível inferir que as monocamadas estejam num estado de compactação próximo ao da transição líquido-expandido $\Leftrightarrow$ líquido-condensado.

Tal conclusão é reforçada pelos recentes estudos com surfactantes solúveis, onde uma maior concentração é necessária (próxima à cmc) para se observar o efeito de superaquecimento da fase líquida.

CONCLUSÃO GERAL

Instrumentações baseadas na técnica de Lente Térmica, descrita no Capítulo I, foram aplicadas para o estudo de interfaces. Pela configuração de feixe único, foi detectado um novo sinal fototérmico numa interface sólido-líquido (Capítulo II). O estudo deste sinal permitiu sua aplicação para a determinação da variação do índice de refração próximo ao ângulo crítico e para a determinação da difusividade térmica de amostras opacas (Capítulos III e IV), ambos os estudos realizados com interfaces sólido-líquido.

No Capítulo V, uma metodologia semelhante às aquelas desenvolvidas para o estudo de interfaces sólido-líquido foi aplicada em interfaces líquido-gás, incluindo a presença de filmes monomoleculares. Os experimentos sobre o efeito Marangoni induzido por laser indicaram que a atenuação da deformação superficial é primeiramente observada próximo à transição de fase gás $\leftrightarrow$ líquido-expandido das monocamadas estudadas, tanto em água como em etileno glicol. O Capítulo VI apresentou um estudo complementar sobre a atenuação das ondas capilares geradas pela convecção de Marangoni. A atenuação das ondas foi detectada também no ponto correspondente à transição gás $\leftrightarrow$ líquido-expandido das monocamadas, confirmando os resultados do Capítulo V.

No Capítulo VII, foram apresentados experimentos preliminares utilizando a técnica de Deflexão Fototérmica Transversal (DFT) para o estudo de monocamadas. A deflexão de um feixe de laser foi utilizada para detectar um aumento local do fluxo de calor através da interface na presença de monocamadas. Neste caso, foi observada uma concentração ótima de surfactantes na qual o fluxo de calor foi maior. Pelas curvas de tensão superficial, o ponto no qual se observou o maior fluxo de calor

corresponde aos estados líquido-expandido ou líquido-condensado das monocamadas.

Em todos os estudos com surfactantes (Capítulos V, VI e VII), a deformação da superfície e o fluxo de líquido induzido pelas correntes de convecção mostraram ser os responsáveis pelos efeitos de focagem ou deflexão do feixe. Com base nos experimentos do Capítulo V, um mecanismo simples para explicar a inibição das correntes de convecção pela presença de monocamadas foi apresentado. Este mesmo mecanismo explica a atenuação das ondas capilares e a influência de surfactantes na transferência de calor em interfaces. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a supressão da deformação de superfícies líquidas por surfactantes é um fenômeno geral, governado pela tensão superficial e pela viscosidade das monocamadas. A supressão da deformação superficial ocorre em função do efeito de re-expansão da monocamada, gerando um fluxo de líquido na direção oposta àquela da convecção de Marangoni. Apesar da simplicidade, as instrumentações desenvolvidas apresentaram alta sensibilidade, permitindo a observação de mudanças nas propriedades da superfície dos líquidos em função da adição de mínimas quantidades de surfactantes ($\sim 10^{-7}$ - 10^{-9} mol). O melhor entendimento das propriedades mecânicas das monocamadas facilita a compreensão do mecanismo responsável pela redução na evaporação de água em reservatórios, e explica em parte este efeito. Este mecanismo é importante também para processos industriais como solda a laser, pintura e colagem, além de fazer parte do ciclo do surfactante pulmonar.

Finalmente, a introdução da técnica de DFT constitui uma nova alternativa para o estudo da influência das monocamadas na transferência de calor em interfaces, o que é importante para os processos de destilação industrial.

REFERÊNCIAS

Capítulo I

- 1- BELL, A.G. On the production and reproduction of sound by light. **Am. J. Sci.**, New Haven, v.20, p.305-324, 1880.
- 2- EULER, M., NIEMANN, K., MÜLLER, A. Hearing light. **Phys. Teach.**, College Park, v.38, p.356-358, 2000.
- 3- Almond, D., Patel, P. **Photothermal science and techniques**. London: Chapman & Hall, 1996. 241p. (Physics and its applications, 10).
- 4- Bialkowski, S.E. **Photothermal spectroscopy for chemical analysis**. New York: Wiley-Interscience, 1996. 584 p. (Chemical analysis, v.134.).
- 5- BAPTISTA, M.S. Métodos analíticos ultrasensíveis: lente térmica e técnicas correlatas. **Quím. Nova**, São Paulo, v.22, p.565-573, 1999.
- 6- SNOOK, B.D., LOWE, R.D., BAESSO, M.L. Photothermal spectrometry for membrane and interfacial studies. **Analyst**, Cambridge, v.123, p.587-593, 1998.
- 7- GORDON, J.P., LEITE, R.C.C., MOORE, R.S., PORTO, S.P.S., WHINNERY, J.R. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.36, p.3-8, 1965.
- 8- HU, C., WHINNERY, J.R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Appl. Opt.**, Washington, v.12, p.72-79, 1973.
- 9- HARRIS, J.M., DOVICH, N.J. Thermal lens calorimetry. **Anal. Chem.**, Columbus, v.52, p.695A-708A, 1980.

De acordo com a norma NBR6023/2000 preconizada pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). As abreviaturas dos títulos dos periódicos seguem o CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE SOURCE INDEX (CASSI) 2001.

- 10- SHELDON, S.J., KNIGHT, L.V., THOME, J.M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Appl. Opt.**, Washington, v.21, p.1663-1669, 1982.
- 11- ERSKINE, S.R., FOLEY, C.M., BOBBITT, D.R. Single-laser, single-beam pump/probe thermal lens spectroscopy. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.41, p.1189-1193, 1987.
- 12- FRANKO, M., TRAN, C.D. Water as a unique medium for thermal lens measurements. **Anal. Chem.**, Columbus, v.61, p.1660-1666, 1989.
- 13- LOWE, R.D., SNOOK, R.D. Photobleaching of methylene blue in continuous wave thermal lens spectrometry. **Analyst**, Cambridge, v.118, p.613-616, 1993.
- 14- SHEN, J., LOWE, R.D., SNOOK, R.D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v.163, p.385-396, 1992.
- 15- BAPTISTA, M.S., TRAN, C.D. Structural investigation of the effects of nonelectrolytes and surfactants on water by thermal lens spectrometry. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.99, p.12952-12961, 1995.
- 16- CARTER, C.A., HARRIS, J.M. Comparison of models describing the thermal lens effect. **Appl. Opt.**, Washington, v.23, p.476-481, 1984.
- 17- GEORGES, J. A single and simple mathematical expression of the signal for cw-laser thermal lens spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v.41, p.2015-2023, 1994.
- 18- SNOOK, R.D., LOWE, R.D. Thermal lens spectrometry: a review. **Analyst**, Cambridge, v.120, p.2051-2068, 1995.
- 19- FRANKO, M., TRAN, C.D. Analytical thermal lens instrumentation. **Rev. Sci. Instrum.**, Saint Louis, v.67, p.1-18, 1996.
- 20- WHINNERY, J.R. Laser measurement of optical absorption in liquids. **Acc. Chem. Res.**, Columbus, v.7, p.225-231, 1974.

- 21- Siegman, A.E. **Introduction to lasers and masers**. New York: McGraw-Hill, 1971. p.305-307. (McGraw-Hill series in the fundamentals of electronic science).
- 22- Born, M., Wolf, E. **Principles of optics**. 3.ed. Oxford: Pergamon Press, 1965. p.459-464.
- 23- DOVICH, N.J., HARRIS, J.M. Time-resolved thermal lens calorimetry. **Anal. Chem.**, Columbus, v.53, p.106-109, 1981.
- 24- TWAROWSKI, A.J., KLIGER, D.S. Multiphoton absorption spectra using thermal blooming. 1. Theory. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v.20, p.253-258, 1977.
- 25- CHARTIER, A., GEORGES, J., MERMET, J.M. Abnormal signals in thermal lens spectrophotometry: determination of the triplet lifetime of erythrosine. **Spectrochim. Acta, Part A**, Amsterdam, v.46A, p.1737-1742, 1990.
- 26- TERAZIMA, M. Transient lens spectroscopy in a fast time scale. Photoexcitation of rhodamine 6G and methyl red solution. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v.230, p.87-92, 1994.
- 27- FISCHER, M., GEORGES, J. Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions. **Spectrochim. Acta., Part A**, Amsterdam, v.53, p.1419-1430, 1997.
- 28- SUZAKI, Y., TACHIBANA, A. Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge. **Appl. Opt.**, Washington, v.14, p.2809-2810, 1975.
- 29- YOUNG, M. **Óptica e lasers: fibras e guias de onda ópticas**. São Paulo: Edusp, 1998. 270p.
- 30- DOVICH, N.J. Thermo-optical spectrometries in analytical chemistry. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, Lauderdale, v.17, p.357-423, 1987.

Capítulo II

- 1- WALTHER, H.G., KARPEN, W. Characterization of interfaces by photothermal methods. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.297, p.87-96, 1994.
- 2- RISTAU, D., WELSCH, E. Photothermal measurements on optical thin films. **Appl. Opt.**, Washington, v.34, p.7239-7253, 1995.
- 3- OLMSTEAD, M.A., AMER, N.M., KOHN, S., FOURNIER, D., BOCCARA, A.C. Photothermal displacement spectroscopy: an optical probe for solids and surfaces. **Appl. Phys. A: Solids Surf.**, Berlin, v.32, p.141-154, 1983.
- 4- COUFAL, H. In: HESS, P., ed. **Photoacoustic, photothermal, and photochemical process at surfaces and in thin films**. Berlin: Springer Verlag, 1989. cap.5, p.129-156. (Topics in current physics, v.47). (W. E. Heraeus Foundation. Seminar, 49, 1988).
- 5- TAM, A.C.. In: HESS, P., ed. **Photoacoustic, photothermal, and photochemical process at surfaces and in thin films**. Berlin: Springer Verlag, 1989. cap.6, p.157-170. (Topics in current physics, v.47). (W. E. Heraeus Foundation. Seminar, 49, 1988).
- 6- OPSAL, J., ROSENCWAIG, A., WILLENBORG, D.L. Thermal-wave detection and thin film thickness measurements with laser beam deflection. **Appl. Opt.**, Washington, v.22, p.3169-3176, 1983.
- 7- ROTHENBERG, J. Observation of the transient expansion of heated surfaces by picosecond photothermal deflection spectroscopy. **Opt. Lett.**, Washington, v.13, p.713-715, 1988.
- 8- WU, Z.L., KUO, P.K., LU, Y.S., GU, S.T. Laser-induced surface thermal lensing for thin film characterizations. **Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.**, Bellingham, v.2714, p.294-304, 1996.

- 9- WU, Z.L., THOMSEN, M., KUO, P.K., LU, Y., STOLZ, C., KOZLOWSKI, M. Photothermal characterization of optical thin film coatings. **Opt. Eng.**, Bellingham, v.36, p.251-262, 1997.
- 10- SAITO, H., IRIKURA, M., HARAGUCHI, M., FUKUI, M. New type of photothermal spectroscopy technique. **Appl. Opt.**, Washington, v.31, p.2047-2054, 1992.
- 11- KUO, P.K., DU, Y.X., SHUI, X.J., ZHANG, S.Y. Diffraction from a surface thermal lens at grazing angles. **Prog. Nat. Sci.**, v.6, p.S198-S201, 1996.
- 12- LU, Y., KUO, P.K., FAVRO, L.D., THOMAS, R.L. Diffraction patterns of a surface thermal lens. **Prog. Nat. Sci.**, v.6, p.S202-S205, 1996.
- 13- CHOW, R., TAYLOR, J.R., WU, Z.L., HAN, Y., YANG, T. Absorptance measurements of transmissive optical components by the surface thermal lensing technique. **Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.**, Bellingham, v.3244, p.376-385, 1998.
- 14- FANG, J.W., ZHANG, S.Y. Modeling for laser-induced surface thermal lens in semiconductors. **Appl. Phys., B: Lasers Opt.**, v.67, p.633-639, 1998.
- 15- FANG, J., ZHANG, S., ZHANG, Z., SHUI, X. Pulsed laser-induced thermal lens effect at a solid surface. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA**, 10, 1999. Proceedings. Woodbury: AIP, 1999. p.111-113.
- 16- TAM, A.C. Laser photothermal effects for measurements and materials processing. **Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.**, Bellingham, v.1056, p.167-174, 1989.
- 17- KUO, P.K., MUNIDASA, M. Single-beam interferometry of a thermal bump. **Appl. Opt.**, Washington, v.29, p.5326-5331, 1990.
- 18- WU, Z.L., REICHLING, M., GRÖNBECK, H., FAN, Z.X., SCHAEFER, D., MATTHIAS, E. Photothermal measurements of thermal conductivity of optical coatings. **Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.**, Bellingham, v.1624, p.331-345, 1991.

- 19- WU, Z.L., REICHLING, M., HU, X., BALASUBRAMANIAN, K., GUENTHER, K.H. Absorption and thermal conductivity of oxide thin films measured by photothermal displacement and reflectance methods. **Appl. Opt.**, Washington, v.32, p.5660-5665, 1993.
- 20- SEAS, A., CHRISTOFIDES, C., MUNIDASA, M. Photothermal measurements on amorphous thin films deposited on crystalline silicon. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.68, p.538-540, 1996.
- 21- PALMER, R.A., SMITH, M.J. Rapid-scanning Fourier-transform infrared spectroscopy with photothermal beam-deflection (mirage effect) detection at the solid-liquid interface. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v.64, p.1086-1092, 1986.
- 22- SMITH, M.J., PALMER, R.A. The reverse mirage effect: catching the thermal wave at the solid/liquid interface. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.41, p.1106-1113, 1987.
- 23- SHIMOSAKA, T., SUGH, T., UCHIYAMA, K., HOB0, T. Application of thermal-lens spectroscopy coupled with incident-angle-dependent total-internal reflection to absorption phenomenon of dyes on glass/solution interface. **Bunseki Kagaku**, Tokyo, v.47, p.1099-1102, 1998.
- 24- BERTOLOTTI, M., LIAKHOU, G.L., LI VOTI, R., PAOTONI, S., SIBILLA, C. Thermal wave reflection and refraction: theoretical and experimental evidence. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.85, p.3540-3545, 1999.

Capítulo III

- 1- SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., VAN STRYLAND, V. High sensitivity, single-beam, n_2 measurements. **Opt. Lett.**, Washington, v.14, p.1955-957, 1989.
- 2- CASTILLO, J., KOZICH, V.P., MARCANO, A. Thermal lensing resulting from one- and two-photon absorption studied with a two-color time-resolved Z-scan. **Opt. Lett.**, Washington, v.19, p.171-173, 1994.

- 3- PETROV, D.V., GOMES, A.S.L., DE ARAÚJO, C.B. Reflection of a Gaussian beam from a saturable absorber. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.123, p.637-641, 1996.
- 4- KOZICH, V.P., MARCANO, A., HERNANDEZ, F.E., CASTILLO, J.A. Dual-beam time resolved Z-scan in liquids to study heating due to linear and nonlinear light absorption. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.48, p.1506-1512, 1994.
- 5- CATUNDA, T., BAESSO, M.L., MESSADDEQ, Y., AEGERTER, M.A. Time-resolved Z-scan thermal lens measurements in Er^{+3} and Nd^{+3} doped fluorinated glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdam, v.213/214, p.225-230, 1997.
- 6- ZHAO, W., PALFFY-MUHORAY, P. Z-scan technique using top-hat beams. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.63, p.1613-1615, 1993.
- 7- PATTERSON, B.M., WHITE, W.R., ROBBINS, T.A., KNIZE, R.J. Linear optical effects in Z-scan measurements of thin films. **Appl. Opt.**, Washington, v.37, p.1854-1857, 1998.
- 8- PETROV, D.V., GOMES, A.S.L., DE ARAÚJO, C.D. Reflection Z-scan technique for measurements of optical properties of surfaces. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.65, p.1067-1069, 1994.
- 9- PETROV, D.V. Reflection Z-scan technique for the study of nonlinear refraction and absorption of a single interface and thin film. **J. Opt. Soc. Am. B**, Washington, v.13, p.1491-1498, 1996.
- 10- MARTINELLI, M., BIAN, S., LEITE, J.R., HOROWICZ, R.J. Sensitivity-enhanced reflection Z-scan by oblique incidence of a polarized beam. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.72, p.1-3, 1998.
- 11- GUENTER, R.D. **Modern optics**. New York: John Wiley, 1990. 696p.
- 12- SHIMOSAKA, T., SUGH, T., UCHIYAMA, K., HOB0, T. Application of thermal-lens spectroscopy coupled with incident-angle-dependent total-internal-reflection to absorption phenomenon of dyes on glass/solution interface. **Bunseki Kagaku**, Tokyo, v.47, p.1099-1102, 1998.

13- NAKAJIMA, N., HIROTA, N., TERAZIMA, M. Translational motion and isomerization reaction near a solid-liquid interface studied by the interface sensitive transient grating method. **J. Photochem. Photobiol. A**, Lausanne, v.120, p.1-9, 1999.

Capítulo IV

1- SHELDON, S.J., KNIGHT, L.V., THOME, J.M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Appl. Opt.**, Washington, v.21, p.1663-1669, 1982.

2- COHEN, M.I. **Laser handbook**. Amsterdam: North Holland ; New York: American Elsevier, 1972. p.1586-1587.

3- DA COSTA, G. Competition between capillary and gravity forces in a viscous liquid film heated by a Gaussian laser beam. **J. Phys.**, Paris, v.43, p.1503-1508, 1982.

4- DOVICH, N.J. Thermo-optical spectrometries in Analytical Chemistry. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, Lauderdale, v.17, p.357-423, 1987.

5- AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Thermo reflectance based thermal diffusivity measurement for submicron thin film, involves measuring thermal diffusivity based on film thickness and thermo diffusion time. **JP Pat. 2001083113-A**, 14 Sep. 1999.

6- SHINKU RIKO, K.K. Thermal diffusivity measurement involves performing non-contact measurement of temperature change of irradiation point of probe laser light and thermal diffusivity of specimen based on light reflected by specimen. **JP Pat. 2000346818-A**, 4 Jun. 1999.

7- FROSCH, R.A., GUPTA, A., HONG, S., MOACANIN, J., NATIONAL AERO & SPACE ADMINISTRATION. Appts. for measuring molecular thermal diffusivity - has double-beam optical system with pulsed laser and uses transient thermal lens effect. **U.S. Pat.4243327-A**, 31 Jan. 1979.

Capítulo V

- 1- ADAMSON, A. W., GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6.ed. New York: John Wiley, 1997. 784p.
- 2- FRANKLIN, B. Of the stilling of waves by means of oil. **R. Soc. Faraday Trans.**, London, v.64, p.445-460, 1774.
- 3- GAINES Jr., G.L. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. New York: John Wiley, 1966. cap.1. 386p.
- 4- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.39, p.1848-1906, 1917.
- 5- LANGMUIR, I. Two-dimensional gases, liquids, and solids. **Science**, Washington, v.84, p.379-383, 1936.
- 6- MACCONEL, H.M. Structures and transitions in lipid monolayers at the air-water interface. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Palo Alto, v.42, p.171-195, 1991.
- 7- LANGMUIR, I. Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films. **J. Chem. Phys.**, Saint Louis, v.1, p.756-776, 1933.
- 8- FLEMING, D.B., KEOUGH, K.M.W. Surface resspreading after collapse of monolayers containing major lipids of pulmonary surfactant. **Chem. Phys. Lipids**, Shannon, v.49, p.81-86, 1988.
- 9- BERG, J.C., SMITH, R.D. The collapse of surfactant monolayers at the air-water interface. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.74, p.273-286, 1980.
- 10- PUGGELLI, M., GABRIELLI, G., CAMINATI, G. Polypeptides mixed monolayers: collapse mechanism. **Colloid Polym. Sci.**, Berlin, v.267, p.65-70, 1989.
- 11- HARKINS, W.D. States of monolayers on an aqueous subphase. **J. Chem. Phys.**, Saint Louis, v.8, p.129-130, 1940.

- 12- COPELAND, L.E., HARKINS, W.D., BOYD, G.E. A superliquid in two dimensions and a first-order change in a condensed monolayer. **J. Chem. Phys.**, Saint Louis, v.10, p.357-365, 1942.
- 13- STENHAGEN, S.S., STENHEGAN, E. Phase transitions in condensed monolayers of normal chain carboxylic acids. **Nature**, London, v.16, p.239-240, 1945.
- 14- BLODGETT, K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.57, p.1007-1022, 1935.
- 15- BLODGETT, K.B., LANGMUIR, I. Built-up films of barium stearate and their optical properties. **Phys. Rev.**, Woodbury, v.51, p.964-982, 1937.
- 16- BECUCCI, L., MONCELLI, M.R., HERRERO, R., GUIDELLI, R. Dipole potentials of monolayers of phosphatidylcholine, phosphatidylserine and phosphatidic acid on mercury. **Langmuir**, Columbus, v.16, p.7694-7700, 2000.
- 17- TSUKAHARA, S., YAMADA, Y., WATARAI, H. Effect of surfactants on in-plane and out-of-plane rotational dynamics of octadecylrhodamine B at toluene-water interface. **Langmuir**, Columbus, v.16, p.6787-6794, 2000.
- 18- TABE, Y., SHEN, N., MAZUR, E. Simultaneous observation of molecular tilt and azimuthal angle distribution in spontaneously modulated liquid-crystalline langmuir monolayers. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v.82, p.759-762, 1999.
- 19- GREGORY, B.W., VAKNIN, D., GRAY, J.D., OCKO, B.M., COTTON, T.M., STRUVE, W.S. Two-dimensional crystallization of phthalocyanine pigments at the air/water interface. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.103, p.502-508, 1999.
- 20- HUO, Q., RUSSEV, S., HASEGAWA, T., NISHIJO, J., UMEMURA, J., PUCETTI, G., RUSSELL, K.C., LEBLANE, R.M. A Langmuir monolayer with a nontraditional molecular architecture. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.122, p.7890-7897, 2000.

- 21- CHI, L.F., ANDERS, M., FUCHS, H., JOHNSTON, R.R., RINGSDORF, H. Domain structures in Langmuir-Blodgett films investigated by atomic force microscopy. **Science**, Washington, v.259, p.213-216, 1993.
- 22- WURLITZER, S., LAUTZ, C., LILEY, M., DUSCHL, C., FISCHER, T.M. Micromanipulation of Langmuir-monolayers with optical tweezers. **J. Phys. Chem. B**, Columbus, v.105, p.182-187, 2001.
- 23- FLEMING, B.D., RAYNOR, C.M., KEOUGH, K.M.W. Some characteristics of monolayers of 1-palmitoyl-2-oleoyl-phosphatidylglycerol with and without dipalmitoylphosphatidylcholine during dynamic compression and expansion. **Biochim. Biophys. Acta**, Amsterdam, v.732, p.243-250, 1983.
- 24- WEIS, R.M., MCCONNELL, H.M. Two-dimensional chiral crystals of phospholipid. **Nature**, London, v.310, p.47-49, 1984.
- 25- MCCONLOGUE, C.W., VANDERLICK, T.K. A close look at domain formation in DPPC monolayers. **Langmuir**, Columbus, v.13, p.7158-7164, 1997.
- 26- VILALLONGA, F. Surface chemistry of L- α -dipalmitoyl lecithin at the air-water interface. **Biochim. Biophys. Acta**, Amsterdam, v.163, p.290-300, 1968.
- 27- PHILLIPS, M.C., CHAPMAN, D. Monolayer characteristics of saturated 1,2-diacyl phosphatidylcholines (lecithins) and phosphatidylethanolamines at the air-water interface. **Biochim. Biophys. Acta**, Amsterdam, v.163, p.301-313, 1968.
- 28- WALKER, J. What causes the "tears" that form on the inside of a glass of wine? **Sci. Am.**, New York, v.248, p.162-169, 1983.
- 29- NEOGI, P. Tears-of-wine and related phenomena. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.105, p.94-101, 1985.
- 30- FOURNIER, J.B., CAZABAT, A.M. Tears of Wine. **Europhys. Lett.**, Les Ulis, v.20, p.517-522, 1992.

- 31- PATEL, T. When weak wine ends in tears. **New Sci.**, London, v.138, p.9, 1993.
- 32- VUILLEUMIER, V., NELTNER, E.L., CAZABAT, A.M. Tears of Wine: the stationary state. **Langmuir**, Columbus, v.11, p.4117-4121, 1995.
- 33- THOMSON, J. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. **Philos. Mag.**, London, v.10, p.330-333, 1855.
- 34- MARANGONI, C. Ueber die ausbreitung der tropfen einer ftüssigkeit auf der oberfläche einer anderen. **Ann. Phys. Chem.**, Berlin, v.7, p.337-354, 1871.
- 35- BÉNARD, H. Les tourbillouns cellulaires dans une nappe liquide transpotant de la chaleur pa convection en régime permanent. **Ann. Chim. Phys.**, Paris, v.23, p.62-144, 1901.
- 36- RAYLEIGH, L. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side. **Philos. Mag.**, v.32, p.529-546, 1916.
- 37- BLOCK, M.J. Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation in a liquid film. **Nature**, London, v.178, p.650-651, 1956.
- 38- PEARSON, J.R.A. On convection cells induced by surface tension. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.4, p.489-500, 1958.
- 39- SPANGENBERG, W.G., ROWLAND, W.R. Convective circulation in water induced by evaporative cooling. **Phys. Fluids**, New York, v.4, p.743-750, 1961.
- 40- BERG, J.C., ACRIVOS, A. Natural convection in pools of evaporating liquids. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.24, p.721-735, 1966.
- 41- SCRIVEN, L.E., STERNLING, C.V. On cellular convection driven by surface-tension gradients: effects of mean surface tension and surface viscosity. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.19, p.321-339, 1964.

- 42- NIELD, D.A. Surface tension and buoyance effects in cellular convection. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.19, p.341-352, 1964.
- 43- SMITH, K.A. On convective instability induced by surface-tension gradients. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.24, p.401-414, 1966.
- 44- REICHENBACH, J., LINDE, H. Linear perturbation analysis of surface-tension-driven convection at a plane interface (Marangoni instability). **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.84, p.433-443, 1981.
- 45- CHAR, M., CHIANG, K. Stability analysis of Bénard-Marangoni convection in fluids with internal heat generation. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, Bristol, v.27, p.748-755, 1994.
- 46- REDNIKOV, A.Y., COLINET, P., VELARDE, M.G., LEGROS, J.C. Rayleigh-Marangoni oscillatory instability in a horizontal liquid layer heated from above: coupling and mode mixing of internal and surface dilational waves. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.405, p.57-77, 2000.
- 47- PALMER, H.J., BERG, J.C. Hydrodynamic stability of surfactant solutions heated from below. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.51, p.385-402, 1972.
- 48- PALMER, H.J., BERG, J.C. Experiments on the stability of surfactant solution pools heated from below. **AIChE J.**, v.19, p.1082-1084, 1973.
- 49- PALM, E. On the tendency towards hexagonal cells in steady convection. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.8, p.183-192, 1960.
- 50- VELARDE, M.G., NORMAND, C. Convection. **Sci. Am.**, New York, v.243, p.78-93, 1980.
- 51- SCRIVEN, L.E., STERNLING, C.V. The Marangoni effects. **Nature**, London, v.187, p.186-188, 1960.
- 52- GREENSPAN, H.P. On the motion of a small droplet that wets a surface. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.84, p.125-143, 1978.
- 53- BROCHARD, F. Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. **Langmuir**, Columbus, v.5, p.432-438, 1989.

- 54- BRZOSKA, J.B., BROCHARD, F., RONDELES, F. Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. **Langmuir**, Columbus, v.9, p.2220-2224, 1993.
- 55- FORD, M.L., NADIM, A. Thermocapillary migration of an attached drop on a solid surface. **Phys. Fluids**, New York, v.6, p.3183-3185, 1994.
- 56- SMITH, M.K. Thermocapillary migration of a two-dimensional liquid droplet on a solid surface. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.294, p.209-230, 1995.
- 57- DOS SANTOS, F.D., ONDARÇUBU, T. Free-running droplets. **Phys. Rev. Lett.**, College Park, v.75, p.2972-2975, 1995.
- 58- HALDARA, H., VONNA, L., SCHULTZ, J. Surfactant induced Marangoni motion of a droplet into an external liquid medium. **J. Chem. Phys.**, Saint Louis, v.107, p.630-637, 1997.
- 59- FREEMANTLE, M. Downsizing chemistry. **Chem. Eng. News**, Columbus, v.77, p.27-36, 1999.
- 60- WILLIAMS, R. The advancing front of a spreading liquid. **Nature**, London, v.266, p.153-154, 1977.
- 61- CAZABAT, A.M., HESLOT, F., TROIAN, S.M., CARLES, P. Fingering stability of thin spreading films driven by temperature gradients. **Nature**, London, v.346, p.824-826, 1990.
- 62- CHAUDHURY, M.K., WHITESIDES, G.M. How to make water run uphill. **Science**, Washington, v.256, p.1539-1541, 1992.
- 63- BAIN, C.D., BURNETT-HALL, G.D., MONTGOMERLE, R.D. Rapid motion of liquid drops. **Nature**, London, v.372, p.414-415, 1994.
- 64- GRUNZE, M. Driven liquids. **Science**, Washington, v.283, p.41-42, 1999.
- 65- KATAOKA, D.E., TROIAN, S.M. Patterning liquid flow on the microscopic scale. **Nature**, London, v.402, p.794-797, 1999.

- 66- GAU, H., HERMINGHAUS, S., LENZ, P., LIPOWSKY, R. Liquid morphologies on structured surfaces. **Science**, Washington, v.283, p.46-49, 1999.
- 67- WASAN, D.T., NIKOLOV, A.D., BRENNER, H. Droplets speeding on surfaces. **Science**, Washington, v.291, p.605-606, 2001.
- 68- DANIEL, S., CHAUDHURY, M.K., CHEN, J.C. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. **Science**, Washington, v.291, p.633-636, 2001.
- 69- ICHIMURA, K., OH, S., NAKAGAWA, M. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface. **Science**, Washington, v.288, p.1624-1626, 2000.
- 70- DA COSTA, G., CALATRONI, J. Self-holograms of laser-induced surface depressions in heavy hydrocarbons. **Appl. Opt.**, Washington, v.17, p.2381-2385, 1978.
- 71- DA COSTA, G., CALATRONI, J. Transient deformation of liquid surfaces by laser-induced thermocapillary. **Appl. Opt.**, Washington, v.18, p.233-235, 1979.
- 72- DA COSTA, G. Real-time recording of light patterns in heavy hydrocarbons: a theoretical analysis. **Appl. Opt.**, Washington, v.19, p.3523-3528, 1980.
- 73- DA COSTA, G. Self-focusing of a gaussian laser beam reflected from a thermocapillary liquid surface. **Phys. Lett. A**, Amsterdam, v.80A, p.320-322, 1980.
- 74- DA COSTA, G. Thermocapillary self-focusing of a laser beam: a theoretical analysis. **Phys. Lett. A**, Amsterdam, v.80A, p.323-324, 1980.
- 75- DA COSTA, G. Competition between capillary and gravity forces in a viscous liquid film heated by a Gaussian laser beam. **J. Phys.**, Paris, v.43, p.1503-1508, 1982.

- 76- CALATRONI, J., DA COSTA, G. Interferometric determination of the surface profile of a liquid heated by a laser beam. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.42, p.5-9, 1982.
- 77- DA COSTA, G., BENTOLILA, F., RUIZ, E. Laser-induced thermohydrodynamic effects in thin liquid membranes. **Phys. Lett. A**, Amsterdam, v.95A, p.313-315, 1983.
- 78- DA COSTA, G., ESCALONA, R. Time evolution of the caustics of a laser heated liquid film. **Appl. Opt.**, Washington, v.29, p.1023-1033, 1990.
- 79- DA COSTA, G., COLL, M.C. Thermocapillary surface wave induced in a liquid film by oblique incidence of a laser beam. **Phys. Lett. A**, Amsterdam, v.165A, p.153-158, 1992.
- 80- HARTIKAINEN, J., JAARINEN, J., LUUKKALA, M. Deformation of a liquid surface by laser heating: laser-beam self-focusing and generation of capillary waves. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v.64, p.1341-1344, 1986.
- 81- VIZNYUK, S.A., RASTOPOV, S.F., SUKHODOL'SKII, A.T. On thermocapillary aberrational transformation of laser beams. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.71, p.239-243, 1989.
- 82- RASTOPOV, S.F., SUKHODOL'SKII, A.T. The use of the laser-induced Marangoni effect for recording of diffraction gratings. **Kvantovaya Elektron.**, Moscow, v.14, p.1709-1711, 1987.
- 83- HELMERS, H., WITTE, W. Holographic study of laser-induced liquid surface deformations. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.49, p.21-23, 1984.
- 84- VIZNYUK, S.A., PASHININ, P.P., SUKHODOL'SKII, A.T. Recording dynamic diffraction gratings and optical phase conjugation by light-capillary profiling of thin liquid films. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.85, p.254-260, 1991.
- 85- LONGTIN, J.P., HIJIKATA, K., OGAWA, K. Laser-induced surface-tension-driven flows in liquids. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Oxford, v.42, p.85-93, 1999.

- 86- ANTHONY, T.R., CLINE, H.E. Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.48, p.3888-3894, 1977.
- 87- LIMMANEEVICHITR, C., KOU, S. Experiments to simulate effect of Marangoni convection on weld pool shape. **Weld. J.**, Miami, v.79, n.8, p.231S-237S, 1999.
- 88- LIMMANEEVICHITR, C., KOU, S. Visualization of Marangoni convection in simulated weld pools. **Weld. J.**, Miami, v.79, n.5, p.126S-135S, 2000.
- 89- KAMOTANI, Y., OSTRACH, S., PLINE, A. Analysis of velocity data taken in surface tension driven convection experiment in microgravity. **Phys. Fluids**, New York, v.6, p.3601-3609, 1994.
- 90- KAMOTANI, Y. Thermocapillary flow under microgravity: experimental results. **Adv. Space Res.**, Oxford, v.24, p.1357-1366, 1999.
- 91- KAMOTANI, Y., OSTRACH, S., MASUD, J. Microgravity experiments and analysis of oscillatory thermocapillary flows in cylindrical containers. **J. Fluid Mech.**, Cambridge, v.410, p.211-233, 2000.
- 92- HARKINS, W.D., JORDAN, H.F. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.52, p.1751-1772, 1930.
- 93- FREUD, B.B., FREUD, H.Z. A theory of the ring method for the determination of surface tension. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.52, p.1772-, 1930.
- 94- LIDE, D.R., FREDERIKSE, H.P.R., eds. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 76.ed. Boca Raton: CRC, 1995.
- 95- MERCK index. 12.ed. Withehouse Station, 1996. 1741p.
- 96- LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M. **Fluid mechanics**. Oxford, New York: Pergamon Press, 1959. 536 (Their course of theoretical physics, v.6).

- 97- ABBOTT, E.A. **Flatland**: a romance in many dimensions. New York: Dover Publications, 1992. 83p.
- 98- DAVIS, J.T., RIDEAL, E.K. **Interfacial phenomena**. New York: Academic Press, 1961. 474p.
- 99- BERG, J.C., ACRIVOS, A. The effect of surface active agents on convection cells induced by surface tension. **Chem. Eng. Sci.**, Oxford, v.20, p.737-745, 1965.
- 100- SCHULMAN, J.H., TEORELL, T. On the boundary layer at membrane and monolayer interfaces. **Trans. Faraday Soc.**, London, v.34, p.1337-1342, 1938.
- 101- CRISP, D.J. Two-dimensional transport at fluid interfaces. **Trans. Faraday Soc.**, London, v.42, p.619-635, 1946.
- 102- LIMMANEEVICHITR, C., KOU, S. Visualization of Marangoni convection in simulated weld pools containing a surface-active agent. **Weld. J.**, Miami, v.79, n.11, p.324S-330S, 2000.
- 103- LAMB, H. **Hydrodynamics**. 6.ed. Cambridge: University Press, 1953. 738p.
- 104- BIKERMAN, J.J. **Surface chemistry**: theory and applications. 2.ed. New York: Academic Press, 1958. 501p.
- 105- SHAWN, D.J. **Introdução à química de colóides e superfícies**. São Paulo: Edgar Blucher, EDUSP, 1975. 185p.
- 106- KITCHENER, J.A., COOPER, C.F. Current concepts in the theory of foams. **Quart. Rev.**, London, v.13, p.7197, 1959.
- 107- GUGLIOTTI, M., POLITI, M.J. The role of the gel $\rightleftharpoons$ liquid-crystalline phase transition in the lung surfactant cycle. **Biophys. Chem.**, Amsterdam, v.89, p.243-251, 2001.
- 108- DERVICHIAN, D.G. Les mousses: formation, stabilité, destruction. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, Paris, v.2, p.15-22, 1956.

Capítulo VI

- 1- ADAMSON, A. W., GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces**. 6.ed. New York: John Wiley, 1997. 784p.
- 2- PLINIUS. **Historia naturalis**. S.l.: s.n., 77. Liber II, cap.234, p.360.
- 3- FRANKLIN, B. Of the stilling of waves by means of oil. **R. Soc. Faraday Trans.**, v.64, p.445-460, 1774.
- 4- LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M. **Fluid mechanics**. Oxford: Pergamon Press, 1959. 539p.
- 5- LUCASSEN, J. Longitudinal capillary waves. **Trans. Faraday Soc.**, London, v.64, p.2221-2235, 1968.
- 6- LEVICH, V.G. **Physicochemical hydrodynamics**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1962. 700p. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- 7- GOODRICH, F.C. On the damping of water waves by monomolecular films. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.66, p.1858-1863, 1962.
- 8- LUCASSEN-REYNDERS, E.H., LUCASSEN, J. Properties of capillary waves. **Adv. Colloid Interface Sci.**, Amsterdam, v.2, p.347-395, 1969.
- 9- LEVICH, V.G. **Acta Physicochim. URSS**, v.14, p.386, 1941 (citado na ref.8). Apud: LUCASSEN-REYNDERS, E.H., LUCASSEN, J. Properties of capillary waves. **Adv. Colloid Interface Sci.**, Amsterdam, v.2, p.347-395, 1969.
- 10- HANSEN, R.S., MANN, J.A. **J. Appl. Phys.**, v.35, p.152, 1964 (citado na ref.8). Apud: LUCASSEN-REYNDERS, E.H., LUCASSEN, J. Properties of capillary waves. **Adv. Colloid Interface Sci.**, Amsterdam, v.2, p.347-395, 1969.
- 11- GARRETT, W.D., ZISMAN, W.A. Damping of capillary waves on water by monomolecular films of linear polyorganosiloxanes. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.74, p.1796-1805, 1970.

- 12- MAYER, E., ELIASSEN, J.D. The inference of interfacial properties from capillary wave experiments. I. Systems with negligible surface viscosity. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.37, p.228-241, 1971.
- 13- HARD, S., NEUMAN, R.D. Laser light-scattering measurements of viscoelastic monomolecular films. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.83, p.315-334, 1981.
- 14- CHEN, Y.L., SANO, M., KAWAGUCHI, M., YU, H., ZOGRAFI, G. Static and dynamic properties of pentadecanoic acid monolayers at the air-water interface. **Langmuir**, Columbus, v.2, p.349-354, 1986.
- 15- KLIPSTEIN, W.M., RADNICH, J.S., LAMOREAUX, S.K. Thermally excited liquid surface waves and their study through the quasielastic scattering of light. **Am. J. Phys.**, College Park, v.64, p.758-765, 1996.
- 16- HARD, S., NEUMAN, R.D. Viscoelasticity of monomolecular films: a laser light-scattering study. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.120, p.15-29, 1987.
- 17- SAUR, B.B., CHEN, Y.L., ZOGRAFI, G., YU, H. Surface light scattering studies of dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers at the air/water and heptane/water interfaces. **Langmuir**, Columbus, v.4, p.111-117, 1988.
- 18- MIYANO, K. Local mechanical properties of monomolecular films on water measured with a capillary wave probe. **Langmuir**, Columbus, v.6, p.1254-1259, 1990.
- 19- MIYANO, K., TAMADA, K. Capillary wave propagation on water covered with inhomogeneous monolayers: liquid/gas coexistence films. **Langmuir**, Columbus, v.8, p.160-163, 1992.
- 20- NOSKOV, B.A. Adsorption of cationic surfactants at the air-water interface: a kinetic study by means of a capillary wave method. **Colloids Surf., A**, Amsterdam, v.71, p.99-104, 1993.
- 21- LEE, K.Y., CHOU, T., CHUG, D., MAZUR, E. Direct measurement of the spatial damping of capillary waves at liquid-vapor interfaces. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.97, p.12876-12878, 1993.

- 22- WANG, Q., FEDER, A., MAZUR, E. Capillary wave damping in heterogeneous monolayers. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.98, p.12720-12726, 1994.
- 23- NOSKOV, B.A., ZUBKOVA, T.U. Dilational surface properties of insoluble monolayers. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.170, p.1-7, 1995.
- 24- LUCASSEN, J., GILES, D. Dynamic surface properties of onionic surfactant solutions. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, Cambridge, v.71, p.217-232, 1975.
- 25- EARNSHAW, J.C., MCCOO, E. Surface light-scattering of surfactants solutions. **Langmuir**, Columbus, v.11, p.1087-1100, 1995.
- 26- JAYLAKSHMI, Y., OZANNE, L., LANGEVIN, D. Viscoelasticity of surfactant monolayers. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.170, p.358-366, 1995.
- 27- SCRIVEN, L.E. Dynamics of a fluid interface. **Chem. Eng. Sci.**, Oxford, v.12, p.98-108, 1960.
- 28- STONE, J.A., RICE, W.J. Adequacy of several theories of capillary wave damping for drawing inferences of interfacial properties at gas-liquid interfaces. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.61, p.160-169, 1977.
- 29- KAYSER, R.F. Effect of capillary waves on surface tension. **Phys. Rev. [Sect.] A**, New York, v.33, p.1948-1956, 1986.
- 30- POSTACIOGLU, N., KAPADIA, P., DOWDEN, J. Capillary waves on the weld pool in penetration welding with a laser. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, Bristol, v.22, p.1050-1061, 1989.
- 31- HENNENBERG, M., CHU, X.L., STANFELD, A., VELARDE, M.G. Transverse and longitudinal waves at the air-liquid interface in the presence of an adsorption barrier. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.150, p.7-21, 1992.

- 32- SHIH, L.B. Surface fluctuation spectroscopy: a novel technique for characterizing liquid interfaces. **Rev. Sci. Instrum.**, Saint Louis, v.55, p.716-726, 1984.
- 33- GRIGOROVA, B.M., RASTOPOV, S.F., SUKHODOL'SKII, A.T. Coherent correlation spectroscopy of capillary waves. **Sov. Phys. - Tech. Phys.**, New York, v.35, p.374-376, 1990.
- 34- LAMB, H. **Hydrodynamics**. 6.ed. Cambridge: University Press, 1953. 738p.
- 35- YASUMOTO, K., HIROTA, N., TERAZIMA, M. Laser-induced capillary wave at air/liquid interfaces in the time domain. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.74, p.1495-1497, 1999.
- 36- HARTIKAINEN, J., JAARDINEN, J., LUUKKALA, M. Deformation of a liquid surface by laser heating: laser-beam self-focusing and generation of capillary waves. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v.64, p.1341-1344, 1986.
- 37- HAJILOO, A. Analysis of laser-induced capillary waves. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.116, p.59-69, 1987.
- 38- VIZNYUK, S.A., RASTOPOV, S.F., SUKHODOL'SKII, A.T. On thermocapillary aberrational transformation of laser beams. **Opt. Commun.**, Amsterdam, v.71, p.239-243, 1989.
- 39- KOLOMENSKII, A.A.L., SCHUESSLER, H.A. Nonlinear excitation of capillary waves by the Marangoni motion induced with a modulated laser beam. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, College Park, v.52, p.16-19, 1995.
- 40- KOLOMENSKII, A.A.L., SCHUESSLER, H.A. Excitation of capillary waves in strongly absorbing liquids by a modulated laser beam. **Appl. Opt.**, Washington, v.38, p.6357-6364, 1999.
- 41- LONGTIN, J.P. KIJIKATA, K., OGAWA, K. Laser-induced surface-tension-driven flows in liquids. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Oxford, v.42, p.85-93, 1999.

- 42- KOLOMENSKII, A.A.L. Perturbations of the surface of a liquid interacting with modulated optical radiation. **Sov. J. Quantum Electron.**, New York, v.19, p.365-368, 1989.
- 43- DAVIAUD, F., VINCE, J.M. Travelling waves in a fluid layer subjected to a horizontal temperature gradient. **Phys. Rev. E, Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Rel. Interdiscip. Top.**, Woodbury, v.48, p.4432-4436, 1993.
- 44- GARCIMARTIN, A., MUKOLOBWIEZ, N., DAVIAUD, F. Origin of waves in surface-tension-driven convection. **Phys. Rev. E, Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Rel. Interdiscip. Top.**, Woodbury, v.56, p.1699-1705, 1997.
- 45- DAVIS, J.T., RIDEAL, E.K. Interfacial phenomena. New York: Academic Press, 1961. 474p.
- 46- ENLOE, C.L., BRAKE, M.L., REPETTI, T.E. Laser deflection through a spark. **Am. J. Phys.**, College Park, v.58, p.400-403, 1990.
- 47- BARNES, G.T. The effects of monolayers on the evaporation of liquids. **Adv. Colloid Sci.**, Amsterdam, v.25, p.89-200, 1986.
- 48- LYAMSHEV, L.M., NAUGOL'NYKH, K.A. Optical generation of sound: nonlinear effects (review). **Sov. Phys. Acoust.**, New York, v.27, p.357-371, 1981.
- 49- KOLOMENSKII, A.L.A., LYAMSHEV, M.L., MIKHALIVICH, V.G. Influence of surface roughness of a liquid on the thermal regime of thermo-optical sound generation. **Sov. Phys. Acoust.**, New York, v.31, p.453-456, 1985.
- 50- IKEDA, S., KATAYAMA, K., TANAKA, T., SAWADA, T., TSUYUMOTO, I., HARATA, A. Generation and observation of GHz ultrasonic waves on liquid surfaces and a liquid/liquid interface by transient reflecting grating method. **J. Chem. Phys.**, Saint Louis, v.111, p.9393-9397, 1999.
- 51- HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. **Fundamentals of physics extended**. 5.ed. New York: John Wiley, 1997. 1142p.

52- KITCHENER, J.A., COOPER, C.F. Current concepts in the theory of foams. **Quart. Rev.**, London, v.13, p.71-97, 1959.

Capítulo VII

1- LEHN, W.H. Skerrylike mirages and the discovery of Greenland. **Appl. Opt.**, Washington, v.39, p.3612-3619, 2000.

2- BARNARD, A.J., AHLBORN, B. Measurement of refractive index gradients by deflection of a laser beam. **Am. J. Phys.**, College Park, v.43, p.573-574, 1975.

3- TENNAKONE, K. A mirage from a laser. **Am. J. Phys.**, College Park, v.51, p.270-271, 1983.

4- SPAGNA, G. Laser beam deflection by thermal gradient. **Am. J. Phys.**, College Park, v.51, p.475, 1983.

5- BARKER, P.R., CROFTS, P.R.M., GAL, M. A superior “superior” mirage. **Am. J. Phys.**, College Park, v.57, p.953-954, 1989.

6- ENLOE, C.L., BRAKE, M.L., REPETTI, T.E. Laser deflection through a spark. **Am. J. Phys.**, College Park, v.58, p.400-403, 1990.

7- BOCCARA, A.C., FOURNIER, D., BADOZ, J. Thermo-optical spectroscopy: detection by the “mirage effect”. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.36, p.130-132, 1980.

8- BOCCARA, A.C., FOURNIER, D., JACKSON, W., AMER, N.M. Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media. **Opt. Lett.**, Washington, v.5, p.377-379, 1980.

9- JACKSON, W.B., AMER, N.M., BOCCARA, A.C., FOURNIER, D. Photothermal deflection spectroscopy and detection. **Appl. Opt.**, Washington, v.20, p.1333-1344, 1981.

- 10- MORRIS, M., PECK, K. Photothermal effects in chemical analysis. **Anal. Chem.**, Columbus, v.58, p.811A-822A, 1986.
- 11- OPSAL, J., ROSENCWAIG, A., WILLENBORG, D.L. Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection. **Appl. Opt.**, Washington, v.22, p.3169-3176, 1983.
- 12- VARLASHKIN, P.G., LOW, M.J.D. FT-IR photothermal beam deflection spectroscopy of solids submerged in liquids. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.40, p.1170-1176, 1986.
- 13- PALMER, R.A., SMITH, M.J. Rapid-scanning Fourier-transform infrared spectroscopy with photothermal beam-deflection (mirage effect) detection at the solid-liquid interface. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v.64, p.1086-1092, 1986.
- 14- SMITH, M.J., PALMER, R.A. The reverse mirage effect: catching the thermal wave at the solid/liquid interface. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.41, p.1106-1113, 1987.
- 15- SCHWEITZER, M.A., POWER, J.F. Optical depth profiling of thin films by impulse mirage effect spectroscopy. Part I. Theory. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.48, p.1054-1075, 1994.
- 16- SCHWEITZER, M.A., POWER, J.F. Optical depth profiling of thin films by impulse mirage effect spectroscopy. Part II. Measurements using wide-band modulated excitation. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.48, p.1076-1087, 1994.
- 17- SO, S.K., CHAN, M.H., LEUNG, L.M. Photothermal deflection spectroscopy of polymer thin films. **Appl. Phys. A: Solids Surf.**, Berlin, v.61, p.159-161, 1995.
- 18- LI, B.C., ZHANG, S.Y. Modeling for thermal conductivity measurements of thin films using photothermal deflection with obliquely crossed configuration. **Appl. Phys. B: Lasers Opt.**, Berlin, v.65, p.403-409, 1997.

- 19- BERTOLOTTI, M., LIAKHOU, G.L., VOTI, R.L., PAOLONI, S., SIBILI, C. Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme: theory and experiment. **J. Appl. Phys.**, Melville, v. 83, p.966-982, 1988.
- 20- LOW, M.J.D. Some practical aspects of FT-IR/PBDS. Part I. Vibrational noise. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.40, p.1011-1019, 1986.
- 21- LOW, M.J.D., MORTERRA, C. Some practical aspects of FT-IR/PBDS. Part II. Sample handling procedures. **Appl. Spectrosc.**, Frederick, v.41, p.280-287, 1987.
- 22- THAKUR, M., FRYE, R.C., GREENE, B.I. Nonresonant absorption coefficient of single-crystal films of polydiacetylene measured by photothermal deflection spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.**, Saint Louis, v.56, p.1187-1188, 1990.
- 23- BROWN, S.M., BAESSO, M.L., SHEN, J., SNOOK, R.D. Thermal diffusivity of skin measured by two photothermal techniques. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.282, p.711-719, 1993.
- 24- SCHULENBERG, P.J., GÄRTNER, W., BRASLAVSKY, S.E. Time-resolved volume changes during the bacteriorhodopsin photocycle: a photothermal beam deflection study. **J. Phys. Chem.**, Saint Louis, v.99, p.9617-9624, 1995.
- 25- CHARTIER, A., BIALKOWSKI, S. Accurate measurements of organic dye solutions by use of pulsed laser photothermal deflection spectroscopy. **Anal. Chem.**, Columbus, v.67, p.2672-2684, 1995.
- 26- HAUPT, K., BICANIC, D., GERKEMA, E., FRANDAS, A. Gas coupled laser photothermal interferometry for non-destructive and non-contact studies of biological specimens. **Biosci., Biotechnol. Biochem.**, Tokyo, v.59, p.1044-1047, 1995.
- 27- SCANNELL, M.P., YEH, S.R., FALVEY, D.E. Model studies of DNA photorepair: enthalpy of cleavage of a pyrimidine dimer measured by photothermal beam deflection calorimetry. **Photochem. Photobiol.**, Augusta, v.64, p.764-768, 1996.

- 28- FALVEY, D.E. Photothermal beam deflection calorimetry in solution photochemistry: recent progress and future prospects. **Photochem. Photobiol.**, Augusta, v.65, p.4-9, 1997.
- 29- SUN, J., LONGTIN, J.P., IRVINE, T.F. Laser-based thermal pulse measurement of liquid thermophysical properties. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Oxford, v.44, p.645-657, 2001.
- 30- BAIN, C.D., DAVIES, P.B., ONG, T.H. Pulsed photothermal beam deflection for infrared spectroscopy of molecules at surfaces. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v.194, p.391-397, 1992.
- 31- MORGAN, A.I., BROMLEY, L.A., WILKE, C.R. Effect of surface tension on heat transfer in boiling. **Ind. Eng. Chem.**, Easton, v.41, p.2767-2769, 1949.
- 32- FRANCIS, R.C., BERG, J.C. The effect of surfactants on a packed distillation column. **Chem. Eng. Sci.**, Oxford, v.22, p.685-692, 1967.
- 33- HICKMAN, K., WHITE, I. Modified superheating of purified water. **Science**, Washington, v.172, p.718-722, 1971.
- 34a- NAVON, U., PENN, J.B. Interfacial mass and heat transfer during evaporation. I. An experimental technique and some results with a clean water surface. **AIChE J.**, v.17, p.131-136, 1971.
- 34b- NAVON, U., PENN, J.B. Interfacial mass and heat transfer during evaporation. II. Effect of monomolecular films on natural convection in water. **AIChE J.**, v.17, p.136-140, 1971.
- 35- WHITE, I. Effect of surfactants on the evaporation of water close to 100°C. **Ind. Eng. Chem., Fundam.**, Washington, v.15, p.53-59, 1976.
- 36- PODSUSHNYY, A.M., MINAYEV, A.N., STATSENKO, V.N., YAKUBOVSKIY, Y.V. Effect of surfactants and scale formation on boiling heat transfer to sea water. **Heat Transfer - Sov. Res.**, New York, v.12, p.113-114, 1980.

- 37- YANG, Y.M., MAA, J.R. Pool boiling of dilute surfactant solutions. **J. Heat Transfer**, Fairfield, v.105, p.190-195, 1983.
- 38- TZAN, Y.L., YANG, Y.M. Experimental study of surfactant effects on pool boiling heat transfer. **J. Heat Transfer**, Fairfield, v.112, p.207-212, 1990.
- 39- WU, W.T., YANG, Y.M., MAA, J.R. Enhancement of nucleate boiling heat transfer and depression of surface tension by surfactant additives. **J. Heat Transfer**, Fairfield, v.117, p.526-529, 1995.
- 40- AMMERMAN, C.N., YOU, S.M. Determination of the boiling enhancement mechanism caused by surfactant addition to water. **J. Heat Transfer**, Fairfield, v.118, p.429-435, 1996.
- 41- WU, W.T., YANG, Y.M., MAA, J.R. Nucleate pool boiling enhancement by means of surfactant additives. **Exp. Therm. Fluid Sci.**, New York, v.18, p.195-209, 1998.
- 42- WASEKAR, V.M., MANGLIK, R.M. A review of enhanced heat transfer in nucleate pool boiling of aqueous surfactant and polymeric solutions. **J. Enhanced Heat Transfer**, Jersey, v.6, p.135-150, 1999.
- 43- WASEKAR, V.M., MANGLIK, R.M. Pool boiling heat transfer in aqueous solutions of an anionic surfactant. **J. Heat Transfer**, Fairfield, v.122, p.708-715, 2000.
- 44- SAYLOR, J.R., SMITH, G.B., FLACK, K.A. The effect of a surfactant monolayer on the temperature field of a water surface undergoing evaporation. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Oxford, v.43, p.3073-3086, 2000.
- 45- KULANKARA, S., HEROLD, K.E. Theory of heat/mass transfer additives in absorption chillers. **HVAC&R RESEARCH**, Atlanta, v.6, p.369-380, 2000.
- 46- EWING, G., MCALISTER, E.D. On the thermal boundary layer of the ocean. **Science**, Washington, v.131, p.1374-1376, 1960.

47- FANG, H., SHAH, D.O. The effect of surfactant monolayers on the heat transfer through air/water and oil/water interfaces using the IR imaging technique. **J. Colloid Interface Sci.**, Orlando, v.205, p.531-534, 1998.

48- HETSRONI, G., ZAKIN, J.L., LIN, Z., MOSYAK, A., PANCALLO, E.A., ROZENBLIT, R. The effect of surfactants on bubble growth, wall thermal patterns and heat transfer in pool boiling. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Oxford, v.44, p.485-497, 2001.

Capítulo VIII

TRABALHOS EM ÁREAS CORRELATAS

“Everything I have ever done, I have done for the fun of it.”

Irving Langmuir

INTRODUÇÃO

Neste capítulo, estão apresentados alguns dos trabalhos realizados paralelamente ao projeto principal.

Os levantamentos bibliográficos para o desenvolvimento dos métodos apresentados nos outros capítulos, e em alguns casos a própria aplicação destes métodos, despertaram um certo interesse e serviram de motivação para outras pesquisas bibliográficas ou mesmo experimentos.

As idéias surgiram com base em tópicos específicos observados durante o estudo das diferentes técnicas e teorias descritas anteriormente.

Os temas são diversos, não estão correlacionados entre si, e variam desde uma simples divulgação científica até o desenvolvimento de uma nova tecnologia, cujo processo de patente está em andamento.

Alguns trabalhos participaram de competições internacionais e estão apresentados na forma original (em inglês). Outros já foram publicados, ou estão em fase de julgamento.

Como os trabalhos são distintos, o capítulo foi subdividido em partes (4). Nem todos os textos apresentam os tópicos Introdução, Materiais e Métodos, etc., e na maioria dos casos as referências não foram indicadas no texto.

Alguns trabalhos estão na forma de narrativas livres, e apenas apresentam idéias ou descrevem fatos.

PARTE I

“WEATHER” OR NOT

Marcos Gugliotti

Institute of Chemistry, University of São Paulo, Brazil

“I wonder if it’s theirs or ours.”

Um padre para outro, olhando a chuva cair, num cartoon do New Yorker de 1950.

In everyday life we heard about hurricanes, severe storms, floods, and drought around the world. These phenomena are consequences of natural weather modifications, which may occur more often at some parts of the globe, especially during some seasons. They have a tremendous power of destruction, and frequently cause a lot of damage.

For long time meteorologists have been learning (or trying to learn!) how to predict these events. In fact, some of them can be forecasted with reasonable accuracy, but not always it’s possible. Besides, predicted or not, once they happen, there is nothing we can do to escape them. A possible alternative (or maybe the ultimate one) to avoid the damage caused by these natural transformations would be to control the weather. But how can we do that? It sounds like a scientific-fiction history rather than real science!

It is true that we can’t “control the weather”, as the expression goes. We can’t make the sun shine during a severe storm, and we can’t make rain cats and dogs from a blue sky. But we can, at least, influence the weather on a large scale. For example, it’s possible to induce rain formation, and also suppress it, by using the same technique. In order to understand how it can be done, we first must know how clouds and rain are formed.

The air that forms the atmosphere contains water vapor (moisture), and when it’s warmed by the sun’s light reflecting from the ground, it rises. But as it rises, it becomes cooler, and at a certain altitude the temperature is low enough to condense the water vapor into microscopic water droplets. These droplets are

not heavy enough to fall, and keep floating in the air, forming a cloud. So, a cloud is a collection of small water droplets. To get rain, the water droplets must aggregate around small particles, which can be made of natural dust, soil, smoke from factories, ice crystals, and snowflakes, so becoming heavy enough to fall in the form of rain. These particles are called “cloud condensation nuclei” (CCN), and if they are not present, there’s no rain.

Natural condensation occurs basically because of the formation of ice crystals and snowflakes, but not always they are effective in rain formation. In order to get rain, some critical conditions are needed. The water must turn into ice crystals or snowflakes (Figure 1), which not always happens. During the cloud formation, latent heat of condensation is generated. This changes the local stability of the atmosphere, and makes the cloud rise. Even when it reaches the freezing level at high altitudes, the water droplets may not turn into ice. When it happens, the cloud is said to be “super cooled”. If there are no nuclei or too few ice crystals, the cloud rises continuously. Because of its inertia, the cloud can even pass through a layer of stable air, carrying a few ice crystals inside, and becoming colder than the surrounding air (phenomenon known as “temperature inversion”). In this case, there’s no rain.

Figure 1: One of the various types of snowflakes that can be formed in the atmosphere (courtesy of the Jericho Historical Society).

If a cloud rises to real great altitudes (~30,000 feet), reaching the point of about -39°C , all water will immediately turn into ice crystals, which usually remain on the top of the cloud. Because of the wind at such altitudes, the ice crystals “detach” from the lower part of the cloud, which is dispersed. A “cloud of ice crystals” is formed, and the large area usually covered by this type of cloud provides shade on the ground, preventing the warming of air and the formation of another cloud. In this case, few ice crystals grow reaching a large size, and fall out the cloud without working as good CCN’s. As a consequence,

the process of rain formation is not efficient, and only a small percentage of water (~20%) will fall in the form of rain.

Although the complexity of the process of rain formation, some people have found a way to change the amount of water that falls in the form of rain. This ended up leading to the development of a technique for weather modification known as “cloud seeding”.

The whole thing began at the General Electric Research Laboratory in Schenectady, NY, during the 40's, where Dr. Irving Langmuir, who received the Nobel Prize in Chemistry in 1932, and his assistant Vincent J. Schaefer, were studying the formation of clouds and rain. In order to create a super cooled cloud in the lab, Schaefer made use of a deep freeze storage box. He cooled the box to below the freezing point of water, and breathing into it, he created a super cooled cloud. He tested several kinds of nucleation agents in order to get precipitation, just like dust, salts, etc., without success.

During a hot day in July 1946, the temperature of the freeze box had risen, and he wanted to cool it. He added a small piece of dry ice into the freeze, and when the temperature dropped below -39°C (nowadays known as “Schaefer point”) the water immediately solidified, producing millions of ice crystals. So, on November 13 in 1946, the first cloud seeding experiment was done, in Massachusetts. Schaefer flew over a super cooled cloud and dropped dry ice into it at a rate of one pound per mile. Quickly, the entire cloud changed its appearance, producing snow. Although it had evaporated before reaching the ground, the experiment showed that it was possible to change the weather.

At about the same time, another GE colleague, Bernard Vonnegut (the brother of Kurt Vonnegut, who based on Langmuir's work wrote “Cat's Cradle”, a story about a chemical seed that freezes the world!!), was trying to find a substitute for dry ice. He was looking for a chemical substance whose crystalline structure matched well that of the ice. He found out that silver iodide (AgI) crystals were quite similar to ice crystals, and an experiment with the freeze box confirmed that it was a good CCN (Figure 2).

Figure 2: AgI crystals induce water droplets (blue) aggregation.

But AgI is not as good as dry ice, because it requires lower temperatures to work well (below -26°C), while dry ice can be used as seed even at 0°C degree. On the other hand, dry ice dissipates quickly, while AgI crystals are more resistant, and can influence large areas of clouds. It works well when it's dispersed as a smoke consisting of particles as small as one-millionth of a centimeter in diameter. One gram of AgI can make 10^{14} snowflakes when the temperature of a super cooled cloud is about -32°C . Much more interesting is the fact that 30 milligrams of AgI, distributed in 30 cubic miles of air into the base of a large super cooled cloud of 6 miles in diameter, liberate an amount of latent heat of solidification (due to ice formation) that is equivalent to the amount of heat liberated by the explosion of the first atom bomb!

In 1950, Irving Langmuir directed a series of experiments in New Mexico, and proved that colossal effects in clouds could be produced by infinitesimal stimuli. He received the nickname "rain-maker", and became the first man "to do something about the weather". Various seeding techniques were tested, including one with AgI smoke generators placed on the ground (maybe this can help us to understand how Indians can make rain by dancing around a bonfire!).

The technique of cloud seeding has been nearly unchanged since the early experiments in 1950. This technique has been applied by many research groups in several countries. Weather modification by homogeneous seeding, using dry ice, is still a far better way than heterogeneous seeding (using AgI or other salts), but AgI has been widely used too. More complete studies have been carried out, including complex statistical analyses of rain periodicity induced by cloud seeding, and the chemical composition and the size of the particles found in raindrops.

Some investigations showed the nuclei found in raindrops were coincident with the local geographical composition. For example, Sahara desert dust was found in raindrops in Israel, and seems to make difficult the process of cloud

seeding in this region. In fact, it was concluded by Langmuir that “overseeding” could suppress rain formation, and that’s what probably happens in this case. Also, since the local composition can change things, it would be good to control the pollution generated by mankind, called “anthropogenic pollution”, which affects the local atmosphere.

Industrial poles have a large influence on the local atmosphere composition, and it’s interesting to note what happens in the case of oil refineries. It has been reported the influence of surfactants on the structure of clouds. This occurs because surfactants can decrease the surface tension of water, forming water droplets with smaller sizes than usual. This can influence the process of rain formation, since the size of the droplet is a fundamental factor to get precipitation (Interestingly, Langmuir received the Nobel Prize for his work on Surface Chemistry, but never studied the influence of surfactants on the formation of water droplets and the consequences related to the weather).

Langmuir believed that it was possible to suppress even hurricanes using cloud seeding techniques. In 1947, a hurricane in Jamaica was seeded and changed its direction in 108°! Once the process of cloud seeding can change dramatically the atmosphere causing strong convection currents and as a consequence the motion of clouds, it should be interesting to study its influence on tornados. Some people think it could be possible to suppress tropical tornados that come from the sea. A thin film of surfactant on the seawater could decrease the moisture (water evaporation from the sea), which is necessary for the formation of these tornados. Maybe if we put things together, thin films and seeding techniques, a tornado could be suppressed.

Cloud seeding could be used to suppress hailstorms, which affect the production in farms. It is interesting the fact that hails and ice crystals are correlated to lightning formation. Because of the collisions between them, a cloud can get charged, producing lightning. So, if we suppress hail, we may also suppress lightning.

Recently, an important work showed that urban pollution can suppress rain formation, which is an example of overseeding caused by anthropogenic pollution. Weekly cycles of air pollutants, precipitation, and even the occurrence of cyclones were reported, and seem to be a consequence of the same effect. Actually, the pollution produced by human beings can change the climate in many aspects, and another (terrible) example is the “greenhouse effect”. So, it’s important to realize that we can influence the weather, and that not always it’s a good thing. We better learn how to do “chemistry in the sky” properly, and control the weather in favor of our needs, whether it rains or not.

References

M. L. Kastens, “Weather to order”, *Chemical and Engineering News*, 29, 1090-1093 (1950)

Irving Langmuir, “Control of Precipitation from Cumulus Clouds by Various Seeding Techniques”, *Science*, 112, 35-41 (1950)

Bernard Vonnegut, “Cloud Seeding”, *Scientific American*, January, 17-21 (1952)

Norihiko Fukuta, “Project Mountain Valley Sunshine - Progress in Science and Technology”, *Journal of Applied Meteorology*, 35, 1483-1493 (1996)

Yoav Levi, Daniel Rosenfeld, “Ice Nuclei, Rainwater Chemical Composition, and Static Cloud Seeding Effects in Israel”, *Journal of Applied Meteorology*, 35, 1494-1501 (1996)

Randall S. Cerveny, Robert C. Balling Jr., “Weekly cycles of air pollutants, precipitation and tropical cyclones in the coastal NW Atlantic region”, *Nature*, 394, 561-563 (1998)

John S. Wettlaufer, J. Greg Dash, “Melting below zero”, *Scientific American*, February, 34-37 (1999)

Maria Cristina Facchini, Mihaela Mircea, Sandro Fuzzi, Robert J. Charlson, “Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets”, *Nature*, 401, 257-259 (1999)

Owen B. Toon, “How Pollution Suppresses Rain”, *Science*, 287, 5459, 1763-1765 (2000)

Daniel Rosenfeld, “Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution”, *Science*, 287, 5459, 1793-1796 (2000)

PARTE II

CARACTERIZAÇÃO DE UM FEIXE DE LASER GAUSSIANO POR AUTO-MODULAÇÃO DE FASE INDUZIDA POR EFEITOS TÉRMICOS

“E Deus disse:

$$\text{div} \vec{\beta} = 0$$

$$\text{div} \vec{E} = 0$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{\beta}}{\partial t}$$

$$\text{rot} \vec{\beta} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$$

e a luz se fez.”

*“Do not go gentle into that good night.
Rage, rage against the dying of the light.”*
Dylan Thomas

“Vamos nos banhar nesta luz cristalina!”
Poe

“Light breaks where no sun shines.”
Dylan Thomas

“Mas, silêncio! Que luz é aquela que está entrando pela janela?”
Shakespeare

“Estou vendo uma luz negra.”
Últimas palavras de Vitor Hugo

“Se A é sucesso na vida, então $A=X+Y+Z$, onde X é trabalho, Y é diversão, e Z é ficar de boca fechada.”
Albert Einstein

1- INTRODUÇÃO

O laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), como o próprio acrônimo diz, é a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. A possibilidade de amplificação da luz foi prevista teoricamente por Albert Einstein em 1917, mas é também um fenômeno natural¹. É desnecessário falar sobre a importância e a utilidade dos lasers, os quais encontram aplicações em praticamente todas as áreas da Ciência e fazem parte também de instrumentos utilizados por nós rotineiramente, como um CD player. Diversos livros específicos²⁻⁵, bem como as primeiras teorias sobre feixes de laser e ressonadores ópticos⁶⁻⁸ e as propriedades de feixes Gaussianos^{9, 10}, podem ser encontrados facilmente na literatura.

Na grande maioria das aplicações do laser, tanto para pesquisas acadêmicas como na indústria e na medicina, é necessário conhecer o diâmetro

(ou raio) e outras características do feixe. Várias técnicas¹¹⁻¹⁸ podem ser utilizadas para a caracterização de um feixe de laser, sendo a mais simples e difundida aquela conhecida como “knife-edge”, aplicada no capítulo I.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova técnica para a caracterização de feixes de lasers contínuos focados com perfil Gaussiano de intensidades. A partir de experimentos bastante simples, misturando conceitos das técnicas de Lente Térmica, Varredura-Z e da propagação de feixes Gaussianos, é possível determinar o raio do feixe no foco e em qualquer outra posição, a distância focal da lente utilizada, e o comprimento de Rayleigh. De posse desses parâmetros, é possível calcular ainda o raio de curvatura da frente de onda, a divergência do feixe, e o fator M^2 . Tal procedimento mostrou-se aplicável também para o caso de lasers pulsados, e mesmo para a determinação de propriedades intracavidade de lasers contínuos.

Porém, como parte deste trabalho está sendo patenteada, nem todos os parâmetros serão definidos, e nem todas as demonstrações e determinações serão apresentadas.

1.1- Propagação de feixes Gaussianos

Uma componente de campo (ou potencial μ) de um feixe de luz coerente satisfaz a equação de onda

$$\nabla^2\mu + k^2\mu = 0, \quad (1)$$

onde $k=2\pi/\lambda$. Para um feixe se propagando no eixo z, temos que

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} - 2jk \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0, \quad (2)$$

para qual uma das soluções é

$$\phi = \exp\left\{-j\left(P + \frac{k}{2q}r^2\right)\right\}, \quad (3)$$

onde $r^2=x^2+y^2$. Substituindo (3) em (2) e comparando os termos com iguais expoentes obtemos $q'=1$ e $P'=-j/q$, cuja integração resulta em $q_2=q_1+z$.

Sabe-se que

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - j\frac{\lambda}{\pi\omega^2}, \quad (4)$$

e que de acordo com a teoria de difração o feixe gaussiano se contrai para um diâmetro mínimo $2\omega_0$, onde a onda é plana.

No foco, o parâmetro complexo do feixe é puramente imaginário, e tem a forma

$$q_0 = j \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \quad (5)$$

e a uma distância z longe do foco este parâmetro vale

$$q = q_0 + z = j \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} + z. \quad (6)$$

Combinando (6) com (4) obtemos

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right], \quad (7)$$

e

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Na equação (8), R é o raio de curvatura da frente de onda. Para o modo fundamental (TEM_{00}), ainda temos que $\theta = \lambda / \pi \omega_0$, onde θ é o ângulo de difração em campo distante, ou seja, a divergência do feixe, e combinando esta relação com a equação (8) obtemos $(\lambda z / \pi \omega_0^2) = (\pi \omega^2 / \lambda R)$, onde R é o raio de curvatura do feixe numa dada posição z ao longo do eixo de propagação.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

A equação (7) vale para o caso de um feixe focado, e com base nas outras equações fica claro que conhecendo a variação da fase do feixe ao longo do eixo de propagação, é possível determinar $\pi \omega_0^2 / \lambda$, ou seja, z_c (distância de Rayleigh, ou parâmetro confocal). Desta forma, conhecendo z_c , determinamos ω_0 , e com esse valor substituído na equação (7) obtemos o raio do feixe na posição z . Se os valores de ω_0 estiverem realmente corretos, eles devem variar linearmente com a distância focal das lentes utilizadas, conforme previsto pela teoria. E se o valor de ω está correto, a difusividade térmica de solventes pode ser obtida facilmente (capítulo I). Estes serão os resultados usados como prova da teoria proposta.

3- RESULTADOS

Figura 1: Variação da fase do feixe em função da distância ao foco para o mesmo laser focado por diferentes lentes. Destas curvas foram obtidos z_c e w_0 para cada caso.

Figura 2: Variação de ω_0 e função da distância focal das lentes utilizadas.

Tabela I: Comparação entre os valores tabelados para a difusividade térmica (κ) (veja capítulo I) de diferentes solventes com aqueles determinados a partir dos valores de ω obtidos por “knife-edge” e pelo método proposto.

Solventes	k (knife-edge) $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	k (este método) $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	κ (Tabelado)* $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$
Etanol	0,89	0,89	0,89
Acetona	1,15	1,14	1,09
Água	1,42	1,42	1,42

4- CONCLUSÃO

Na Figura 2, a variação da fase em função da distância ao foco ocorre conforme o esperado, e os valores da difusividade térmica obtidos por este método (Tabela I) estão em excelente concordância com os valores tabelados e mesmo com aqueles determinados anteriormente. As amostras foram deslocadas manualmente, e mesmo assim a precisão de ω_0 foi de $\pm 2 \mu\text{m}$. Esta técnica não necessita dos cortes como em “knife-edge”, e o fator M^2 pode ser determinado com menos de 4 pontos, portanto com mais facilidade do que pelo método tido como “mais fácil impossível” da referência 25.

REFERÊNCIAS

- 1- MUMMA, M.J., BUHL, D., CHIN, G., DEMING, D., ESPENAK, F., KSTIUK, T., ZIPOV, D., Discovery of natural gain amplification in the 10-micrometer carbon dioxide laser bands on Mars: a natural laser, *Science*, v.212, p.45-49, 1984.
- 2- SIEGMAN, A.E., "Introduction to Lasers and Masers", McGraw-Hill, New York, 1971.
- 3- BORN, M., WOLF, E., "Principles of Optics", Pergamon, New York, 1965.
- 4- YOUNG, M., "Óptica e Lasers", Edusp, Universidade de São Paulo, 1998.
- 5- YARIV, A., "Quantum Electronics", 3rd ed., John Wiley & Sons, 1988.
- 6- DICKE, R.H., "Molecular amplification and generation systems and methods", U.S. Patent 2851652, September 9, 1958.
- 7- MAIMAN, T.H., Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, v.187, p.493-494, 1960.
- 8- KOGELNIK, H., LI, T., Laser beams and resonators, *Applied Optics*, v.5, p.1550-1567, 1966.
- 9- SELF, S.A., Focusing of spherical Gaussian beams, *Applied Optics*, v.22, p.658-661, 1984.
- 10- HERMAN, R.M., PARDO, J., WIGGINS, T.A., Diffraction and focusing of Gaussian beams, *Applied Optics*, v.24, p.1346-1354, 1985.
- 11- SKINNER, D.R., WHITCHER, R.E., Measurement of the radius of a high-power laser beam near the focus of a lens, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v.5, p.237-238, 1972.
- 12- TRIDIMAS, Y., LALOR, M.J., WOOLLEY, N.H., Beam waist location and measurement in a dual-beam laser Doppler anemometer, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v.11, p.203-206, 1978.
- 13- KIANG, Y.C., LANG, R.W., Measuring focused Gaussian beam spot sizes: a practical method, *Applied Optics*, v.22, p.1296-1297, 1983.
- 14- COHEN, D.K., LITTLE, B., LUECKE, F.S., Techniques for measuring 1- μm diam Gaussian beams, v.23, p.637-640, 1984.
- 15- NEMOTO, S., Determination of waist parameters of a Gaussian beam, *Applied Optics*, v.25, p.3859-3863, 1986.
- 16- AGNESI, A., REALI, G.C., TOMASELLI, A., Beam quality measurement of laser pulses by nonlinear optical techniques, *Optics Letters*, v.17, p.1764-1766, 1992.
- 17- CUTOLO, A., ZENI, L., Improvements to the diagnostics of beam quality in cw and pulsed laser systems, *Optics Communications*, v.89, p.223-228, 1992.
- 18- LOKA, H., SMITH, P.W.E., A novel technique to measure laser beam spot sizes, *Applied Optics*, v.38, p.7159-7161, 1999.
- 19- SUZAKI, Y., TACHIBANA, A., Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge, *Applied Optics*, v.14, p.2809-2810, 1975.

- 20- SUZAKI, Y., TACHIBANA, A., Measurement of the Gaussian laser beam divergence, v.16, p.1481-1482, 1977.
- 21- FIRESTER, A.H., HELLER, M.E., SHENG, P., Knife-edge scanning measurements of subwavelength focused light beams, Applied Optics, v.16, p.1971-1974, 1977.
- 22- SHAYLER, P.J., Laser beam distribution in the focal region, Applied Optics, v.17, p.2673-2674, 1978.
- 23- MAUCK, M., Knife-edge profiling of Q-switched Nd:YAG laser beam and waist, Applied Optics, v.18, p.599-600, 1979.
- 24- MCCALLY, R.L., Measurement of Gaussian beam parameters, Applied Optics, v.23, p.2227, 1984.
- 25- JOHNSTON, T.F., Beam propagation (M^2) measurement made as easy as it gets: the four-cuts method, Applied Optics, v.37, p.4840-4850, 1998.

PARTE III

SURFACE TENSION IN THE LUNGS

Marcos Gugliotti

Institute of Chemistry, University of São Paulo, Brazil

“Means for keeping the surface tension low must therefore be part of the design of the lung.”

R. E. Pattle, *Nature*, 175, 1125, 1955.

“Notwithstanding the efforts of several groups in elucidating the mechanism of action of the lung surfactant, some important details are still to be described.”

M. Gugliotti, *Biophysical Chemistry*, 89, 243, 2001.

If we carefully think about how the human body works, we will realize that there are so many chemical reactions occurring at the same time, that it could be compared to a chemical industry. It is interesting to note that the mechanism of action of some organs can be related to some procedures quite common to chemists. For example, the kidneys work as filters, cleaning our blood, which is an example of a separation process. The liver is responsible for the synthesis of sugar, urea, and other substances, among other functions. This is an example of organic synthesis. In fact, all biological transformations are based on very specific chemical reactions, with high efficiency.

But something really interesting occurs in the lungs. These organs play the most basic and fundamental role to keep us alive, extracting oxygen from the air, so enabling us to breathe. Lungs are made of a spongy tissue with small sacks in its interior, called “alveoli”. The external walls of the alveoli are rounded by very narrow blood vessels (capillary vessels). When we breathe, air goes to the alveoli and the oxygen in the air diffuses through the alveoli walls, reaching the narrow vessels. It’s from here that oxygen is distributed to every part of the body, transported by the blood. By a complementary process, but in the opposite direction, carbon dioxide is expelled from our lungs.

To make the process of oxygen diffusion through the alveoli walls easier, our bodies use a very clever trick. The so-called “alveolar type II cells”, located inside the alveoli, synthesize, secrete, and recycle a kind of mucus, which is an aqueous phase containing a mixture of proteins (~10%) and phospholipids (~90%). This mixture is known as “lung surfactant”. The word “surfactant” is

the contraction of “surface active agents”, and is used because of the ability of the phospholipid molecules to decrease the interfacial tension of the alveoli internal walls to very low values, making easier the diffusion of oxygen. This is the major function of the lung surfactant, and to understand how it works, we need to study the phenomenon of surface tension. Let’s take the example of the air/water interface.

Water molecules are strongly attracted by each other, and those at the surface experience a different distribution of forces than those in the bulk. Since there are no water molecules above, they are attracted by those in the same plane of the surface and from below. Thus, the resultant force that acts on molecules at the surface is perpendicular to the surface plane, pointing toward the interior of the liquid. The tangential components of this force make the water surface behaves like an elastic membrane, which tends to contract itself, occupying the smallest area possible. For a fixed volume, the solid that has the smallest surface area is a sphere, and this is why water droplets tend to be spherical. Surface tension is related to the degree of attraction between the molecules, and is a cohesive phenomenon. As surface tension tends to contract the surface of liquids, a way to measure it would be “stretching” the surface, which means increasing its area. Because of this, surface tension is defined as the work necessary to increase the surface area.

Surface tension can also be defined as the force necessary “to cut” the surface per unit of surface length, usually given in dynes/cm or mN/m. It changes as a function of temperature, and depends on the interaction between the molecules. For example, the surface tension of pure water (air/water interface) at 50°C is 67.90, and at 20°C it is 72.75 dynes/cm. This is considered to be a high value for common liquids, and in the case of water this high value is attributed to the hydrogen bonds between the molecules. The surface tension of ethanol, at 20°C, is 22.55 dynes/cm, while for mercury it is 476 dynes/cm!

But how can surfactant molecules decrease the surface tension? A surfactant molecule, as in the case of phospholipids, has two different parts. As can be seen in Figure 1A, one part is hydrophobic, made of hydrocarbon chains (“tails”), and the other is hydrophilic (called a “polar head group”). As the names suggest, one part of the molecule “likes” water, but the other “repels” it. So, when a small amount of phospholipid molecules is mixed with water, they align at the interface forming a “monolayer”, a layer one molecule thick, as illustrated in Figure 1B. Because of this orientation, the phospholipids decrease the attraction between the water molecules at the surface. This can be understood as if the phospholipids were creating “defects” in the elastic membrane, so decreasing the surface tension of water (or the air/water interfacial tension).

Figure 1: (A) Phospholipid molecule; (B) Monolayer at the air-water interface.

A similar effect occurs inside the alveoli, such that oxygen molecules can pass easily through the internal walls. However, for an efficient process of diffusion, surface tension must be decreased to very low values (<10 dynes/cm), and this is only made possible by compressing the monolayer of surfactants at the interface, keeping them close to each other. When this happens, the hydrophobic chains become densely packed, almost parallel one to each other. This represents an increase in the number of defects per unit of area, which makes the elastic membrane even weaker. As a consequence, the surface tension decreases to very low values. But how does this happen inside the alveoli? Again, another interesting trick is used to overcome this problem.

During the respiratory cycle, the alveolar volume changes because of the presence of air. When we breathe, the alveoli “inflate”, increasing their surface area, and at this point, the phospholipid molecules move to the interface. Subsequently, during expiration, the alveoli “deflate”, and the decrease in the surface area compresses the phospholipids. Thus, the interfacial tension of the alveoli walls approaches a minimum value, allowing the oxygen to diffuse without difficulty. It’s amazing how Nature deals with chemical and physicochemical phenomena in order to keep us alive.

In order to study the lung surfactant and its interaction with proteins, most chemists and biochemists use an instrument known as Langmuir balance. In 1917 (before the discovery of the real function of the lung surfactant, in 1955), Irving Langmuir, who received the Nobel Prize in Chemistry in 1932, built an instrument known as surface balance. This equipment is used to compress monolayers at the air/water interface, and to study their interactions with proteins and other substances. Because of its similarity with the problem inside the alveoli, the Langmuir balance is a good tool to study the lung surfactant (Figure 2).

Figure 2: (A) Alveolar internal walls covered with phospholipid molecules; (B) Langmuir balance.

If our bodies do not produce the necessary amount of lung surfactant, we will have difficulty to breathe. This is known as Respiratory Distress Syndrome (RDS), which affects mainly premature born infants, and can lead to death. So, it would be ideal to find a way to replenish the lung surfactant in these cases. Several research groups have studied the mechanism of action of the lung surfactant, but the functions of each component of this mixture are still a matter of some debate. For example, the proteins, which comprise 10% of the whole mixture, seem to accelerate the process of surfactant deposition at the alveoli interface, which also improves the properties of the monolayer formed. But so far, it is still not clear how the proteins do that.

Thus, studies on surface chemistry will be very important in the future, on the hope that chemists and biological chemists can find the keys for the lung surfactant mechanism. This will enable the production of an alternative chemical medicine to replace the natural mixture, which is very important in the case of premature infants with RDS.

References

- A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley, 5th ed., 1990
- K. Shiffer, S. Hawgood, H. P. Haagsman, B. Benson, J. A. Clements, J. Goerke, *Biochemistry*, 32, 590-597 (1993)

R. Veldhuizen, K. Nag, S. Orgeig, F. Possmayer, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1408, 90-108 (1998)

J. Goerke, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1408, 79-89 (1998)

M. H. Wagner, S. Wiethoff, W. Fiedrich, I. Mollenhauer, M. Obladen, U. Boenick, *Biophysical Chemistry*, 84, 35-43 (2000)

Acknowledgements

I thank Prof. Dr. Pedro S. de Araujo for the revision of this work.

YOUNG CHEMISTRY WRITER OF THE YEAR

21 August 2000

ChemWeb, Inc. announced the winner of the 2000 International Young Chemistry Writer of the Year Award, sponsored by SciQuest.com at a reception on Sunday evening at the National Press Club in Washington. The winner, Rebecca J. Jackman, of the Massachusetts Institute of Technology, won \$1500 and a trip to the ACS Fall Meeting in Washington, DC for her article Analyze This! Moving Molecules at the Microscale.

Rebecca J. Jackman, born in Farnham, Surrey, UK in 1971, is a postdoctoral associate with Prof. Klavs F. Jensen in the Chemical Engineering Department at the Massachusetts Institute of Technology. She completed her Ph.D. in chemistry with Prof. George M. Whitesides at Harvard University in 1999. Her graduate research explored the use of self-assembly for the fabrication of 3D microstructures with applications in microelectromechanical and microfluidic systems. She is currently working to develop microfabricated devices for use as microchemical reactors.

Two runners-up each win \$500: Mark Peplow for 'See? It is Bright and Glistening', and Marcos Gugliotti for 'Surface Tension in the lungs'. Two highly commended awards go to Linda Carrette for 'Fuel Cells - a Myth becomes Reality', and Emma Hockly for 'Neurodegeneration: Dyeing for a Cure'. All these entries will appear as Spotlight articles in The Alchemist in the near future.

The judges of the competition were: Dr John K. Borchardt, freelance writer; Dr David Bradley, prize-winning science writer and Catalyst columnist; Dr Lubov Strelnikova, editor-in-chief of Russian science journal Chemistry and Life and Russian science news agency InformNauka; and Dr Jonathan Goodman, Royal Society Research Fellow at the Cambridge University Chemistry Laboratory.

Bill Town, Director of Operations, ChemWeb, Inc., said, "Each year the number of entries and the standard of writing to this competition both increase, making the task of the judges more difficult. I congratulate the winners and SciQuest.com for its foresight in sponsoring this competition."

Jenny Drey

<http://www.chemweb.com/alchem/articles/982318211787.html>

PARTE IV

A QUINTESSÊNCIA DE IRVING LANGMUIR

Marcos Gugliotti

“**QUINTA-ESSÊNCIA** ou **QUINTESSÊNCIA** s. f. **1.** Para os alquimistas, a parte mais pura de uma substância, obtida depois de cinco destilações. **2.** *P. ext.* A própria essência, o fundamento. **3.** *Fig.* O que há de mais puro ou perfeito.”

Dicionário Larousse Cultural, 1992.

“All the boys seem greatly interested in gymnastics...Irving thinks it is of much more importance than his studies, and I guess it is just as well, for his brain is too active, and I really think if he studied vigorously we could not send him to school. His brain is working like an engine all the time...”

Sadie Comings Langmuir, descrevendo o filho aos 12 anos de idade, em uma carta escrita em 1893.

“Perhaps my most deeply rooted hobby is to understand the mechanism of simple and familiar phenomena.”

Irving Langmuir

“A wonderful human being...a remarkable mixture of the deepest thoughtfulness and the wildest energy”.

Max Born

“Langmuir was obviously not of our time. He was the sanest and most well-adjusted genius I have ever heard of.”

Dennis Gabor

“Langmuir is a regular thinking machine. Put in facts, and you get out a theory.”

Saul Dushman

“Watching him, you would say to yourself: this is what science can be like.”

Kenneth Kingdon

“I’d like to be situated like Lord Kelvin - free to do research as I wish.”

Irving Langmuir, em conversa com um de seus professores da graduação.

Dr. Irving Langmuir

INTRODUÇÃO

“What we love and revere generally is determined by early associations.”

Oliver Wendell Holmes Jr.

Irving Langmuir nasceu no Brooklyn, Nova Iorque, em 31 de janeiro de 1881, e foi o terceiro filho de Charles Langmuir, um próspero profissional do ramo de seguros, e Sadie Comings Langmuir. Seus pais viajavam constantemente, em função da carreira de Charles, e as comunicações com os filhos eram feitas por meio de cartas, o que para muitos historiadores fez com que Langmuir desenvolvesse uma notável habilidade em escrever. Langmuir foi muito incentivado por seus pais a observar a natureza, e a manter registros destas observações. Ainda na infância, por influência de seu irmão mais velho Arthur, um químico industrial de prestígio, Langmuir mostrou-se bastante interessado em Ciência.

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela Escola de Minas da Universidade Columbia em 1903, curso que, segundo o próprio Langmuir “...was strong in chemistry, it had more physics than the chemical course, and more mathematics than the course in physics - and I wanted all three”, e recebeu o título de Ph.D. em 1906 pela Universidade de Göttingen na Alemanha, sob a orientação de Walther Nernst. A tese de Langmuir foi sobre a dissociação de gases em contato com filamentos aquecidos.

De volta aos E.U.A., trabalhou no Instituto de Tecnologia Stevens, em Hoboken, Nova Jersey, como professor do Departamento de Química. Ficou no cargo apenas por três anos, sem oportunidade para pesquisa devido à pesada carga de aulas. Teve um pedido de aumento negado, e publicou um único artigo sem resultados experimentais.

Em 1909, durante as férias, conheceu o Dr. Willis R. Whitney, Diretor do Laboratório de Pesquisas da General Electric (GE). Whitney convidou Langmuir para trabalhar durante o verão em seu laboratório, e impressionado por seu talento, ofereceu-lhe um emprego na GE.

Com isso, o mundo acadêmico perdia então a chance de hospedar um futuro ganhador do prêmio Nobel, cujo trabalho pioneiro na indústria é considerado até hoje como sendo o maior exemplo histórico da união Ciência-Tecnologia.

O GÊNIO DA LÂMPADA

“Do what you love. Know your own bone; gnaw it, bury it, unearth it, and gnaw it still.”

Henry David Thoreau

Langmuir havia adquirido um bom conhecimento sobre lâmpadas durante seu doutorado, e seus primeiros trabalhos na GE foram motivados por dois fenômenos que ocorriam nas primeiras lâmpadas com filamentos de tungstênio: o escurecimento das paredes internas e o fato de o vácuo melhorar com o tempo. Com o objetivo inicial de apenas entender esses fenômenos, Langmuir iniciou uma série de experimentos, colocando vários gases em contato com os filamentos. Para poder fazer análises quantitativas numa amostra de gás que ocupava cerca de 1 mm^3 sob pressão atmosférica, Langmuir desenvolveu *novos tipos de bombas de vácuo*. Medindo a resistência dos filamentos de tungstênio, Langmuir estudou a perda de calor em altíssimas temperaturas na presença de vários gases. Percebeu que, no caso do hidrogênio, a perda de calor era 5 vezes maior na temperatura de 3600°F ($\sim 2000^\circ\text{C}$). Porém, quando desligada a corrente elétrica, a pressão no bulbo chegava a zero. Langmuir desconfiou que átomos de hidrogênio estavam sendo formados, e se depositavam na parede interna do bulbo na forma de monocamadas. Confirmou sua hipótese introduzindo oxigênio no bulbo e verificando a estequiometria em função da pressão. A *descoberta do hidrogênio atômico* levou diretamente à *invenção do maçarico de hidrogênio*, e despertou a atenção de cientistas como E. Rutherford, G. N. Lewis, e N. Bohr para o trabalho de Langmuir.

Continuando seus estudos, percebeu que o único gás que causava escurecimento do bulbo era o vapor de água. Mínimas quantidades produziam um óxido de tungstênio volátil que se depositava nas paredes do bulbo e era reduzido por hidrogênio atômico. O vapor de água produzido por esta redução voltava ao filamento e arrastava mais tungstênio, gerando uma reação em cadeia. Porém, Langmuir observou que ao introduzir outros gases no bulbo, a evaporação de tungstênio era bastante reduzida, e isso poderia aumentar a vida útil das lâmpadas. Enquanto todos queriam fazer vácuo no bulbo, Langmuir queria adicionar mais gás, o que era equivalente a tratar um caso de envenenamento administrando mais veneno. Porém, isso funcionou muito bem com argônio e nitrogênio, e essas lâmpadas foram chamadas de lâmpadas incandescentes preenchidas com gás (*“incandescent gas-filled lamps”*), a mais famosa patente de Langmuir (U.S. pat. nº 1.180.159), concedida em 1916. Esta descoberta foi considerada *“a segunda revolução em lâmpadas incandescentes”*, e rendeu uma economia de mais de 1 milhão de dólares por noite na conta

elétrica dos americanos (e milhões em faturamento para a GE). Interessado na dinâmica de gases sob baixas pressões em contato com filamentos aquecidos, Langmuir acabou determinando o *ponto de fusão do tungstênio*, dado valioso para a indústria, e desenvolvendo teorias sobre a transferência de calor em gases. Esses mesmos estudos ainda levaram à descoberta da chamada “*carga espacial*” (“space charge”) e à comprovação do *efeito termoiônico puro*. O trabalho envolvendo descargas elétricas em gases resultou ainda na primeira noção de *plasma* - termo criado pelo próprio Langmuir - como sendo o quarto estado da matéria. (OBS: O termo “plasma” foi criado pelo médico Johannes Purkinje, 1797-1869, para designar “o líquido claro que é obtido quando o sangue é limpo de seus vários corpúsculos”. Langmuir fez uma analogia entre um fluido eletrificado que carrega em alta velocidade elétrons, íons, e impurezas e o plasma do sangue, que carrega “corpúsculos vermelhos, brancos e germes”. Langmuir chamou um gás ionizado de plasma pela primeira vez em 1927).

Ele ainda projetou melhores *tubos de vácuo*, utilizados pela indústria do rádio, e também melhores circuitos, levando a GE a ponto de entrar neste mercado e vender o melhor equipamento disponível para o exército dos E.U.A. Desenvolveu tecnologias novas, como melhores bulbos e uma máquina para fazer tungstênio em pasta para a produção de novos filamentos. Além de melhorar os produtos da GE e trabalhar em várias teorias ao mesmo tempo, Langmuir estava sempre interessado no trabalho dos outros.

Uma vez por semana, durante vários anos, costumava ir até uma filial da GE em Massachusetts para ajudar um veterano inventor, Willian Stanley, a desenhar fogões elétricos mais eficientes. O interesse em transferência de calor levou-o também ao estudo dos fornos, resultando em importantes teorias neste campo, como a do *fator de forma* e em *leis de transmissão de calor em máquinas elétricas*.

Ainda com as lâmpadas, Langmuir estudou a adsorção de gases em filamentos, e depois em substratos não-metálicos. Seus trabalhos descreviam fenômenos de adsorção e absorção devido à ação de forças químicas, o que acabou sendo conhecido como *quimiossorção*. Ele desenvolveu teorias sobre a orientação de moléculas na fase líquida e em interfaces, com especial atenção para o fenômeno da tensão superficial. Em 1916 e 1917, Langmuir publicou dois artigos monumentais sobre as propriedades dos sólidos e líquidos, apresentando neste último (a base de seu prêmio Nobel) a sua mais famosa invenção, a *balança de Langmuir*, e em 1920 publicou um artigo sobre o *mecanismo de flotação*.

Por volta de 1916, Langmuir já era famoso e muito requisitado no circuito científico. Havia recebido seu primeiro grande prêmio, a Medalha Nichols da Sociedade Americana de Química (ACS), e ganhava respeito de mais cientistas

como Millikan e Pauli. Influenciado por seus próprios estudos e por palestras de Bragg sobre raios X e a estrutura de cristais, Langmuir começou a trabalhar em uma nova teoria atômica.

IRVING LANGMUIR E A REGRA DO OCTETO

“Through all the years of my formal schooling, no scientific concept seemed to me more elegantly beautiful than the Langmuir-Lewis atom.”

Coronel John Paul Staff

O caos pairava sobre as primeiras teorias atômicas, que não explicavam os fenômenos químicos e também não eram bem aceitas pelos físicos. Langmuir já estava interessado no assunto, quando então em 1916, duas publicações importantes aparecem, uma de Kossel e outra de Lewis. Ambas eram similares, baseadas nas hipóteses de Abegg, mas a teoria de Lewis era a mais completa. Lewis imaginava um átomo estático, com os elétrons arranjados em camadas cúbicas em torno do núcleo. A sua teoria, aplicável aos átomos mais leves, era conhecida como “regra dos oito” (nome este dado em função da já conhecida “regra dos dois”). Langmuir refinou e desenvolveu as idéias de Lewis, criando sua própria teoria atômica.

Na teoria de Langmuir, que podia ser aplicada também aos átomos mais pesados e explicava a estabilidade dos gases nobres, os elétrons estavam arranjados em camadas concêntricas em torno do núcleo. Este modelo obteve melhor aceitação tanto pelos químicos como pelos físicos, e foi chamado por Langmuir de “*regra do octeto*” para não ser confundido com o de Lewis. Em três anos, a partir de 1919, Langmuir publicou doze artigos e apresentou diversas palestras em congressos, as quais acabaram popularizando o modelo de Lewis. Devido à extraordinária capacidade de Langmuir de falar em público e pela semelhança entre os nomes, muitos químicos da época acabavam chamando o modelo de “*Lewis-Langmuir theory*”.

No começo, Lewis achou interessante a publicidade, mas com o passar do tempo o crédito pela teoria estava sendo transferido para Langmuir. O modelo começou a ser chamado de “*Langmuir-Lewis theory*”, ou até mesmo “*Langmuir theory*”, o que fez Lewis expressar sua angústia em uma carta escrita para o Prof. A. A. Noyes em 1926, onde ele disse que “*...to persist, especially as they do in England, in speaking of the Langmuir theory of valence is inexcusable*”. Apesar de aparentemente reconhecer as contribuições de Langmuir para a teoria atômica, Lewis sentiu-se ofuscado pela popularidade que Langmuir havia conseguido, e escreveu em seu famoso livro o seguinte:

“This plan, however, was interrupted by the exigencies of war, and in the meantime the task was performed, with far greater success than I could have achieved, by Dr. Irving Langmuir in a brilliant series of some twelve articles, and in a large number of lectures given in this country and abroad. It is largely through these papers and addresses that the theory has received the wide attention of scientists.”

“The theory has been designated in some quarters as the Lewis-Langmuir theory, which would imply some sort of collaboration. As a matter of fact Dr. Langmuir’s work has been entirely independent, and such additions as he has made to what was stated or implied in my paper should be credit to him alone.”

Lewis ainda tentou mostrar a importância de seu trabalho, voltando atrás e dizendo que o modelo da regra dos dois era mais importante que o da regra dos oito. Talvez por pensar que suas idéias estivessem sendo “roubadas” por Langmuir, o que não foi verdade. O trabalho de Lewis foi reconhecido, assim como as importantes contribuições de Langmuir. Linus Pauling, em um artigo de 1984, refere-se ao fato da seguinte forma:

“On the other hand, the two papers that Irving Langmuir published in the Journal of the American Chemical Society in 1919, comprising 84 pages, contained many significant contributions and additions to the theory of the shared electron pair chemical bond. For some reason Lewis was antagonistic to Langmuir, and in my opinion did not give him proper credit.”

Neste artigo, Pauling menciona alguns dos *novos termos e conceitos introduzidos por Langmuir, como eletroneutralidade, união polar (hoje conhecida como ligação iônica), isosterismo, isomorfismo, e ligação covalente*, e lembra que Langmuir concluiu ainda que moléculas como CO_2 , N_2O , entre outras, possuíam uma estrutura linear. Foi Langmuir também quem *deduziu a expressão matemática para a regra do octeto* (a qual é utilizada até hoje), *definiu valência*, e os termos *isoeletrônicos, isômeros e isóbaros*.

Mas Langmuir cometeu alguns erros, também citados por Pauling. Ele concluiu que o quartzo continha moléculas de SiO_2 com estrutura similar ao CO_2 , o que não é verdade. Langmuir também achava que a molécula P_4 tinha uma estrutura em forma de anel contendo ligações simples e duplas alternadas, não pensando na possibilidade de uma estrutura tetraédrica.

Porém, não há dúvidas sobre a importância das contribuições de Langmuir para a teoria atômica. Apenas o conteúdo do primeiro artigo de Langmuir sobre o assunto, disse David Harker, *“modifica e amplia a teoria da estrutura atômica e molecular de Lewis de tal forma que chega perto de unificar a química em uma só base. Além disso, o modo com o qual Langmuir trata o arranjo dos elétrons nos átomos parece preannunciar os conceitos de química quântica”*, a qual era recém-nascida quando Langmuir enunciou os postulados de sua teoria atômica.

Nos livros didáticos, a teoria (ou regra) do octeto tem como autores Lewis e Kossel. Porém, a contribuição deste último é questionável, o que fica claro nas palavras de Pauling:

“Even so, I think that Kossel’s paper represented no significant contribution. Much of it is nonsense. He gave a long discussion of electrostatic valence, but nothing about covalence.”

Diante dos fatos, é natural que naquela época houvesse uma confusão em torno dos nomes dos autores da teoria. Porém, conforme escreveu Albert Rosenfeld, “Talvez o maior valor da teoria de Lewis - como Joel Hildebrand apontou - foi sua influência no desenvolvimento das idéias de Irving Langmuir. Bem – não importa. Cada cientista reconhece seu débito para com o outro. Vamos chamá-la de *Lewis-Langmuir theory*”.

MÁQUINA DE PENSAR

“To live is to love; all reason is against it, and all healthy instinct for it.”

Samuel Butler

Com o início da Primeira Guerra Mundial, os E.U.A. formaram um Comitê Naval de Pesquisa, liderado por Thomas Edison. A GE ofereceu seus serviços ao governo americano, e W. Whitney convidou Langmuir para trabalhar em pesquisas militares. Langmuir ajudou a desenvolver os *sonares* usados para a localização de submarinos (de fundamental importância para o sucesso de várias missões americanas), e dispositivos eletrônicos para a sinalização debaixo da água. Trabalhou na *fixação de nitrogênio em explosivos*, e melhorou a precisão de torpedos utilizando ondas sonoras. Este último trabalho despertou um certo interesse em Langmuir, o que o levou a estudar fenômenos sonoros. Ele *deduziu algumas equações sobre a propagação do som na água e no ar*, e ajudou a melhorar a reprodução de gravações da RCA, no *desenvolvimento do som estéreo*, e na construção de melhores *geofones*.

Após a guerra, Langmuir passou a ser considerado como um dos maiores cientistas de sua época, e recebia constantemente medalhas e honras de universidades. Em 1929, tornou-se presidente da ACS, e em 1932 recebeu o prêmio Nobel. Nesta época, sua assistente na GE era Katherine Blodgett, e juntos desenvolveram os *filmes de Langmuir-Blodgett*, mais uma vez abrindo novos campos de pesquisa, principalmente na área de materiais. Os trabalhos de Langmuir de maior impacto no final da década de 30 foram sobre a utilização das monocamadas para o estudo das proteínas, e nesta mesma época, utilizando raios X, ele estudou a *estrutura da molécula de insulina*.

Com o começo da Segunda Guerra Mundial, Langmuir foi novamente chamado pelo governo para ajudar nas pesquisas militares. Sabia-se que os alemães estavam preparando bombas de gás, e Langmuir foi solicitado para trabalhar no assunto. Utilizando seu conhecimento sobre absorção e adsorção, ele projetou as *máscaras de gás* utilizadas na Segunda Guerra (utilizadas até hoje). Ele ainda construiu geradores para a produção de *cortinas de fumaça*, que camuflavam as tropas em terra, dificultando a ação de aviões inimigos. Em 1943, o governo pediu para que Langmuir trabalhasse no problema da eletrificação da fuselagem de aviões durante vôos em tempestade. Langmuir então desenvolveu um dispositivo para degelo das asas e fuselagem dos aviões, resolvendo o problema da interferência na comunicação por rádio e na aerodinâmica. Esses trabalhos também despertaram interesse em Langmuir, que começou a estudar fenômenos atmosféricos.

“RAIN MAKER”

“There is really no such thing as bad weather – only different kinds of good weather.”

John Ruskin

Junto com Vincent J. Schaefer, seu assistente que o ajudou com os trabalhos para a Segunda Guerra, Langmuir começou a estudar como a chuva e a neve eram formadas nas nuvens. Schaefer descobriu acidentalmente em 1946 que o gelo seco funcionava como um excelente núcleo de condensação, necessário para a formação de chuvas. Langmuir acreditava que isso poderia ser usado para mudar o tempo, ou seja, fazer chover ou não, em função da quantidade de núcleos introduzidos numa nuvem. No final da década de 40, Langmuir dirigiu uma série de experimentos sobre *nucleação de nuvens*, os quais mostraram que a partir de um estímulo infinitesimal, efeitos colossais eram produzidos nas nuvens. Na mesma época, outro colega da GE, Bernard Vonnegut, descobriu que iodeto de prata também funcionava como agente de nucleação, e Langmuir utilizou seus geradores de fumaça projetados durante a Segunda Guerra para novos experimentos com AgI. Em abril de 1950, em testes que faziam parte do Projeto Cirrus, *Langmuir fez chover de 7 em 7 dias* em toda a Costa Oeste dos E.U.A., e chegou a usar esta técnica como um método para a supressão de furacões, obtendo resultados até hoje discutidos. Langmuir recebeu por isso o apelido de “rain maker”, e tornou-se o primeiro homem “...a fazer algo sobre o tempo”. A técnica de nucleação de nuvens tornou-se então um novo campo de pesquisa em Meteorologia, já tendo sido aplicada com sucesso em mais de 50 países.

VIDA E FILOSOFIA

"I think, on the whole that scientists make slightly better husbands and fathers than most of us, and I admire than for it."

C. P. Snow

Ao contrário do que se possa pensar, Langmuir não ficava trancado em seu laboratório. Praticava diversos esportes, como hipismo, natação, alpinismo e esqui, tendo sido este último introduzido por ele em Göttingen. Preocupado com causas sociais, Langmuir foi um dos fundadores, nos anos 20, da Associação de Proteção ao Lago George no estado de Nova Iorque, um local de lazer onde além de praticar esportes de inverno, ele fazia experiências sobre o gelo e a ação do vento sobre a superfície da água. Langmuir também organizou o primeiro grupo de escoteiros

de Schenectady.

Muito interessado e ativo em política científica, Langmuir escreveu vários artigos e apresentou diversas palestras sobre o assunto. Suas maiores preocupações eram com uma legislação específica para a Ciência e com o controle da energia atômica.

Langmuir deu grandes contribuições também para a Filosofia da Ciência, mais uma vez introduzindo novos conceitos. Ele dividiu os fenômenos naturais em duas classes: *convergentes e divergentes*. De acordo com a idéia de Langmuir, um fenômeno convergente é aquele no qual o comportamento de um sistema como um todo pode ser determinado pela média do comportamento de suas partes integrantes, possibilitando previsões estatísticas (como a previsão do número de veículos que irá passar por uma determinada estrada num feriado). Já um fenômeno divergente é aquele no qual um componente isolado, o que poder ser até mesmo uma transformação quântica, tem seu efeito amplificado, de forma que o comportamento do sistema depende de uma mudança infinitesimal, a qual produz grandes efeitos. No caso de um fenômeno divergente, não há relação causa-efeito, o que impossibilita sua previsão. Um exemplo clássico, com o qual Langmuir trabalhou, é o processo de nucleação de nuvens, onde mínimas quantidades de AgI produzem efeitos colossais na atmosfera. A descrição de Langmuir de um fenômeno divergente explica por que é difícil prever o tempo. Langmuir ainda introduziu o conceito de "Pathological Science" ("Ciência Patológica"), estudando fatos inusitados que ocorrem quando se trabalha com Ciência, fazendo os cientistas tirarem conclusões absurdas de seus experimentos, e popularizou o termo "serendipity", definido por ele como "a arte de lucrar a partir de resultados inesperados".

COMENTÁRIOS FINAIS

*"I warmed both hands before the fire of life,
It sinks, and I am ready to depart."*

Walter Savage Landor

Langmuir aposentou-se na GE em 1950, passando a trabalhar como consultor. Ele ainda era chamado para atuar em diversos casos, como para melhorar a eficiência de mísseis teleguiados, acabar com a neblina em Los Angeles, e aumentar a produção em plantações de algodão no Arizona. Passou os últimos anos viajando pelo mundo com sua esposa até que, em 16 de agosto de 1957, faleceu de repente em função de um ataque cardíaco quando visitava a família de um sobrinho em Massachusetts.

O trabalho de Langmuir contribuiu de forma fundamental para diversas áreas da Química, Física, Engenharia Elétrica e Mecânica, Meteorologia, e até mesmo para a Oceanografia, sendo que para muitos autores ele deveria ter recebido também o prêmio Nobel de Física.

Seus estudos sobre fenômenos básicos e a maioria de suas descobertas abriram novos campos de pesquisa como: física de plasmas, nucleação de nuvens, catálise heterogênea, filmes de Langmuir (monocamadas), de Langmuir-Blodgett (monocamadas em substratos), entre outros. Langmuir é considerado um pioneiro em pesquisa industrial, e sua carreira na GE abriu caminho para o trabalho de cientistas na indústria, especialmente na área de Físico-Química. Suas invenções estão entre as que mais ajudaram a melhorar a qualidade de vida da humanidade, e Langmuir é atualmente considerado o "fundador da Físico-Química de Superfícies".

Vários cientistas contribuíram para o entendimento da estrutura atômica, como Mendeleev, Abegg, Thomson, Kossel, Ramsay (com uma contribuição bem menor) e Nernst (por seus trabalhos com íons). Porém, as maiores contribuições foram dadas por Lewis e Langmuir. É, portanto, incompreensível o fato do nome de Langmuir não estar associado ao da regra do octeto nos livros de Química (pouquíssimos livros o citam). A citação mais freqüente refere-se à isoterma de adsorção que leva seu nome.

Langmuir foi ainda presidente da Associação Americana para o Avanço da Ciência (AAAS) em 1942, recebeu um total de 15 honras de universidades, 22 medalhas de sociedades científicas, possuiu 63 patentes e publicou cerca de 200 artigos. Levam seu nome: o Instituto de Pesquisas Atmosféricas no Novo México, E.U.A., uma Faculdade na Universidade Estadual de Nova Iorque, um jornal científico e um prêmio da Sociedade Americana de Química, e até mesmo o "Monte Langmuir", no Alaska.

Langmuir trabalhava no limite entre a Física e a Química, desenvolvendo teorias elegantes e simples, porém com uma apreciável bagagem matemática.

Vale lembrar que a academia sueca lhe concedeu o prêmio “...for his **outstanding** discoveries and investigations within the field of surface chemistry”.

Albert Rosenfeld, editor de ciência da revista Life nos anos 60, termina a biografia definitiva de Langmuir descrevendo-o como “the man who was perhaps as great a scientist as has ever been born in America” (“o homem que foi talvez o maior cientista já nascido na América”).

Referências relacionadas com os fenômenos e teorias citados no texto

- 1- “The Condensation Pump: An Improved Form of High Vacuum Pump”, *Journal of the Franklin Institute*, 182, 719 (1916)
- 2- “The Dissociation of Hydrogen into Atoms”, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 860 (1912)
- 3- “Flames of Atomic Hydrogen”, *Science*, 62, 463 (1925)
- 4- “Tungsten Lamps of High-efficiency. I. Blackening of Tungsten Lamps and Methods of Preventing it. II. Nitrogen-filled Lamps, (com J. A. Orange), *Proc. AIEE*, 32, 1894 (1913)
- 5- “The Melting Point of Tungsten”. *Phys. Rev.*, 6, 138 (1915)
- 6- “Convection and Conduction of Heat in Gases”, *Phys. Rev.*, 34, 401 (1912)
- 7- “Flow of Heat Through Furnace Walls: the Shape Factor”, (com E. Q. Adams e G. S. Meikle), *Transactions of the American Electrochemical Society*, 24, 53 (1913)
- 8- “The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermoionic Currents in High Vacuum”, *Phys. Rev.*, 2, 450 (1913)
- 9- “The Pressure Effect and Other Phenomena in Gaseous Discharges”, *Journal of the Franklin Institute*, 196, 751 (1923)
- 10- “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221 (1916); II. Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917)
- 11- “The Mechanism of the Surface Phenomena of Flotation”, *Trans. Faraday Soc.*, 15, 62 (1920)
- 12- “The Structure of the Insulin Molecule”, (com D. M. Wrinch), *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2247 (1938)
- 13- “The Structure of Atoms and the Octet Theory of Valence”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 5, 252 (1919)
- 14- “Isomorphism, Isosterism, and Covalence”, *J. Am. Chem. Soc.*, 41, 1543 (1919)
- 15- “Types of Valence”, *Science*, 54, 59 (1921)
- 16- “Control of Precipitation from Cumulus Clouds by Various Seeding Techniques, *Science*, 112, 35 (1950)
- 17- Hall, R. N.; “Pathological Science” (Lecture by Irving Langmuir, 1953); Speculations in Science and Technology, 1985, 8, 77-94; *Physics Today*, Outubro de 1989.

Algumas referências sobre a vida e a obra de Irving Langmuir

- 1- Arthur C. Langmuir, “My Brother Irving”, *Industrial and Engineering Chemistry, News Edition*, 10, 305 (1932)
- 2- K. B. Blodgett, “Irving Langmuir”, *J. Chemical Education*, 10, 396 (1933)
- 3- George W. Gray, “A Summer Vacation”, *The Atlantic*, December 1933
- 4- *New York Herald-Tribune*, “Dr. Irving Langmuir Finds Magic in Simplest Things”, November 21, 1943
- 5- R. J. Fisher, “The Great of Modern Day Scientists”, *The Quadrant*, Univ. of Portland, Winter 1948
- 6- Hal Burton, “Langmuir: Miracle Man of Science”, *Coronet*, June 1949

- 7- John Lear, "The Thinking Machine that Doesn't Know How to Stop", *Saturday Review*, July 7, 1956
- 8- Eric K. Rideal, "Dr. Irving Langmuir, For. Mem. R. S.", *Nature*, 4586, 581 (1957)
- 9- Robert Jungk, "Brighter Than a Thousand Suns", *Harcourt Brace*, 1958
- 10- Albert W. Hull, "Dr. Irving Langmuir's Contribution to Physics", *Nature*, 181, 148 (1958)
- 11- Albert Rosenfeld, "The Quintessence of Irving Langmuir", Pergamon Press, 1966
- 12- William B. Jensen, "Abegg, Lewis, Langmuir, and The Octet Rule", *Journal of Chemical Education*, 61, 192 (1984)
- 13- George L. Gaines Jr., "Irving Langmuir", Nobel Laureates in Chemistry, 1901-1992, Laylin K. James, Editor, p. 205 (1993)
- 14- Milton Kerker, "Classics and Classicists of Colloid and Interface Chemistry: Irving Langmuir", *J. Coll. Interf. Sci.*, 133, 290 (1989)
- 15- W. A. Atherton, "Pioneers: Irving Langmuir (1881-1957) - World's Foremost Scientist", *Electronics world + Wireless world*, 96, 605 (1990)
- 16- James E. Brittain, "Scanning the Past: Irving Langmuir and the Thermoionic Vacuum Tube", *Proc. of the IEEE*, 83, 1298 (1995)
- 17- Duncan C. Blanchard, "Serendipity, Scientific Discovery, and Project Cirrus", *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77, 1279 (1996)

Ciência na Indústria

- 1- George Wise, "A New Role for Professional Scientists in Industry: Industrial Research at General Electric, 1900-1916", *Technology and Culture*, 21, 408 (1980)
- 2- Leonard S. Reich, "Irving Langmuir and the Pursuit of Science and Technology in the Corporate Environment", *Technology and Culture*, 24, 199 (1983)
- 3- George Wise, "Ionists in Industry: Physical Chemistry at General Electric, 1900-1915", *Isis*, 74, 7 (1983)

Medalhas e Honras recebidas por Irving Langmuir

Honras de Universidades: D.Sc. Northwestern University (1921), LL.D. Edinburgh University (1921), D.Sc. Union University (1923), D.Sc. Columbia University (1925), D.Sc. Kenyon College (1927), D.Sc. Princeton University (1929), D.Ing. Tech. Hochschule, Berlin, (1929), D.Sc. Lehigh University (1934), LL.D. Union University (1934), LL.D. John Hopkins University (1936), D.Sc. Harvard University (1938), D.Sc. Oxford University (1938), D.Sc. Rutgers University (1941), D.Sc. Queen's College (Canada) (1941), LL.D. University of California (1946).

Medalhas: Nichols Medal (1915 e 1920), Hughes Medal (1918), Rumford Medal (1920), Stanislaw Cannizzaro Royal Award (1925), Perkins Medal (1928), Chandler Medal (1929), Willard Gibbs Medal (1930), **NOBEL PRIZE** (1932), Popular Science (1933), Franklin Medal (1934), Holley Medal (1934), John Scott Medal (1937), Faraday Medal (1938 e 1943), Egleston Medal (1939), Modern Pioneer of Industry (1940), Silver Beaver (1942), Medal of Merit (1948), Mascart Medal (1948), John J. Carry Medal (1949), Silver Buffalo (1950).

Agradecimentos

Dr. Donald Langmuir
 Schenectady Museum, NY
 General Electric Company, Schenectady, NY

“We live in a world of three dimensions. We measure objects by their length, breadth and thickness. The position of a point can be described by three coordinates, x, y and z. We can not escape from the inside of a spherical surface except by passing through it, but if we are standing in a circle on a surface we escape from it by stepping over it.

It is amusing to try to imagine a fourth dimension. We can reason that if we could travel into it, we could escape from the inside of a sphere without going through its surface.

In the special theory of relativity, Einstein has given us reasons for looking upon time as a kind of imaginary fourth dimension which differs from any of the ordinary dimensions of space much as the number one differs from the number $\sqrt{-1}$.

In the general theory of relativity, there are suggestions that the effect of gravitation is to warp four-dimensional space-time in a fifth dimension, very much as we have to warp a map of Europe to make it fit onto a globe representing the earth.

Poincaré in an interesting book, ‘Science and Hypothesis’, attempt in 1903 to trace the probable development of science on the earth if it had happened that the earth’s atmosphere, like that of Venus, had been perpetually cloudy. Without ability to observe the stars and sun, mankind would have persisted for long in a belief that the earth is flat. If a pioneer among scientists had made the statement that the surface of the earth has no edge or boundary but yet has a limited area, he would have been disbelieved; for these two statements seem contradictory to those who believe in a flat earth. The difficulty disappears, however, if it is recognized that the surface of the earth is bent into a spherical surface by being warped in a third dimension.

When some forms of the relativity theory tell us that space has no boundaries and yet has a limited volume, we are similarly perplexed. The warping of our space in a fourth or fifth dimension, however, can remove these difficulties, at least for some people (the newspapers say ten).

Many of you perhaps have seen the little book entitled ‘Flatland’, written in 1885 by an author who gives the name A. Square, but who is said to be Edwin A. Abbott. A race of people is pictured who live in two dimensions. One of the inhabitants argues that there can be no third dimension, just as we argue that there can be no fourth dimension.

Of course, no one can seriously maintain the existence of a real fourth dimension of space, which is like the three that we already are familiar with.

To-day, however, I propose to tell you of a real two-dimensional world in which phenomena occur that are analogous to those described in ‘Flatland’. I plan to tell you of the behavior of molecules and atoms that are held at the surfaces of three-dimensional solids and liquids. The chemist has long described molecules that are held in this way on surfaces as adsorbed molecules. I will show you that we can have adsorbed films which really constitute two-dimensional gases, two-dimensional liquids and two-dimensional solids.”

Irving Langmuir, “Two-dimensional gases, liquids and solids”, Science, v.84, p.379-383, 1936.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

MARCOS EDUARDO SEDRA GUGLIOTTI

Dados pessoais

Brasileiro, nascido em 4 de Julho de 1970, São Paulo.

Formação

Doutor em Físico-Química - Universidade de São Paulo, 2001.

Mestre em Físico-Química - Universidade de São Paulo, 1997.

Engenheiro Químico - Faculdade de Engenharia Industrial (FEI), 1995.

Idiomas

Inglês: fluente (ESLAT = 656 pontos, exame oral 80%, redação 80%, Escola Alumni, 1999).

Espanhol: intermediário

Italiano: básico

Latim: noções

Mandarim: noções de conversação

Publicações e Patentes

1- Marcos Gugliotti, Mario J. Politi, Hernan Chaimovich, "Determination of the phase transition temperature of vesicles by surface tension measurements: a fast method", *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 1-5 (1998).

2- M. Gugliotti, M. J. Politi, H. Chaimovich, "A simple surface tension method for demonstrating the $L\beta$ - $L\alpha$ transition in biological membranes", *Biochemical Education*, 26, 233-238 (1998).

3- Marcos Gugliotti, Mauricio S. Baptista, Luis G. Dias, Mario J. Politi, "Single-beam interface thermal lensing", *Applied Optics*, 38, 1213-1215 (1999).

4- M. Gugliotti, H. Chaimovich, M. J. Politi, "Fusion of vesicles with the air/water interface: the influence of polar head-group, salt concentration, and vesicle size", *Biochimica et Biophysica Acta*, 1463 (2), 301-306 (2000).

5- Thomas Schneider, Marcos Gugliotti, Mauricio S. Baptista, Mario J. Politi, "Quantitative Determination of Singlet Oxygen by Laser Beam Deflection Calorimetry", *Analytical Letters*, 33 (2), 297-305 (2000).

6- Marcelo Martinelli, Marcos Gugliotti, Ricardo Horowicz, "Measurement of the refractive index change at a solid/liquid interface close to the critical angle", *Applied Optics*, 39, 2733-2736 (2000).

7- Marcos Gugliotti, "Tensão superficial nos pulmões", *Jornal da USP*, 519, 5 (2000).

8- Marcos Gugliotti, "Surface tension in the lungs", *The Alchemist*, "Spotlight", chemweb.com, September 2000.

9- Marcos Gugliotti, Mario J. Politi, "The role of the gel $\rightleftharpoons$ liquid-crystalline phase transition in the lung surfactant cycle", *Biophysical Chemistry*, 89, 243-251 (2001).

10- Marcos Gugliotti, "Irving Langmuir: o Milagre da Ciência", *Química Nova*, 24, 568-572 (2001).

- 11- Marcos Gugliotti, "Surface tension driven flows: the Marangoni effects", Journal of Chemical Education, submetido.
- 12- Marcos Gugliotti, "A Química do Corpo Humano: Tensão Superficial nos Pulmões", Química Nova na Escola, submetido.
- 13- Marcos Gugliotti, Mauricio S. Baptista, Mario J. Politi (Patente, USP/FAPESP), "Caracterização de um feixe de laser Gaussiano por auto-modulação de fase induzida por efeitos térmicos", pendente.

Trabalhos em andamento

- 1- Marcos Gugliotti, "*Weather* or not".
- 2- Marcos Gugliotti, "Ciência atmosférica segundo Benjamin Franklin, John Tyndall e Irving Langmuir".
- 3- Marcos Gugliotti, "A Lei de Murphy e a política de desenvolvimento científico e tecnológico do Brasil".
- 4- Marcos Gugliotti, Mauricio S. Baptista, Mario J. Politi, "Laser-induced Marangoni effect in the presence of surfactant monolayers".
- 5- Marcos Gugliotti, "Ciência na indústria: Físico-Química na General Electric".
- 6- Marcos Gugliotti, Mauricio S. Baptista, Mario J. Politi, "The influence of monolayers on the heat transfer through the air-water interface studied by Transverse Photothermal Deflection (the mirage effect)".

Participações em Congressos

Apresentação de mais de 20 posters em mais de 10 congressos no Brasil.
Dois trabalhos convidados para apresentação oral em congressos nacionais.
Participação em 4 congressos internacionais, entre eles a "Gordon Research Conference in Photoacoustic and Photothermal Phenomena" em 1999 e 2001.

Prêmios

2º colocado na "International Young Chemistry Writer of the Year – Competition 2000", organizado pelo grupo Chemweb (chemweb.com) e pela Sociedade Americana de Química (ACS), com o artigo "Surface tension in the lungs".

Viagens ao Exterior

- Memphis, TN, e New Orleans, LA, EUA, 09-29/05/97. Visitas aos laboratórios das seguintes Universidades: Memphis University, Mississippi University, Tennessee University, Tulane University.
- Buenos Aires, Argentina, 09-25/11/98. Estágio na Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Cátedra de Química General y Inorgánica., Universidade de Buenos Aires.
- Cambridge, MA, EUA, 24-27/06/99. Visita ao laboratório de fenômenos ultra-rápidos, Gordon McKay Laboratory, Harvard University.
- New London, NH, EUA, 27/06-02/07/99. Participação na Conferência Gordon sobre fenômenos fotoacústicos e fototérmicos, Colby-Sawer College 2.
- Oxford, UK, 19-24/08/01. Participação na Conferência Gordon sobre fenômenos fotoacústicos e fototérmicos, Queen's College. Visita aos laboratórios de físico-química da Universidade de Oxford.