



BR0645204

BR0645204



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
TÉRMICA DE ESMALTE E DENTINA
BOVINOS UTILIZANDO O EFEITO
FOTOACÚSTICO**

SANDRO FERNANDO STOLF

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientadora:
Dra. Martha Marques Ferreira Vieira
Coorientadora:
Dra. Denise Maria Zezell

**São Paulo
2003**

Aos meus pais
pelo constante incentivo

Aos Amigos
pelo sentimento sincero

Teoria é quando tudo se sabe, mas nada funciona.
Experiência é quando tudo funciona, mas ninguém sabe
porque. Neste recinto conjugam-se ambas, nada funciona e
ninguém sabe porque.

Autor desconhecido

Agradecimentos

À Profa. Dra. Martha Marques Ferreira Vieira por orientar e permitir a realização do presente trabalho em seu laboratório.

À Profa. Dra. Denise Maria Zezell pelo incentivo, pelas discussões e interesse com que coorientou este trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Manuel Mansanares pela disponibilização e confiança no uso do seu laboratório na UNICAMP, fazendo-me sentir como se meu fosse, e pelas discussões sobre este trabalho.

Ao Dr. Laércio Gomes pela disponibilização do seu laboratório, do *laser* de neodímio dobrado e pelo exemplo que é como orientador e pesquisador.

Ao Dr. Wagner de Rossi pelo *laser* de Ho:YLF.

Ao Pessoal da oficina mecânica, Marcão, Paulinho, Valdir pela atenção e compreensão nos serviços sempre urgentes.

Ao IPEN nas pessoas do Prof. Dr. José Roberto Rogero, Diretor de Ensino e Informação Científica e Tecnológica; Dr. Nilson Dias Vieira, Gerente do Centro de Lasers e Aplicações.

Ao Laboratório Experimental de Lasers em Odontologia da Faculdade de Odontologia da USP pelos *lasers* de Er:YAG, Nd:YAG e CO₂

À Luciane pelo coleguismo, simpatia e pelo auxílio no uso dos *lasers* na Faculdade de Odontologia.

Ao colega Dr. Armando Mirage pelo *laser* de Ar e pelas discussões.

Ao colega Dr. Niklaus Ursus Wetter pelo empréstimo do *lock - in* e pelas discussões.

À Martha Simões Ribeiro pelo excelente convívio, pela sua alegria contagiante, pela sua sinceridade e disposição em ajudar.

Ao Luiz pela ajuda com o *laser* de neodímio dobrado. Mas principalmente pela sua amizade e por estar sempre disposto a ajudar.

À Daniela pela Amizade, pelos puxões de orelha e pela compreensão nos momentos de discussão e divergência de opiniões, pelo incentivo e pela sua disposição em ajudar.

À Andrea pelo carinho, pela Amizade e pelas constantes e longas conversas sobre a vida e suas vicissitudes e nosso comportamento diante delas.

Ao Luciano pela Amizade, pela sua ajuda na condução e discussão deste trabalho e pelas valiosas discussões sobre ciência e pelos momentos de filosofia... de mesa bar! Ah... e pelas amostras. Obrigado!

Ao Walter pela Amizade e pelos intermináveis e ainda insuficientes debates sobre o comportamento humano e suas conseqüências na tomada de decisões.

Aos Amigos citados acima quero expressar o meu mais sincero agradecimento pelos colorosos debates sobre nosso comportamento como cientistas, professores, formadores de pessoas e como colegas de profissão. Por estarem mais próximos agradeço-os pela paciência, sinceridade, dedicação, inestimável apoio e compreensão com meus atos e opiniões. Se com este trabalho adquiri mais habilidades técnicas e maturidade científica, com a convivência com vocês adquiri o impagável aprimoramento da minha formação pessoal. Obrigado!

Aos Amigos Elder, Carlos, Felipe, Kleber pela Amizade e compreensão com a minha constante ausência, pelo constante incentivo e oportunidades de discussão sobre a vida.

Ao Marcos Duarte e aos colegas do Laboratório de Biofísica da Escola de Educação Física pelo apoio e pela disponibilização do tempo, tão necessário para a finalização deste trabalho. Obrigado!

A todos os colegas estudantes do *Centro de Lasers e Aplicações* pela divisão das dificuldades e pela união dos esforços.

Ao pessoal da Coordenadoria de Pós-graduação: Ana, Vera e Ilze pela paciência, presteza e compreensão com que sempre atendem os alunos.

À CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior - pelo indispensável apoio financeiro.

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA DE ESMALTE E DENTINA BOVINOS UTILIZANDO O EFEITO FOTOACÚSTICO

SANDRO FERNANDO STOLF

RESUMO

As propriedades ópticas e térmicas dos tecidos dentais determinam a natureza e extensão da resposta destes aos processos de absorção, transmissão, reflexão e espalhamento da radiação *laser* e do calor produzido quando da absorção desta radiação. O presente trabalho trata da caracterização espectroscópica dos tecidos dentários bovinos: esmalte e dentina e da determinação da difusividade térmica da dentina bovina. A caracterização espectroscópica foi efetuada na região do infravermelho próximo, de 900 nm a 2500 nm, onde atuam a maioria dos *lasers* para tratamento clínico dental. A técnica fotoacústica foi utilizada para se registrar os espectros de dentina e esmalte sob a forma de pó, fatias e blocos. Espectros fotoacústicos de dentina e esmalte foram obtidos antes e após a aplicação de verniz fluoretado (2,26%) por 2, 5 e 10 h. Também foram registrados espectros dos mesmos tecidos, após a irradiação destes com os *lasers* de Nd:YAG, Er:YAG, Ho:YLF e CO₂. Os resultados mostram que, para a região estudada, a presença da hidroxila na composição da hidroxiapatita, somada à presença de água na matéria orgânica e dispersa no volume do dente, impõe uma grande dificuldade para se conseguir resolver bandas de outros componentes e o que predomina são sobretons e combinações das vibrações do O-H. A difusividade térmica foi determinada para a dentina bovina, também com o uso de técnicas fotoacústicas. A difusividade térmica determina a taxa na qual o calor se difunde pelo tecido; assim, quanto maior o seu valor mais rapidamente o calor irá fluir pelo tecido e mais rapidamente a temperatura irá aumentar. Como muitos estudos, que visam a compreensão dos processos de transferência de calor através dos tecidos dentais, utilizam dentes bovinos, é importante que se determine a difusividade térmica destes tecidos para posteriormente se estender os estudos para dentes humanos e então estabelecer os melhores parâmetros para a aplicação segura do *laser* no dente. O valor médio encontrado para a difusividade térmica da dentina bovina foi, para ambas as

direções dos túbulos dentinários $2,0 (\pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, significando que não existe diferença na taxa de propagação de calor para as direções paralela ou perpendicular aos túbulos dentinários.

SPECTROSCOPIC AND THERMAL CHARACTERIZATION OF BOVINE ENAMEL AND DENTINE USING THE PHOTOACOUSTIC EFFECT

SANDRO FERNANDO STOLF

ABSTRACT

The optical and thermal properties of dental tissues determine the nature and extent of the tissue response through the processes of absorption, transmission, reflection and scattering of the laser light and the heat produced by the absorption of that light. The spectroscopic characterization of bovine dentine and enamel, and the determination of the thermal diffusivity were the aim of this study. The photoacoustic spectra from these tissues were obtained in the Near-InfraRed range 900 – 2500 nm, which is the clinical range for odontological application of most lasers. Photoacoustic spectra were taken from block, slices and powder of enamel and dentine. Also photoacoustic spectra were registered before and after 2, 5 and 10 h of topical fluoride (2.26%) application. Using the same technique spectra were taken from dentine and enamel after irradiation with Nd:YAG, Er:YAG, Ho:YLF and CO₂. It is evident from the results that the presence of O-H in the composition of hydroxyapatite and the water present in the teeth tissue make the obtention of spectrum from components other than O-H bond a very difficult task. In this way, only bands assigned to overtones and combinations of O-H stretch were observed. The thermal diffusivity of the bovine dentine was also measured using the photoacoustic technique. The thermal diffusivity is the physical quantity which measures the rate of heat diffusion throughout the sample. For higher values of the thermal diffusivity the heat diffusion and temperature rise will be faster. As there is many studies devoted to the processes of heat transfer throughout dental tissues using bovine teeth, it is important the determination of its thermal diffusivity. The measured value was found to be $\alpha = 2.0 (\pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the both direction, perpendicular and parallel to the dentinal tubules. These values indicate that there is no difference between the thermal diffusivities for the both directions.

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	7
Abstract	9
Lista de figuras	12
Introdução e Objetivos	15
1 Efeito Fotoacústico	19
1.1 Histórico	19
1.2 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico	20
1.2.1 Modelo Rosencwaig-Gersho	21
1.2.2 Outros modelos	25
1.3 Espectroscopia, difusividade térmica e perfil de profundidade	28
2 Materiais e Métodos	34
2.1 O dente	34
2.1.1 Esmalte	35
2.1.2 Dentina	36
2.2 Espectrômetro Fotoacústico	36
2.3 Separação do Espectro na Fase	39
2.4 Difusividade térmica	42
2.5 Preparo das amostras	47
3 Difusividade Térmica da Dentina Bovina	50
3.1 Método da diferença de fase	50

3.2	Célula fotoacústica aberta	51
4	Espectroscopia dos Tecidos Dentários	57
4.1	Esmalte e dentina	57
4.2	Esmalte e dentina sob aplicação de flúor	61
4.3	Esmalte e dentina irradiados com <i>laser</i>	65
	Conclusões	71
	Referências Bibliográficas	72

Lista de figuras

1.1	Esquema de uma célula fotoacústica típica.	21
1.2	Representação esquemática dos casos especiais, segundo o modelo R-G.	23
1.3	Ilustração da flexão termoelástica (a) e representação do sistema de coordenadas na amostra (b).	27
1.4	Ilustração de algumas técnicas fotoacústicas para a determinação da difusividade térmica de materiais. (a) Célula fotoacústica aberta; (b) diferença de fase; (c) iluminação lateral.	30
1.5	Diagrama de fasores dos sinais fotoacústicos das diferentes camadas ou materiais, A e B.	33
2.1	Visualização em corte da estrutura dentária de um dente humano.	35
2.2	Diagrama em blocos de um espectrômetro fotoacústico típico.	37
2.3	Ilustração da célula fotoacústica usada.	38
2.4	Espectro de emissão da lâmpada de xênonio, utilizando o "carbon black" na célula fotoacústica.	39
2.5	Amplitude e fase do sinal fotoacústico resultante da composição dos sinais em fase, 0° , e em quadratura, 90°	40
2.6	Espectro fotoacústico registrado com a célula vazia. As bandas evidenciam a presença de vapor d'água no interior da célula.	41
2.7	Espectro fotoacústico do esmalte bovino com as contribuições da célula, da célula vazia com a presença das bandas de vapor d'água e espectro do esmalte sem as contribuições da célula, retiradas pela técnica da separação na fase.	41
2.8	Diagrama esquemático das células utilizadas na determinação da difusividade térmica. (a) Célula fotoacústica aberta. (b) Célula usada na técnica da diferença de fase.	43

2.9	Curva de resposta do microfone utilizada para a correção dos dados adquiridos para baixas frequências.	46
3.1	Difusividade térmica de dentina bovina determinada pela técnica da diferença de fase.	51
3.2	Amplitude do sinal fotoacústico de uma amostra de dentina em função da raiz quadrada da frequência de modulação. A linha contínua evidencia o comportamento exponencial da amplitude para baixas frequências, característico da formação do sinal fotoacústico pelo mecanismo da difusão térmica.	53
3.3	Amplitude do sinal fotoacústico de uma amostra de dentina em função da frequência de modulação. A linha contínua sobre o gráfico log-log evidencia o comportamento linear decrescente característico da contribuição da flexão termoelástica na formação do sinal fotoacústico.	53
3.4	Amplitude do sinal fotoacústico de amostras de dentina (cortes paralelos à direção dos túbulos) em função da frequência de modulação. A linha contínua representa o ajuste da expressão teórica para a amplitude aos pontos experimentais. Do ajuste desta curva obtém-se a difusividade térmica.	54
3.5	Ajuste da fase do sinal fotoacústico de amostras de dentina (cortes paralelo e perpendicular à direção dos túbulos) em função da frequência de modulação. A linha contínua representa o ajuste da equação teórica da fase termoelástica aos pontos experimentais. Deste ajuste obtém-se a difusividade térmica.	55
4.1	Espectro fotoacústico do esmalte bovino na forma de bloco, fatia e pó mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	58
4.2	Espectro fotoacústico da dentina bovina na forma de bloco, fatia e pó mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	58
4.3	Espectro fotoacústico do esmalte bovino hidratado, sem hidratação e seco mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	60

4.4	Espectro fotoacústico da dentina bovina hidratada, sem hidratação e seca mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	60
4.5	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 2 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>)	62
4.6	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 5 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>)	62
4.7	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 10 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>)	63
4.8	Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 2 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	63
4.9	Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 5 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	64
4.10	Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 10 <i>h</i> , mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	64
4.11	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Nd:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>)	66
4.12	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Er:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	66
4.13	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com CO ₂ , mostrando uma banda larga na região caracterizada pelas bandas de vibração do carbono, de 900 a 1400 <i>nm</i>	67
4.14	Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Ho:YLF. Observa-se uma intensidade maior na região entre 900 e 1400 <i>nm</i> , região caracterizada pelas vibrações do carbono.	67

4.15	Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Nd:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	69
4.16	Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Er:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre(1800 <i>nm</i>) e O-H ligado (1500 e 1970 <i>nm</i>).	69
4.17	Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com CO ₂ , mostrando uma banda larga na região de 900 a 1500 <i>nm</i> , região característica de vibrações de ligações de carbono. Também pode ser observado a banda do O-H ligado em 1970 <i>nm</i>	70
4.18	Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Ho:YLF. O espectro mostra uma banda larga na região de 900 a 1400 <i>nm</i> , região caracterizada por vibrações de ligações de carbono.	70

Introdução e Objetivos

O interesse crescente na utilização do *laser* nos vários ramos das ciências da vida tem levado pesquisadores, tanto físicos, químicos, biólogos e engenheiros quanto profissionais clínicos, a se dedicarem à investigação das propriedades dos tecidos biológicos. Dentre as variáveis estudadas, a determinação das propriedades térmicas e ópticas de tecidos humanos e animais, é especialmente importante, pois seu conhecimento permite o controle dos efeitos da aplicação do *laser* no tecido. O conhecimento destas propriedades também auxilia o desenvolvimento de equipamentos dedicados e a determinação de protocolos de aplicação clínica mais seguros.

As propriedades ópticas de um material, especificamente um tecido biológico, relacionam a luz aos efeitos que esta causa quando interage com o tecido. A reflexão fornece informação, por exemplo, sobre a rugosidade de uma superfície enquanto que a refração fornece a informação sobre a velocidade da luz em um material. A absorção ocorre quando a energia da luz é convertida em outras formas de energia, principalmente calor. Os fótons podem ainda sofrer espalhamento ou ser transmitidos através do tecido. O comportamento destas propriedades em função do comprimento de onda da luz incidente é estudado pela espectroscopia, cujas informações são importantes no momento da escolha do efeito que se deseja causar no tecido que sofrerá irradiação.

A condutividade e a difusividade térmica são propriedades que fornecem informações sobre a forma com que o calor gerado no tecido, devido à absorção da luz incidente, se propaga. A difusividade térmica está relacionada ao fluxo de calor em um meio sob condições não estacionárias e sua determinação é fundamental na caracterização térmica de tecidos biológicos, pois é um parâmetro necessário para os cálculos de transporte de calor no tecido. Estes cálculos fornecem os perfis de temperatura no meio devidos à absorção da luz, por exemplo. Desse modo, pode-se avaliar, previamente, qual é a variação de temperatura que um tecido irá sofrer quando for submetido a determinadas condições de irradiação e assim prevenir possíveis danos a este tecido.

As técnicas que utilizam o Efeito Fotoacústico, descoberto por A. G. Bell em 1880[1], são adequadas para o estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais, pois além de sua ocorrência estar diretamente relacionada com estas propriedades, ele ainda é bastante versátil quanto ao tipo e à forma dos materiais estudados. O efeito citado é percebido quando se ilumina de forma intermitente, com luz visível ou de outros intervalos do espectro eletromagnético, um material contido em um compartimento hermeticamente vedado. A energia absorvida pelo material, convertida em calor, dá surgimento a uma variação periódica da pressão no interior deste compartimento. Esta variação periódica de pressão pode então ser detectada por meio de um transdutor adequado, como um microfone. Quando o modo mais comum de relaxação for não-radiativo, pode-se utilizar este efeito para a obtenção do espectro de absorção do material a ser analisado, registrando-se o sinal do microfone em função do comprimento de onda da radiação incidente. Como a intensidade do sinal fotoacústico é proporcional à quantidade de luz absorvida pelo material, existe uma estreita correspondência entre o espectro fotoacústico e o espectro de absorção óptico convencional. Ainda, como somente a luz absorvida produz o sinal acústico, a parte espalhada não interfere de forma significativa na obtenção do espectro de absorção. Desta forma, os processos de preparação do material a ser estudado são simplificados, permitindo estudar materiais apresentados de diferentes formas, como sólidos, líquidos, gases, pós, géis e tecidos biológicos sem grandes modificações na montagem experimental. O efeito fotoacústico tem sido usado, também, para a determinação da difusividade térmica de materiais, uma vez que o sinal fotoacústico depende deste parâmetro.

Neste trabalho utiliza-se o efeito fotoacústico para a caracterização de materiais biológicos, especificamente tecidos dentários bovinos. Os objetivos são: efetuar a caracterização espectroscópica, na região do infravermelho próximo (900 a 2500 nm), de tecidos dentários bovinos hígidos e alterados por irradiação com *laser* ou aplicação de flúor e determinar a difusividade térmica destes tecidos. Para isso são empregadas as técnicas fotoacústicas para espectroscopia e difusividade térmica.

A escolha dos tecidos dentários como objeto de investigação por técnicas fotoacústicas surgiu da necessidade de se determinar as propriedades físicas destes tecidos, para os quais a literatura é bastante escassa e desse modo contribuir para o aumento do acervo de conhecimentos nesta área. Ainda, justifica-se essa escolha pelo interesse em aprender os fundamentos do efeito e das técnicas fotoacústicas em uma

área onde o potencial da aplicação destas técnicas é promissor e a interdisciplinaridade envolvida atrativa.

A freqüente utilização de dentes bovinos nos estudos da interação *laser*-tecido, seja por razões de facilidade na obtenção de amostras ou mesmo por aspectos éticos envolvidos no uso de amostras humanas, motivou a escolha destes tecidos neste trabalho, tanto pelas razões apresentadas, quanto pela necessidade de fornecer as propriedades destes tecidos aos trabalhos que analisam os efeitos da aplicação do *laser* no dente bovino. Quanto às diferenças entre os dentes bovinos e humanos pode-se dizer, por análise espectroscópica no infravermelho[2], que se restringem a pequenas variações na concentração dos compostos. A análise dos elementos químicos presentes nos dentes bovinos, humanos e suínos, por emissão de raios-x induzida por prótons (PIXE)[3, 4], evidencia diferenças somente quanto à composição de elementos em forma de traços, como cobre e estrôncio. As diferenças são mais notáveis quando se observa a micro-morfologia de tecidos humanos e bovinos. A análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) revela variações no tamanho dos cristais no esmalte; o esmalte humano apresenta a área da seção transversal dos cristais menor que o esmalte bovino[5]. A dentina humana apresenta o diâmetro dos túbulos dentinários menor do que a dentina bovina[6]. Portanto, a extensão dos resultados originados neste trabalho, para tecidos humanos, deve levar em conta estas diferenças.

A região do infravermelho próximo, do espectro eletromagnético, foi escolhida por concentrar a maioria dos *lasers* utilizados e pesquisados na prática clínica odontológica. Justifica-se, portanto, pela necessidade de prover informações sobre as propriedades de absorção dos tecidos dentais nesta região do espectro. Outro fator que determinou a escolha desta região foi a existência de trabalhos, utilizando as técnicas fotoacústica, na região do infravermelho médio. Estes trabalhos investigaram os efeitos de *lasers*, ácidos e outros tratamentos em dentina, esmalte e cimento humanos[7, 8, 9, 10].

A importância da determinação da difusividade térmica dos tecidos dentários bovinos se justifica pelos motivos já expostos anteriormente, mas mais especificamente por que alguns limites de temperatura precisam ser rigorosamente controlados durante a aplicação do *laser* nos tecidos dentais. Durante a aplicação do *laser* em dente humano, a temperatura na polpa e nos ligamentos periodontais não pode apresentar um acréscimo superior a 5°C [11] e 10°C [12, 13], respectivamente. Acima destes limites

os danos causados aos tecidos são irreversíveis, colocando em risco a saúde do dente. A monitoração da temperatura pode ser feita de forma direta, em estudos *in vitro* no laboratório, utilizando um termopar, por exemplo. Mas o mesmo não é aplicável nos procedimentos clínicos, onde o controle da temperatura deve ser feito por meio dos parâmetros do *laser*.

Um breve histórico sobre o efeito fotoacústico e os mecanismos de geração do sinal fotoacústico estão apresentados no capítulo 1 juntamente com as possibilidades do uso deste efeito para a determinação de propriedades ópticas e térmicas dos materiais.

No capítulo 2, estão apresentados os métodos e as técnicas para o registro dos espectros e para a determinação da difusividade térmica dos tecidos estudados. Também estão relatados os procedimentos de preparação das amostras usadas.

Os resultados da difusividade térmica da dentina bovina, originados deste trabalho, estão apresentados no capítulo 3 juntamente com as discussões sobre valores determinados pelos vários métodos usados e a comparação destes com os valores apresentados na literatura para a dentina humana, uma vez que a literatura não apresenta valores desta propriedade para os tecidos bovinos.

Os espectros dos tecidos de esmalte e dentina bovina estão apresentados no capítulo 4. Ainda neste capítulo estes espectros são analisados e discutidos.

CAPÍTULO 1

Efeito Fotoacústico

No presente capítulo estão apresentados os fundamentos do efeito fotoacústico, descoberto por Alexander Graham Bell em 1880. Na seção 1.1, é apresentado um breve histórico sobre a descoberta e a evolução deste fenômeno. Em seguida, na seção 1.2, discorre-se sobre os mecanismos de geração do sinal fotoacústico onde estão apresentados os modelos teóricos usados na interpretação dos dados experimentais produzidos neste trabalho. Por fim, na seção 1.3, estão destacadas as aplicações práticas que podem ser feitas com o efeito fotoacústico para a determinação de propriedades de materiais.

1.1 Histórico

Em 1880, Alexander Graham Bell descobriu que ao se iluminar um material de forma intermitente podia-se ouvir um som partindo do mesmo. Este som dependia da frequência da luz e da forma como ela era interrompida e, pelo controle destes parâmetros, podia-se controlar a qualidade do som emitido pelo material. “Podemos, desta forma, sem utilizarmos fios condutores como no telefone elétrico, falar de um ponto a outro onde possamos projetar um feixe de luz”, disse Bell durante a apresentação do seu trabalho[1] para a *American Association for the Advancement of Science* em 27 de agosto de 1880, em Boston. Bell construiu, com a colaboração do amigo Sumner Tainter, um dispositivo batizado de “Fotofone” e, com o mesmo, Tainter que estava a 213 m de distância no alto de um edifício, conseguiu falar com Bell que estava dentro do seu laboratório.

O telefone “celular” de Bell não era muito versátil, mas o seu princípio de funcionamento, o “Efeito Fotoacústico” começou a ser empregado na análise de

materiais. O próprio Bell[14] investigou a relação entre a incidência de luz solar e a intensidade do som para diferentes materiais. Entretanto, os estudos de Bell foram somente qualitativos e apesar da agitação causada no início, o efeito fotoacústico foi logo relegado ao esquecimento devido à dificuldade de se detectar o sinal, uma vez que o detector usado era o próprio ouvido. Isso tornava difícil a obtenção de resultados objetivos e mesmo impossível destes serem quantificados. Foi Viengerov, em 1938[15], quem primeiramente usou o efeito fotoacústico para a análise qualitativa e quantitativa de misturas gasosas, usando um microfone como detector. Em 1958, Gross *et al* observaram este efeito em sólidos[16] e líquidos[17]. Entretanto, a sensibilidade do aparato utilizado era muito baixa para aplicações analíticas. Foi a partir da década de 70, principalmente com a publicação por Rosencwaig e Gersho[18], em 1976, da teoria do efeito fotoacústico para sólidos, que o efeito fotoacústico começou a ser empregado no estudo de materiais sólidos. Desde então, outras teorias foram apresentadas[19, 20, 21, 22] e a técnica tem sido disseminada e usada com sucesso nas áreas da Física[23, 24, 25], Biologia[26, 27, 28] e Medicina[29, 30].

1.2 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

A geração do sinal fotoacústico pode ser classificada em direta e indireta. Na geração direta a onda acústica é formada no material onde incide a luz; já na geração indireta a onda acústica é produzida no meio no qual o material está inserido. Para uma célula onde o meio de transporte das ondas acústicas é gasoso o transdutor para detecção destas ondas é um microfone. O principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução de calor da amostra para o gás da célula[18]. A expansão térmica da amostra também gera ondas acústicas no gás adjacente à amostra[19]. No entanto, esse efeito só é importante no caso de amostras com baixos coeficientes de absorção e para altas frequências de modulação. A flexão termoelástica de uma amostra em forma de fatia pode ter uma grande contribuição para a formação do sinal fotoacústico. Esse efeito é devido, essencialmente, ao gradiente de temperatura dentro da amostra e é perpendicular ao lado de maior dimensão desta. Essa flexão periódica da superfície da amostra é que produz o sinal acústico[31].

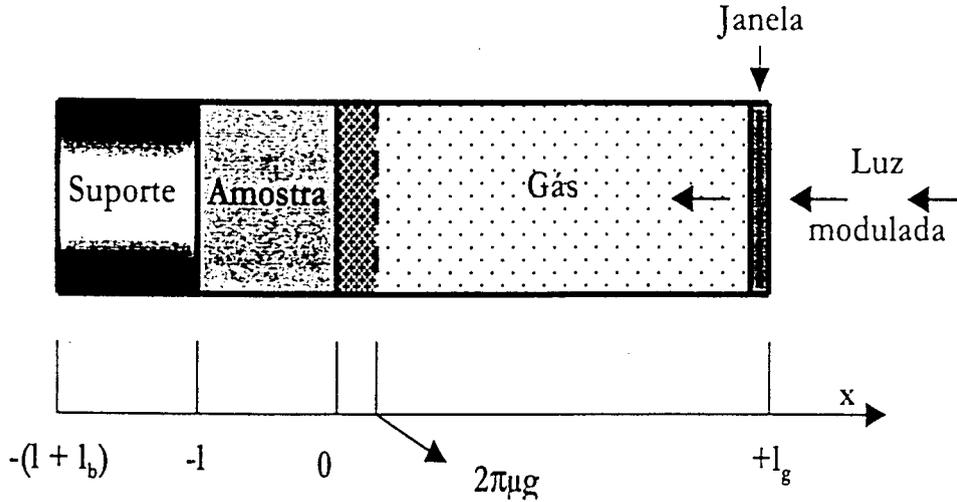


Figura 1.1: Esquema de uma célula fotoacústica típica.

1.2.1 Modelo Rosencwaig-Gersho

Baseado nos resultados apresentados por Parker[32], A. Rosencwaig e A. Gersho mostraram que o fluxo periódico de calor é o mecanismo principal de geração do sinal acústico. Considerando uma célula fotoacústica padrão, como a mostrada na figura 1.1, o modelo R-G considera que a oscilação de pressão no interior da célula é determinada somente pela distribuição de calor no sistema gás-amostra-suporte e resolve a equação de difusão do calor, em uma dimensão, para este sistema[18].

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.1)$$

onde

$$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i}$$

é a difusividade térmica, k_i a condutividade térmica, ρ_i a densidade e c_i calor específico à pressão constante, para o meio i (com $i=g$: gás, s : amostra e b : suporte). Desse modo, a distribuição de temperatura na célula é encontrada resolvendo-se a equação da difusão do calor[33] (eq. 1.1) para os três meios (gás, amostra e suporte) usando-se as condições de contorno apropriadas: (a) a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces $x = 0$ e $x = -l$; (b) a temperatura em $x = l_g$ e em $x = -l - l_b$ seja a temperatura ambiente. A solução explícita de T na interface sólido-gás ($x = 0$),

é dada por

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{(\sigma_s \ell)} - (r+1)(b-1)e^{(-\sigma_s \ell)} + 2(b-r)e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} \right) e^{-j\omega t}, \quad (1.2)$$

onde

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}, \quad r = (1+j)\frac{\beta}{2a_s}, \quad \sigma_s = (1+j)a_s$$

e a definição dos parâmetros é a que segue:

I_0 : Intensidade da luz incidente

$i = b$, para o suporte; $= g$, para o gás;

ℓ_i : espessura;

ℓ : espessura da amostra;

k_i : condutividade térmica;

$a_i = (\frac{\omega}{2\alpha_i})^{1/2}$: coeficiente de difusão térmica;

$\omega = 2\pi f$; f : frequência de modulação;

$\mu_i = 1/a_i$: comprimento de difusão térmico;

β : coeficiente de absorção óptica;

$\mu_\beta = 1/\beta$: comprimento de absorção óptica

A solução da eq. 1.1, na interface $x = 0$ é função periódica do tempo e, devido a esse aquecimento periódico, a camada de gás nesta interface sofre expansão e contração periódicas, que pode ser entendido como sendo um pistão térmico empurrando e soltando o restante da coluna de gás. Cria-se, desta forma, uma onda de pressão que pode ser registrada por um transdutor apropriado. Rosencwaig e Gersho consideram que a camada de gás fronteira, em $x = 2\pi\mu_g$, onde a variação periódica da temperatura é completamente amortecida, é um gás ideal e sofre expansão/contração isobárica ($P = CTE$) e que o restante da coluna de gás se expande/contrai adiabaticamente ($PV^\gamma = CTE$, γ é a razão entre os calores específicos, a pressão e a volume constante). Assim,

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2}\ell_g a_g T_0} T(0) \quad (1.3)$$

onde P_0 é a pressão atmosférica e os demais parâmetros foram definidos anteriormente.

A solução para a variação de pressão, a partir do modelo de difusão térmica, é bastante

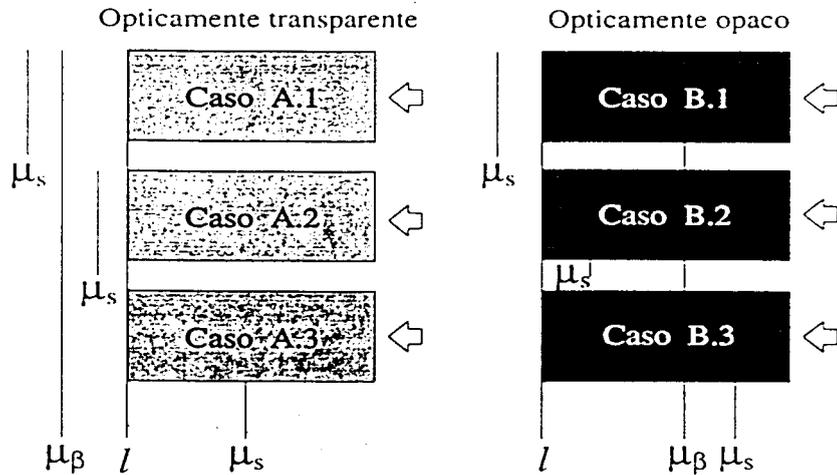


Figura 1.2: Representação esquemática dos casos especiais, segundo o modelo R-G.

complexa e foi dividida em alguns casos especiais, conforme a figura 1.2, com o intuito de facilitar a interpretação física da mesma. Nesta figura os retângulos representam a amostra e, os comprimentos de difusão térmica, de absorção óptica e o comprimento da amostra estão mostrados para cada caso. Ainda nesta figura, a iluminação da amostra é feita pela direita, onde estão as setas.

Casos especiais segundo o modelo R-G

Para todos os casos descritos a seguir, define-se:

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}\ell_g T_0}$$

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

A luz é absorvida através de toda a extensão da amostra.

1. Sólidos termicamente finos ($\mu_s \gg \ell; \mu_s > \mu_\beta$)

$$\delta P \cong \frac{(1-j)\beta\ell}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} Y. \quad (1.4)$$

A amplitude do sinal fotoacústico é proporcional a $\beta\ell$, ou seja, depende da luz absorvida ao longo de toda espessura da amostra e das propriedades

térmicas do suporte através de μ_b e k_b . Ainda, a amplitude é inversamente proporcional à frequência de modulação, f . A fase do sinal é $-\pi/4$.

2. Sólidos termicamente finos ($\mu_s > \ell; \mu_s < \mu_\beta$)

$$\delta P \cong \frac{(1-j)\beta\ell}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} Y. \quad (1.5)$$

A amplitude e a fase são as mesmas da expressão anterior.

3. Sólidos termicamente espessos ($\mu_s < \ell; \mu_s \ll \mu_\beta$)

$$\delta P \cong -j \frac{\beta\mu_s}{2a_g} \frac{\mu_s}{k_s} Y. \quad (1.6)$$

Neste caso, o suporte não interfere na amplitude do sinal, que só depende das propriedades térmicas da amostra e de $\beta\mu_s$. Somente a luz absorvida em um comprimento de difusão térmico contribui para a amplitude do sinal.

A amplitude do sinal varia com $f^{3/2}$ e a fase é $-\pi/2$.

Caso B: Sólidos opticamente opacos ($\mu_\beta \ll \ell$)

A luz é absorvida numa pequena extensão da amostra, muito menor do que sua espessura.

1. Sólidos termicamente finos ($\mu_s \gg \ell; \mu_s \gg \mu_\beta$)

$$\delta P \cong \frac{(1-j)}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} Y. \quad (1.7)$$

Aqui a amplitude do sinal fotoacústico não depende do coeficiente de absorção óptica, mas depende das propriedades térmicas do suporte, uma vez que a amostra é termicamente fina. A amplitude do sinal varia com f^{-1} e a fase do sinal é $-\pi/4$.

2. Sólidos termicamente espessos ($\mu_s < \ell; \mu_s > \mu_\beta$)

$$\delta P \cong \frac{(1-j)}{2a_g} \frac{\mu_s}{k_s} Y. \quad (1.8)$$

Este caso é semelhante ao anterior, mas como a amostra é termicamente espessa, a amplitude depende agora das suas propriedades térmicas e não das do suporte. Novamente, a amplitude é inversamente proporcional à frequência de modulação e sua fase é $-\pi/4$.

3. Sólidos termicamente espessos ($\mu_s \ll \ell; \mu_s > \mu_\beta$)

$$\delta P \cong -j \frac{\beta \mu_s \mu_s}{2a_g k_s} Y. \quad (1.9)$$

Neste caso, a amostra é opticamente opaca, mas como o comprimento de difusão térmica é menor do que o comprimento de absorção óptica, a amplitude do sinal fotoacústico depende de $\beta \mu_s$. A amplitude depende das propriedades térmicas da amostra e varia com $f^{-3/2}$. A fase deste sinal é $-\pi/2$.

1.2.2 Outros modelos

Extensões ao modelo da difusão, modelo R-G, foram feitas por McDonald e Wetsel[19, 20]; Aamodt, Murphy e Parker[21] e Rousset, Lepoutre e Bertrand[31, 34].

McDonald e Wetsel resolveram a equação de difusão acoplada à equação de movimento da onda acústica, na amostra e no gás.

$$k \nabla^2 T - \frac{k}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + S = -T_0 \beta_T \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\nabla^2 P - \frac{\rho_0}{B} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\rho_0 \beta_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (1.11)$$

onde ρ_0 é a densidade à temperatura ambiente T_0 , β_T é o coeficiente volumétrico de dilatação térmica, k e α são a condutividade e a difusividade térmica, respectivamente, e B é o módulo de elasticidade volumétrica.

A distribuição de temperatura é obtida da solução da equação de difusão térmica. Esta distribuição de temperatura é usada como fonte para a equação de pressão. A solução das equações termoelásticas acopladas evidencia a contribuição da expansão e contração da amostra, induzidas pela variação da temperatura, ao sinal fotoacústico. De modo a evitar que a complexidade na resolução das eqs. 1.10 e 1.11 prejudicasse a compreensão dos fenômenos básicos envolvidos na geração do sinal fotoacústico, McDonald e Wetsel apresentaram um tratamento simplificado que leva em conta os mecanismos já descritos acima. Esse tratamento assume que a distribuição de temperatura no sistema não é afetada pelo termo de acoplamento desta com a pressão (lado direito da eq. 1.10) e que a variação da pressão no gás não provoca movimento da superfície da amostra. O modelo do pistão composto (CPM) faz a superposição

do pistão térmico, proposto no modelo R-G, com o pistão acústico, resultado da contração/expansão da superfície da amostra. Para um sólido termicamente espesso e acusticamente fino, tem-se

$$\delta P = \frac{-j\sqrt{2}}{2\pi f} \left(\frac{\beta}{\rho_0 C_s \sigma_g (g+1)(r+1)} + T_0 \beta_T (1 - \exp -\beta \ell) \right) Y. \quad (1.12)$$

onde ρ_0 é a densidade e β_T é o coeficiente volumétrico de expansão térmica.

Pela análise da eq. 1.12 verifica-se que o acoplamento acústico não altera a relação linear entre o sinal fotoacústico e o coeficiente de absorção óptica, β , para sólidos opticamente transparentes ($\beta \ell \ll 1$). Quando β aumenta, o acoplamento acústico (o segundo termo na eq. 1.12) atinge um limite, para $\mu_\beta \cong \ell$, enquanto que o termo do pistão térmico continua a aumentar linearmente com β até $\mu_\beta = \mu_s$.

Na solução do modelo da difusão térmica, somente a energia absorvida em um comprimento de difusão térmica, a partir da superfície da amostra, contribui para a formação do sinal fotoacústico. A vibração mecânica provocada pelo acoplamento acústico é proporcional à energia total absorvida pela amostra. Assim, se $\ell > \mu_s$ e $\mu_\beta > \mu_s$, o sinal devido à vibração mecânica poderá ser maior do que o sinal provocado pela difusão térmica da amostra para o gás e será tanto maior quanto maior for o coeficiente de expansão térmica, β_T , do material.

A influência da flexão termoelástica, na geração do sinal fotoacústico, estudada por G. Rousset, F. Lepoutre e L. Bertrand[31, 34], surge da existência de um gradiente de temperatura na amostra normal ao seu plano. Este gradiente, paralelo ao eixo z , faz com que a expansão térmica da amostra dependa da coordenada z e induz uma flexão na amostra nesta direção. A figura 1.3 ilustra este comportamento. Desta forma, a flexão periódica da amostra atua como um pistão mecânico contribuindo para a formação do sinal fotoacústico.

Em seu modelo, Rousset *et al* resolvem a equação de difusão (eq. 1.1) para obter os perfis de temperatura na célula, ou seja, as deformações termoelásticas da amostra não alteram os perfis de temperatura devidos à difusão térmica da amostra para o gás. Em seguida, o deslocamento da amostra na direção z , $u_z(r, z)$, é obtido pela resolução das equações termoelásticas.

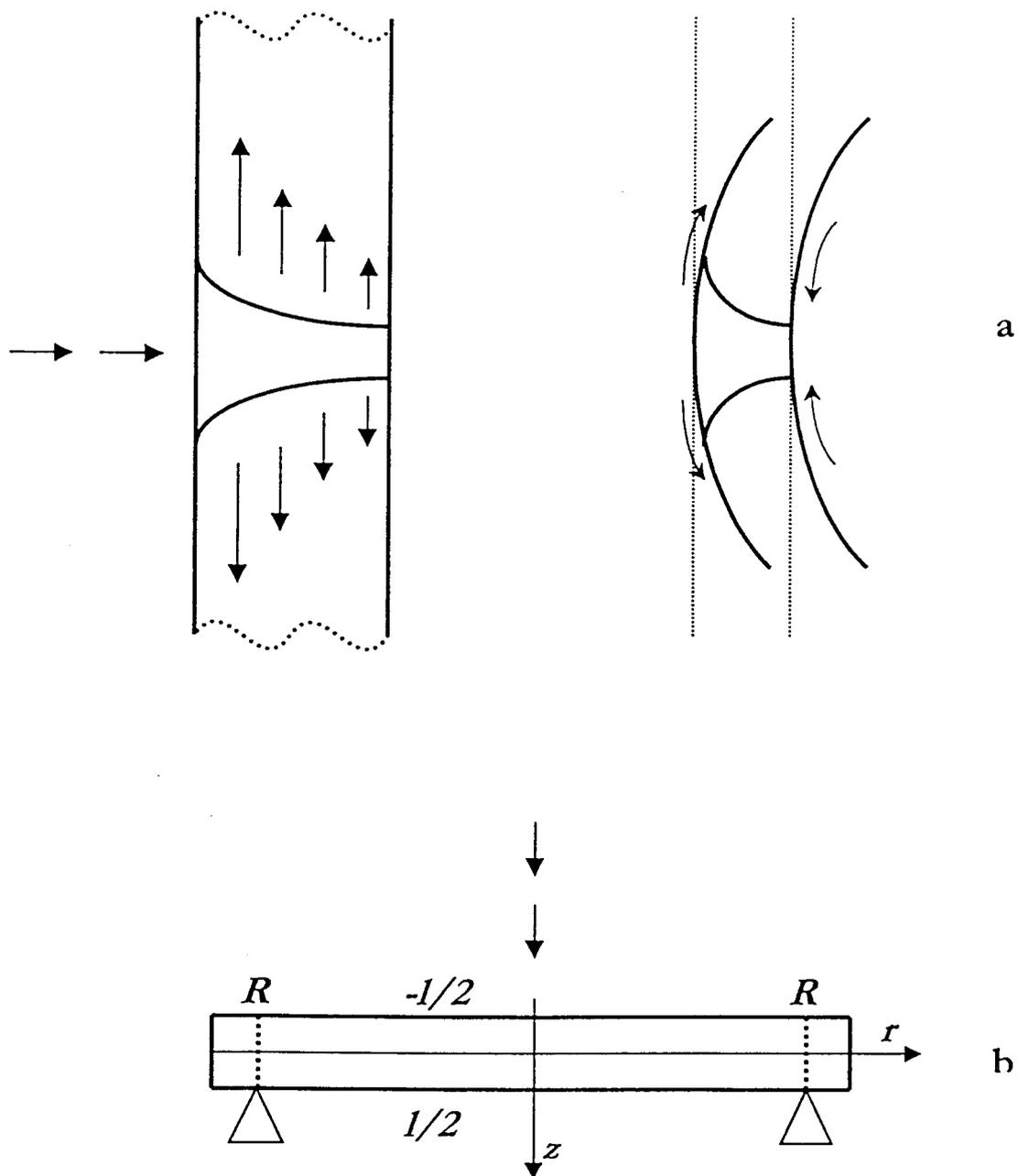


Figura 1.3: Ilustração da flexão termoelástica (a) e representação do sistema de coordenadas na amostra (b).

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)}{\ell^3} M_T + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_{\ell}^z T(z) dz - \frac{\nu}{1 - \nu} \left[\frac{12M_T}{\ell^3} \left(z^2 - \frac{\ell^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{\ell} \left(z - \frac{\ell}{2} \right) \right] \right\} \quad (1.13)$$

onde

$$M_T = \int_{-\ell/2}^{\ell/2} T(z) z dz,$$

$$N_T = \int_{-\ell/2}^{\ell/2} T(z) dz,$$

T é o perfil de temperatura, R é o raio do orifício do microfone, ν é razão de Poisson e α_T é o coeficiente de expansão térmica linear. Finalmente, com o perfil de temperatura no gás e o deslocamento da amostra $u_z(r, z)$ conhecidos, calcula-se a variação de pressão na célula fotoacústica, considerando que a compressão causada pela amostra sobre a coluna de gás é adiabática ($PV^\gamma = CTE$)

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^R 2\pi r u_z(r, \ell/2) dr, \quad (1.14)$$

onde V_0 é o volume da célula fotoacústica e

$$u_z(r, \ell/2) = \alpha_T 6 \frac{R^2 - r^2}{\ell^3} M_T. \quad (1.15)$$

Assim, a pressão na célula fotoacústica pode ser conseguida resolvendo-se a expressão que segue.

$$\delta P = \frac{3\pi \alpha_T \gamma P_0 R^4}{V_0 \ell^3} M_T. \quad (1.16)$$

1.3 Espectroscopia, difusividade térmica e perfil de profundidade

Para os casos estudados na seção anterior, ficou explícita a dependência do sinal fotoacústico com o coeficiente de absorção para a radiação incidente. Isto permite que se faça uso do efeito fotoacústico para estudos espectroscópicos. A vantagem da utilização da técnica fotoacústica para a aquisição de espectros de absorção está na possibilidade de se trabalhar com uma gama bastante variada de amostras, pois esta técnica não sofre dos mesmos problemas que a espectroscopia de absorção convencional. Em geral a luz espalhada ou refletida, o estado físico e a necessidade de preparo especial da amostra, que são dificuldades nas técnicas convencionais, não o são na técnica

fotoacústica. A luz espalhada ou refletida não interfere de forma significativa nas medidas, pois somente o sinal realmente absorvido no material é captado pelo transdutor. Como a resposta acústica não depende da luz transmitida ou refletida, também não depende do estado físico da amostra. Deste modo, materiais sólidos, pós, líquidos, gases, géis, sóis e tecidos biológicos vivos podem ser estudados, sem a necessidade da preparação especial da amostra ou da separação dos seus componentes. O caráter não destrutivo da técnica permite que se obtenha o espectro da mesma amostra tantas vezes quantas forem necessárias e ainda submeter esta mesma amostra a outras técnicas de análise. Sem a troca do detector, pode-se aplicar a espectroscopia fotoacústica desde os Raios-X até as microondas, uma ampla faixa do espectro eletromagnético. Porém, os componentes ópticos, lentes, espelhos, janelas precisam ser trocados respeitando-se os seus intervalos de operação.

Assim como para o coeficiente de absorção óptica, o sinal fotoacústico também depende das propriedades térmicas do material em análise por meio da difusividade térmica α , que é a propriedade que mede a taxa na qual o calor se difunde em um corpo. Sua determinação é importante para que se possa realizar estudos sobre fluxo de calor em um material. De posse da difusividade térmica pode-se determinar também a condutividade térmica k , se forem conhecidos os parâmetros densidade ρ e calor específico a pressão constante c_p , por meio da relação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}. \quad (1.17)$$

O efeito fotoacústico tem sido utilizado com freqüência para a determinação da difusividade térmica de diversos materiais[35, 36, 37, 38, 39]. O seu uso se justifica por envolver um arranjo experimental relativamente simples e acessível e por não provocar perturbação no fluxo do calor através da amostra, pois não há a necessidade do uso de termopares para a realização da medida. Existem várias técnicas que se utilizam do efeito fotoacústico para determinar a difusividade térmica de um material. Dentre essas pode-se citar:

- i Célula fotoacústica aberta[40, 37] (fig.1.4(a)). A difusividade térmica é obtida a partir do ajuste da expressão teórica aos dados experimentais da amplitude ou fase do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação.
- ii Diferença de fase[41, 42, 43] (fig.1.4(b)). Usa o mesmo princípio de Yasa e

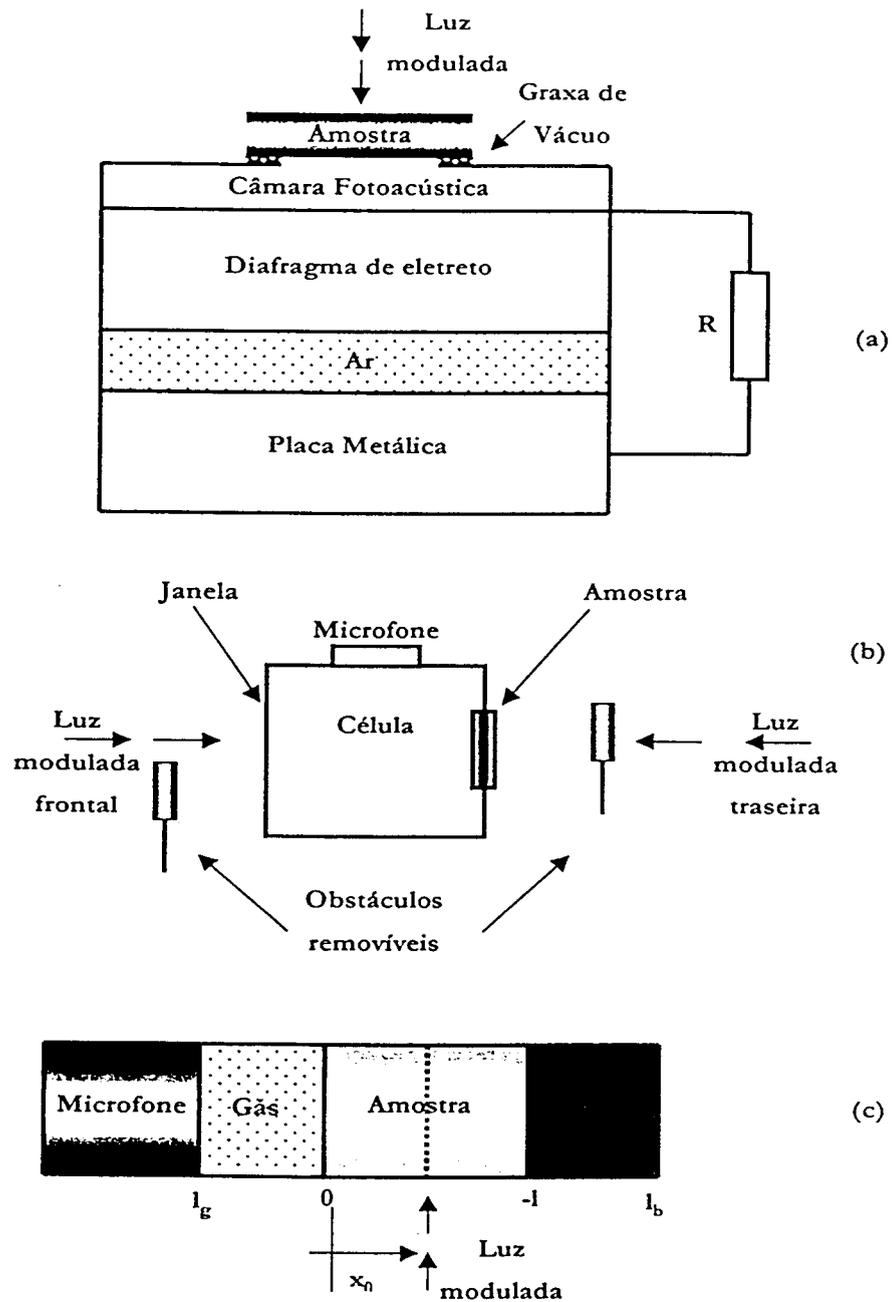


Figura 1.4: Ilustração de algumas técnicas fotoacústicas para a determinação da difusividade térmica de materiais. (a) Célula fotoacústica aberta; (b) diferença de fase; (c) iluminação lateral.

Amer[44], cujo método utiliza uma célula em que a amostra é ela própria usada para vedar a célula e permanece exposta para a iluminação em ambos os lados, o que permite a iluminação da amostra pela frente, onde está a câmara fotoacústica, e por trás, onde está exposta ao ar. Nesse método, a diferença entre a fase do sinal por iluminação dianteira e aquela por iluminação traseira determina a difusividade térmica do material.

iii Iluminação lateral[45] (fig.1.4(c)). Adaptado do método de Ångström[46] usa a transparência da amostra, para um dado comprimento de onda, para gerar, através da iluminação lateral, uma fonte periódica de calor num ponto desta amostra.

Uma das características importantes da técnica fotoacústica relaciona-se com sua capacidade de detectar variações nas propriedades ópticas e térmicas, abaixo da superfície da amostra. Esta característica vem do fato de que somente o calor gerado dentro de um comprimento de difusão térmica, $\mu_s = (\alpha/\pi f)^{1/2}$, contribui para a formação do sinal fotoacústico¹. Assim sendo, variando-se a frequência de modulação da radiação incidente, pode-se traçar um perfil de profundidade da amostra sob análise[47, 48, 49] e então obter informações sobre as propriedades de um material abaixo de sua superfície. Com a aplicação desta técnica pode-se obter informações sobre:

- espessura de camada superficial;
- profundidade de uma subcamada;
- difusividade térmica de uma camada depositada;
- irregularidades abaixo da superfície;
- características de absorção óptica dependentes da profundidade.

O fato do comprimento de difusão térmica ser inversamente proporcional à raiz da frequência de modulação da luz incidente implica que para altas frequências são conseguidas informações da superfície da amostra enquanto que para baixas frequências as

¹Como as ondas térmicas são fortemente atenuadas, a energia do feixe de luz que for convertida em energia térmica numa distância superior a μ não alcançará a superfície da amostra e portanto não será registrada pelo transdutor.

informações são provenientes de todas as regiões da amostra, inclusive as mais profundas. Entretanto, a utilização da técnica que investiga o perfil de profundidade através da variação da frequência de modulação apresenta algumas dificuldades experimentais relacionadas à baixa razão sinal-ruído para altas frequências de modulação. Estas dificuldades deram origem a uma nova técnica denominada método de resolução de fase por frequência única. Este método foi proposto independentemente por pesquisadores na área das ciências biológicas[50] e na área da física do estado sólido[51]. Para uma amostra de dupla camada A e B, ou mesmo formada por dois materiais de difusividades térmicas diferentes, o sinal fotoacústico será a resultante da contribuição gerada pelos dois materiais. Como ambos têm tempos de difusão térmica diferentes, surge então um intervalo de tempo para que a energia térmica produzida por cada um dos materiais alcance a superfície da amostra e seja registrada pelo transdutor. Esse intervalo de tempo produz uma diferença de fase entre os dois sinais, o que significa dizer que o sinal S , observado, é na realidade uma composição dos sinais S_A , proveniente da camada ou material A, e S_B proveniente da camada ou material B. O sinal fotoacústico é um número complexo, possui amplitude e fase. Desse modo, pode ser representado num diagrama de fasores como o da figura 1.5. Portanto, a situação pode ser interpretada como a composição de dois fasores de amplitudes S_A e S_B separados por um ângulo ϕ . Se ϕ for conhecido, pode-se encontrar os sinais referentes às camadas A e B isoladamente. Variando-se a fase de 90° com relação ao S_B (figura 1.5), pode-se observar somente a contribuição da material A. A contribuição da material B pode ser evidenciada do mesmo modo, usando-se o fasor S_A como referência.

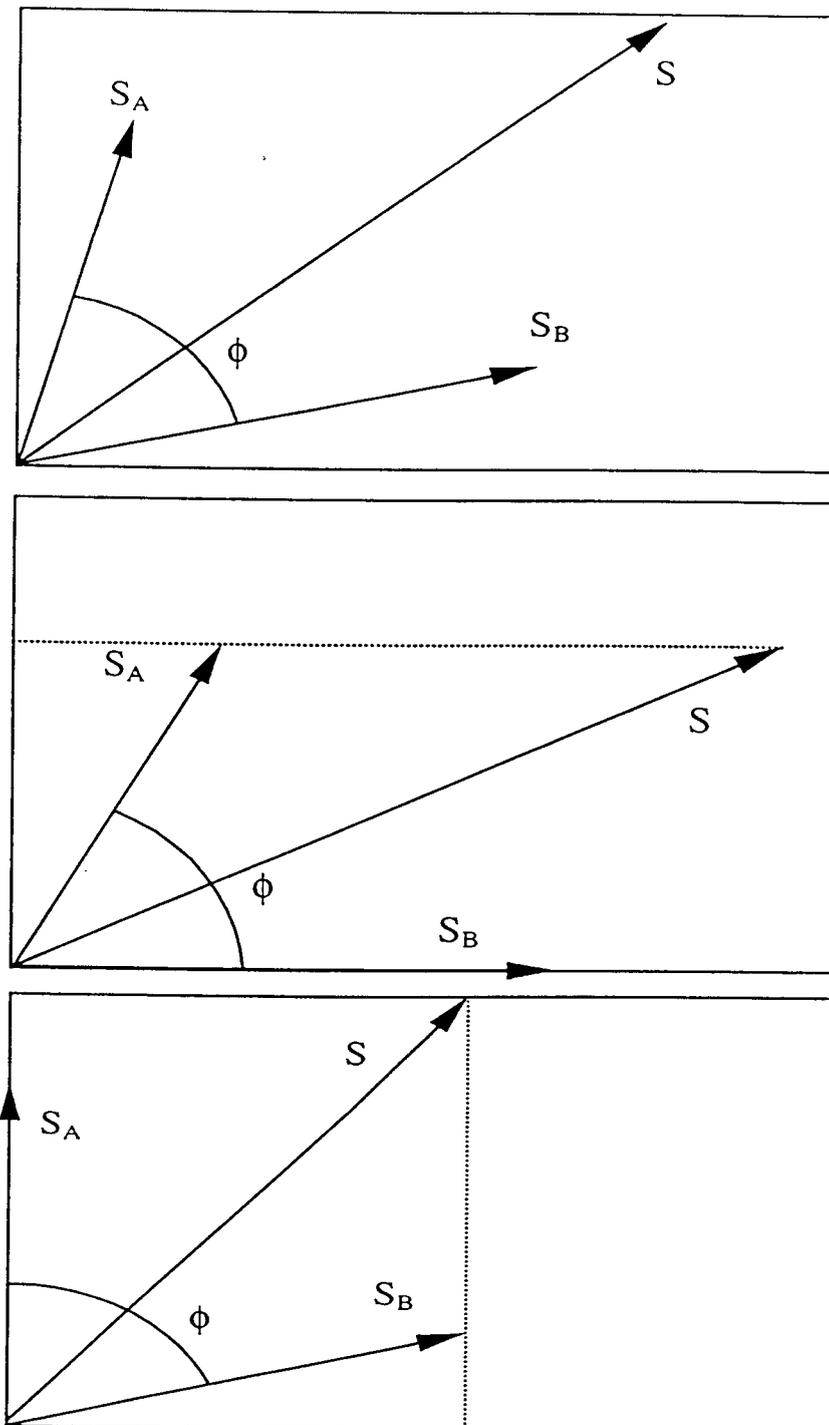


Figura 1.5: Diagrama de fasores dos sinais fotoacústicos das diferentes camadas ou materiais, A e B.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo estão apresentados os dispositivos experimentais conjuntamente com os fundamentos das técnicas empregadas para se caracterizar espectroscopicamente e termicamente os materiais sob estudo. Primeiramente uma breve descrição sobre os tecidos dentários e suas características básicas é apresentada na seção 2.1. Em seguida, na seção 2.2, está exposto o arranjo experimental usado para o registro dos espectros pela técnica fotoacústica. Na seção 2.3, o método para se efetuar a separação dos espectros na fase também é descrito. As técnicas para a determinação da difusividade térmica estão descritas na seção 2.4. O preparo das amostras de dentina e esmalte está descrito na seção 2.5, tanto para as amostras usadas para a caracterização espectroscópica quanto para as amostras usadas na determinação da difusividade térmica.

2.1 O dente

Para questões de nomenclatura divide-se, de modo simplificado, a cavidade bucal em dois espaços: o espaço ântero-externo é delimitado pela face interna dos lábios, bochechas e dentes. E o espaço póstero-interno é circunscrito pelos dentes, o palato, acima e pelo soalho da boca inferiormente, no interior do qual está a língua. O espaço ântero-externo denomina-se vestibulo da boca e o póstero-interno cavidade da boca. Desse modo, as faces dos dentes voltadas para o vestibulo da boca são chamadas de faces vestibulares e as faces voltadas para a cavidade da boca, faces linguais. Às faces correspondentes aos dentes vizinhos dá-se o nome de faces de contato. Elas têm ainda outra denominação: face mesial, a face que aponta para a linha mediana do arco dental e face distal, a face que aponta para o lado oposto a mesial. A face superior do dente (coroa) é a margem incisal, de incisivos e caninos e face oclusal, de pré-molares e

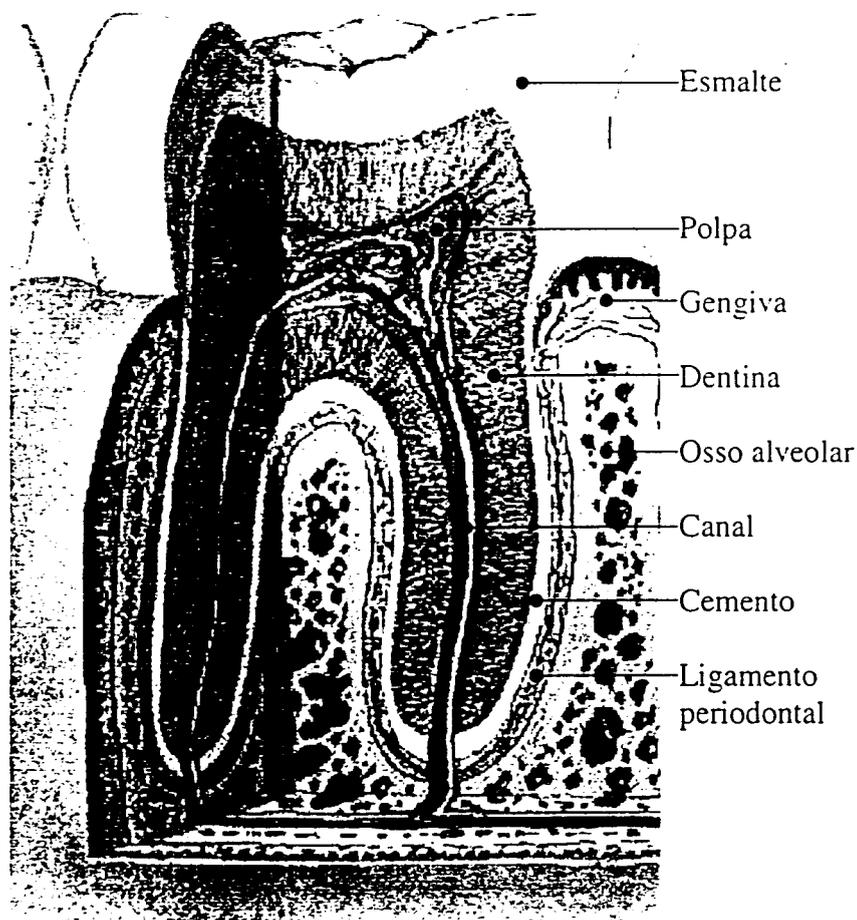


Figura 2.1: Visualização em corte da estrutura dentária de um dente humano.

molares. A raiz termina de forma afinada, constituindo o ápice, onde se observa um ou mais forames, por onde passam vasos e nervos.

Um dente hígido representado na Figura 2.1, é formado pela camada mais interna, a polpa (nervos e vasos), que é envolvida pela dentina, que por sua vez é recoberta pelo esmalte na região da coroa e pelo cimento na região da raiz. O dente é ainda envolvido pelo tecido gengival e pelo osso alveolar.

2.1.1 Esmalte

O esmalte é um tecido biológico mineralizado, que reveste a coroa do dente, e o que apresenta maior dureza no corpo. Sua função é servir de capa protetora para o dente, habilitando-o desta forma ao trabalho mastigatório. A composição química do esmalte dentário mostra um tecido rico em minerais (96%) principalmente Cálcio e Fósforo; um mínimo de matéria orgânica (1,7%) e água (2,3%)[52]. A elevada dureza

apresentada pelo esmalte o torna frágil, friável, quando isolado da dentina, dificultando muito a produção de amostras finas ou formadas unicamente deste tecido. A dificuldade é aumentada pela sua pouca espessura.

O esmalte dentário é composto por unidades individuais chamadas prismas, que são revestidos em sua periferia por uma concentração de matéria orgânica. Os prismas não estão em contato entre si, mas são mantidos separados pela substância interprismática que parece ser mais mineralizada que a camada orgânica presente na periferia do prisma. Os elementos minerais constituintes do esmalte, encontram-se principalmente no estado de cristais de hidroxiapatita. Os cristais de hidroxiapatita são constituídos por unidades fundamentais cuja fórmula química é $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [53, 52].

2.1.2 Dentina

A dentina é o tecido mineralizado de maior volume no dente. A dentina circunscreve a cavidade ocupada pela polpa do dente e é envolvida na coroa pelo esmalte e na raiz pelo cimento. É um tecido calcificado, similar ao osso, mais duro que este devido ao alto índice de sais de cálcio (35,3%). É composta por 70% de minerais, 17% de matéria orgânica e 13% de água[52].

A dentina é formada por uma matriz colágena calcificada, secretada pelos odontoblastos. As fibras colágenas são os principais constituintes protéicos dos tecidos conjuntivos. Conferem ao tecido sua consistência e resistência à tração. Na dentina, a matriz que sofre mineralização é composta de fibrilas colágenas e muco polissacarídeos que têm uma tendência a atrair minerais. Esta matriz é atravessada por finos tubos (túbulos dentinários) que se estendem desde a superfície da polpa até a superfície interna do esmalte. Estes túbulos variam de diâmetro, possuindo diâmetro menor na extremidade em contato com o esmalte e aumentando na extremidade em contato com a polpa. Quanto aos constituintes inorgânicos, a dentina é formada principalmente por hidroxiapatita e pequenas quantidades de fosfatos, carbonatos e sulfatos.

2.2 Espectrômetro Fotoacústico

Os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos junto ao Grupo de Fototermia e Ressonância Magnética do Departamento de Eletrônica Quântica da

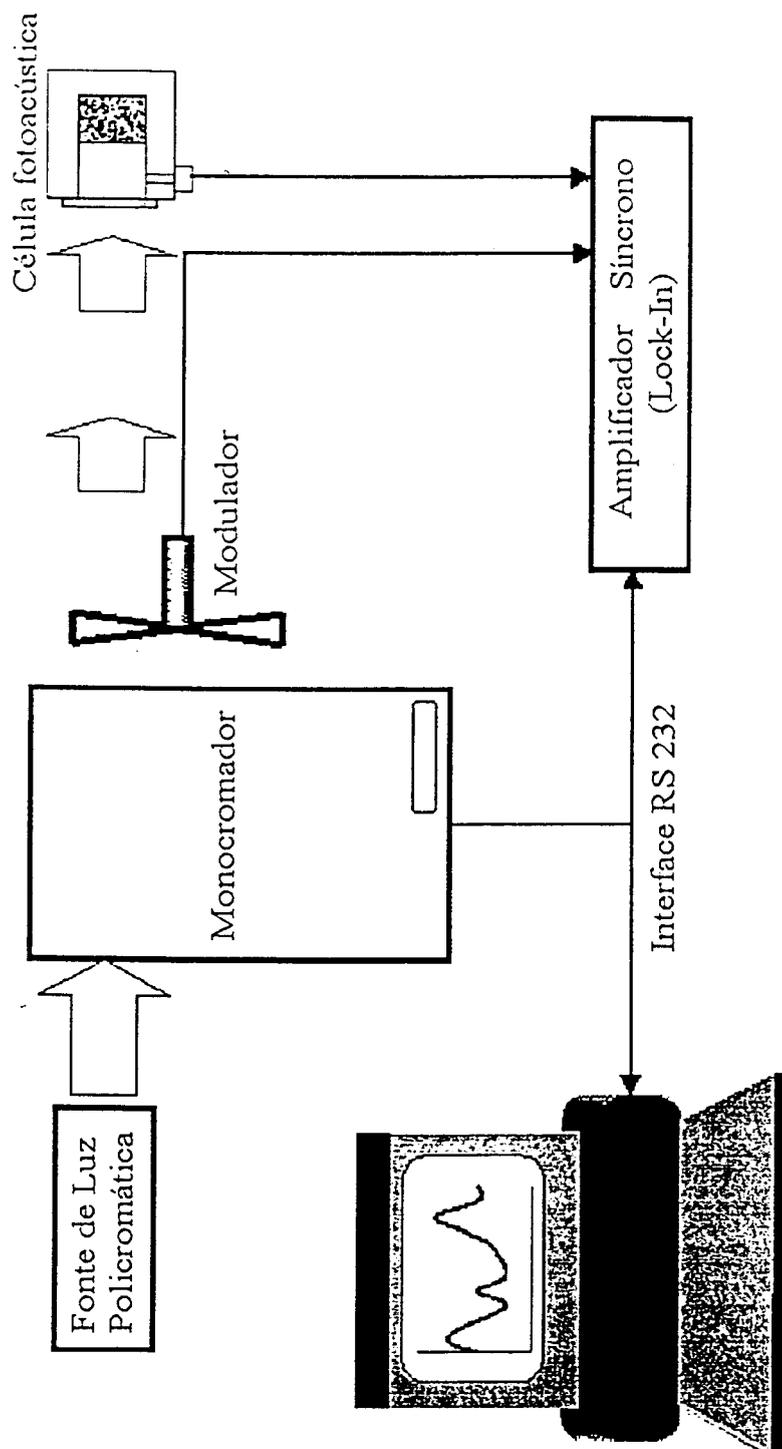


Figura 2.2: Diagrama em blocos de um espectrômetro fotoacústico típico.

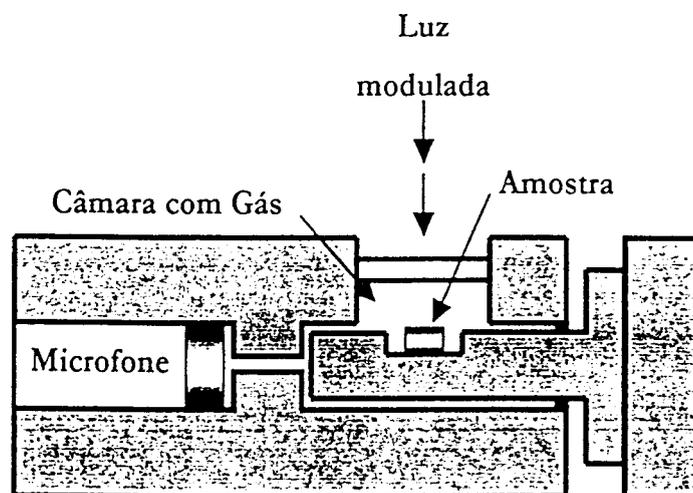


Figura 2.3: Ilustração da célula fotoacústica usada.

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, com um espectrômetro fotoacústico montado em uma mesa óptica, conforme a representação esquemática mostrada na figura 2.2. A fonte de luz utilizada é uma lâmpada de xenônio de alta pressão a arco (*Oriel Corp.*, modelo 6269) de 1000 W de potência, cujo feixe foi periodicamente interrompido por um modulador mecânico (*Princeton Applied Research*, modelo 192). Um monocromador (*Oriel Corp.*, modelo 77250) de 0,25 m de distância focal foi utilizado com uma rede de difração de 300 linhas por milímetro (*Oriel Corp.*, modelo 77300) para a seleção dos comprimentos de onda de interesse para o registro de espectros. A largura das fendas do monocromador foi ajustada em 1,56 mm, a frequência de modulação usada foi 17 Hz e os espectros foram obtidos numa taxa de varredura de 4 nm/s. Para se evitar as componentes de difração de ordem superior foram usados dois filtros, não simultaneamente: um que elimina as componentes abaixo de 830 nm e outro que elimina as componentes abaixo de 1600 nm. Após deixar o filtro, o feixe de luz monocromático foi focalizado, por meio de espelhos esféricos, sobre a amostra que estava colocada na célula fotoacústica (*EDT Research*, modelo OAS 401-10, figura 2.3). Esta célula estava equipada com um microfone (*Brüel & Kjaer*, modelo 4148) que possui uma curva de resposta em função da frequência constante no intervalo de 10 a 1000 Hz. O sinal do microfone foi enviado a um amplificador síncrono de duplo canal (*EG & G*, modelo 5210). O sinal de referência para esse amplificador foi fornecido pelo modulador mecânico citado acima. Um computador IBM-PC foi usado para controlar o monocromador, o amplificador e o modulador, automatizando todo o processo,

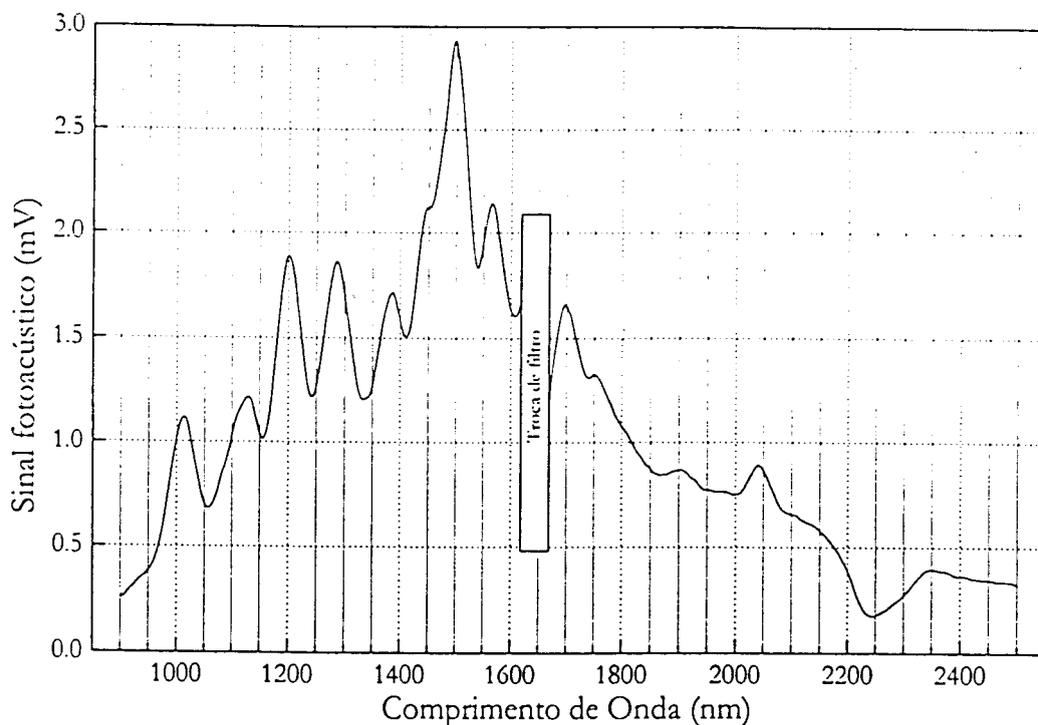


Figura 2.4: Espectro de emissão da lâmpada de xênonio, utilizando o “carbon black” na célula fotoacústica.

inclusive o arquivamento e processamento do sinal enviado pelo amplificador síncrono.

Como o sinal fotoacústico obtido é proporcional ao produto do espectro de emissão da fonte de luz, $I(\nu)$, pela energia dos fótons incidentes, $h\nu$, e este produto não é igual para todos os comprimentos de onda, torna-se necessário normalizar os espectros obtidos, pelo espectro da fonte de luz. Isto é feito registrando-se o espectro de um elemento que absorva toda a radiação da lâmpada no intervalo de comprimentos de onda de interesse e posteriormente o espectro da amostra estudada é dividido pelo espectro deste elemento. O espectro da lâmpada de xenônio registrado utilizando-se o “carbon black” como absorvedor total está representado na figura 2.4 para o intervalo de comprimentos de onda de 900 nm a 2500 nm.

2.3 Separação do Espectro na Fase

Como já descrito na seção 1.3 para amostras compostas por materiais de tempos de difusão diferentes pode-se separar os espectros característicos, de cada um dos materiais, através da análise da fase do sinal fotoacústico. O mesmo princípio pode ser aplicado quando o gás usado para preencher a célula possui algum absorvedor no

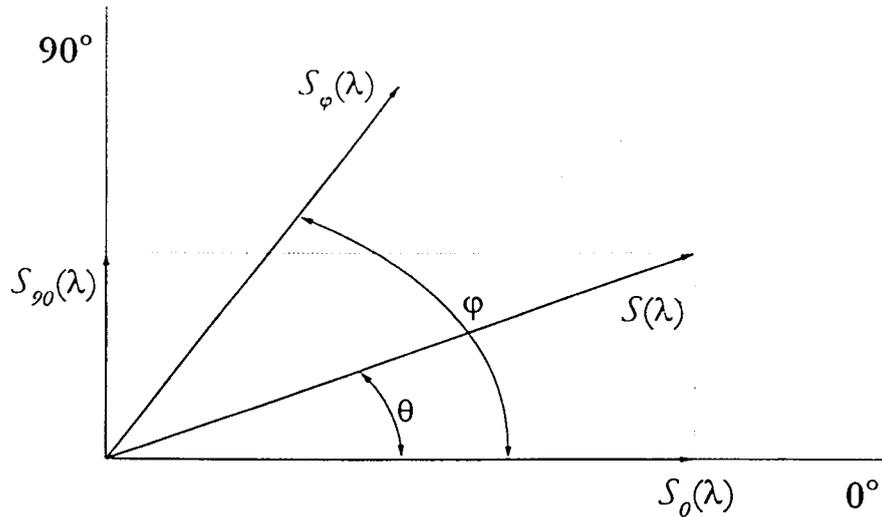


Figura 2.5: Amplitude e fase do sinal fotoacústico resultante da composição dos sinais em fase, 0° , e em quadratura, 90°

intervalo de comprimentos de onda de interesse.

O amplificador síncrono de duplo canal fornece como saídas as componentes $S_0 = S \cos(\vartheta)$, em fase com a referência, e $S_{90} = S \sin(\vartheta)$, defasada de 90° do sinal de referência, assim como a amplitude resultante $S = \sqrt{S_0^2 + S_{90}^2}$ e a diferença de fase $\vartheta = \arctg(S_{90}/S_0)$ entre o sinal de entrada e o sinal de referência. A figura 2.5 ilustra a formação da amplitude, S , resultante das componentes em fase com a referência, S_0 , e em quadratura com a mesma, S_{90} .

Para um ângulo φ específico, a amplitude do sinal fotoacústico será dada pela projeção de S neste ângulo, ou seja,

$$S_\varphi(\lambda) = S(\lambda) \cos(\varphi - \vartheta) = S_0(\lambda) \cos(\varphi) + S_{90}(\lambda) \sin(\varphi), \quad (2.1)$$

conforme a representação da figura 2.5. Desta maneira, variando-se o ângulo de fase φ , pode-se separar o sinal proveniente somente da amostra daquele proveniente do absorvedor presente no gás que preenche a célula. Como o gás que preenche a célula em todos os espectros registrados neste trabalho é o ar, o absorvedor em questão é a molécula de água presente no ar atmosférico.

A figura 2.6 apresenta o espectro registrado com a célula vazia, ou seja, preenchida somente com ar. Pode-se verificar a presença de duas bandas referentes ao vapor de água, uma em 1400 nm pertencente à vibração de estiramento, característica

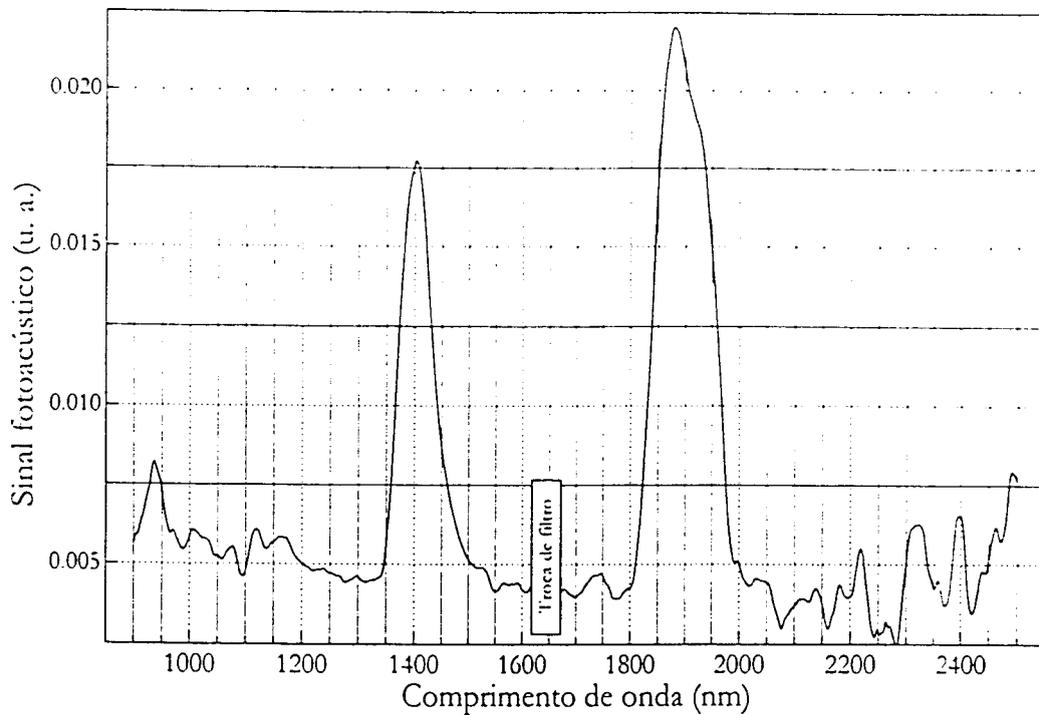


Figura 2.6: Espectro fotoacústico registrado com a célula vazia. As bandas evidenciam a presença de vapor d'água no interior da célula.

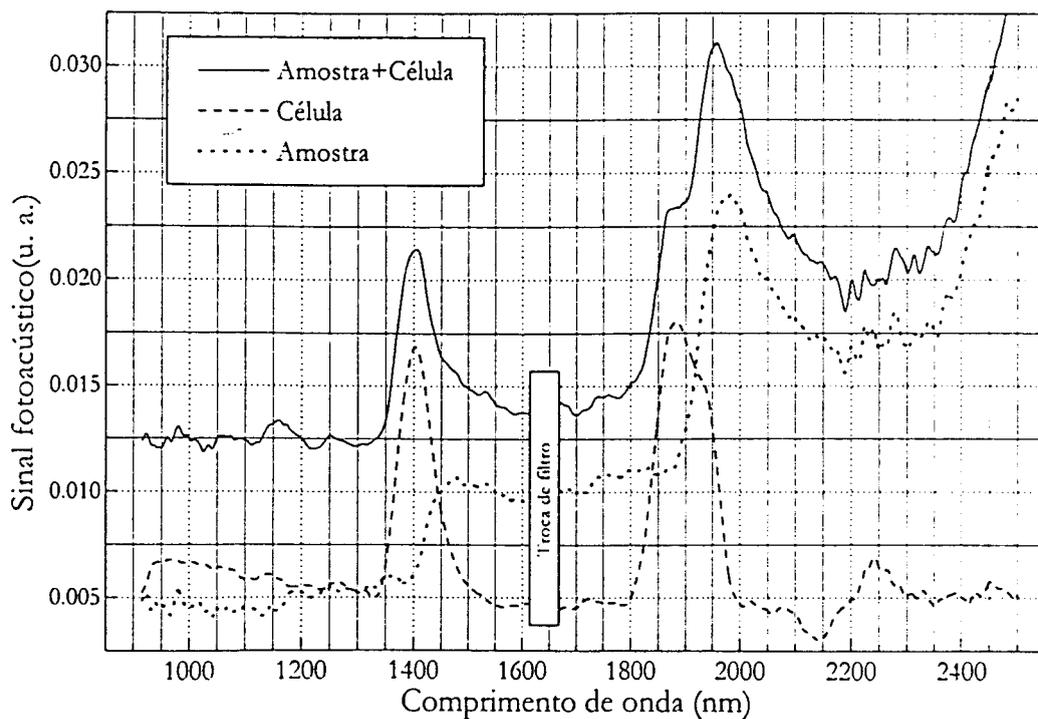


Figura 2.7: Espectro fotoacústico do esmalte bovino com as contribuições da célula, da célula vazia com a presença das bandas de vapor d'água e espectro do esmalte sem as contribuições da célula, retiradas pela técnica da separação na fase.

do primeiro sobretudo do O-H livre e outra banda em 1870 nm com um ombro em 1920 nm pertencente à combinação das vibrações de estiramento e deformação do O-H livre[55, 56, 57]. A projeção do sinal fotoacústico de esmalte bovino em uma fase onde as contribuições da célula foram eliminadas está apresentada na figura 2.7. onde pode-se observar o sinal do esmalte com as contribuições da célula, o sinal da célula vazia e o sinal do esmalte sem as as contribuições da célula.

2.4 Difusividade térmica

Segundo Touloukian[46] os métodos para a determinação da difusividade térmica podem ser divididos em duas categorias principais, dependendo da variação da temperatura com o tempo:(i) métodos transientes e (ii) métodos periódicos. Neste trabalho utilizam-se métodos periódicos baseados no efeito fotoacústico. Como já foi visto no capítulo 1 o efeito fotoacústico é produzido pela conversão da energia luminosa incidente numa amostra, encerrada em uma célula contendo um gás, em energia térmica e esta em som. Este processo depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra, notadamente da difusividade térmica desta.

A determinação da difusividade térmica foi efetuada utilizando-se tanto a técnica da célula fotoacústica aberta quanto a técnica da diferença de fase. Na técnica da célula fotoacústica aberta a amostra é colocada diretamente sobre um microfone de eletreto, de modo a cobrir o orifício do microfone. Na técnica da diferença de fase a célula é construída de forma que a amostra possa ser iluminada tanto de frente para a câmara fotoacústica como por trás. A figura 2.8 apresenta, de forma esquemática, as duas células descritas. Um *laser* de He-Ne (*Uniphase*, modelo 1135), de potência igual a 16 mW foi usado como fonte de luz cujo feixe, de 2 mm de diâmetro, foi periodicamente interrompido por um modulador mecânico (*EG & G*, modelo 650). A amplitude e a fase do sinal fotoacústico foram medidas por um amplificador sintonizável (*EG & G*, modelo 7220).

A técnica da célula fotoacústica aberta foi introduzida por Perondi e Miranda[40]. Um desenho da seção transversal desta célula está apresentado na figura 2.8(a) onde pode ser vista também a amostra, fixada com graxa de vácuo, sobre o orifício do microfone. Nesta técnica o espaço entre o orifício ($\varnothing = 2,5 \text{ mm}$) e o diafragma de eletreto, de aproximadamente 1 mm, funciona como câmara fotoacústica. A amostra

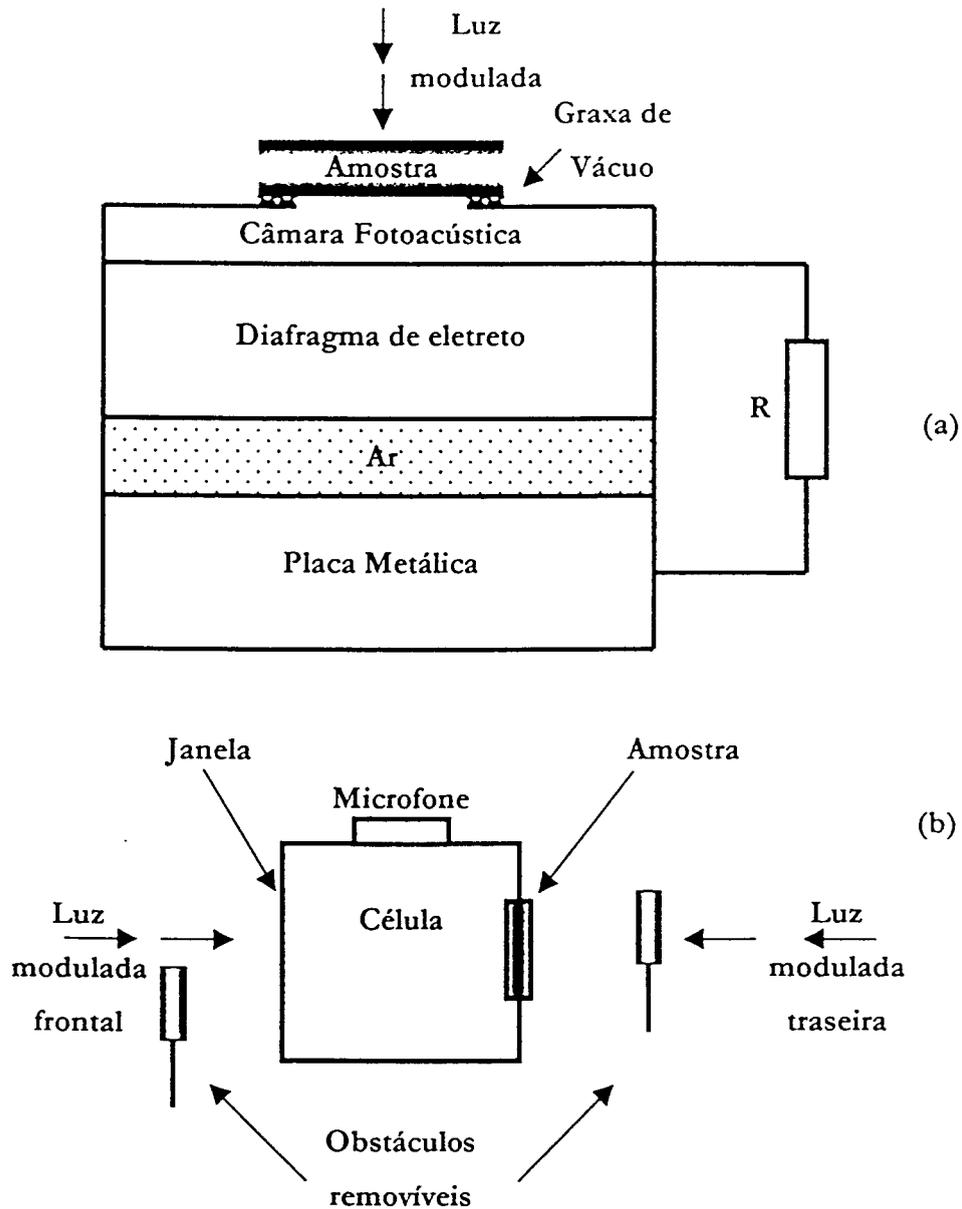


Figura 2.8: Diagrama esquemático das células utilizadas na determinação da difusividade térmica. (a) Célula fotoacústica aberta. (b) Célula usada na técnica da diferença de fase.

somente pode ser iluminada do lado oposto à esta câmara, configurando iluminação traseira. A oscilação da pressão na câmara fotoacústica, causada pela absorção da luz modulada na amostra, provoca a deflexão do diafragma de eletreto, gerando então uma diferença de potencial sobre o resistor R. Esta diferença de potencial passa por um pré-amplificador montado internamente na cápsula do microfone e então pode ser medida em seus terminais. As vantagens na utilização desta técnica são: o reduzido volume da câmara de gás acarretando aumento na relação sinal-ruído, a não necessidade da construção de uma célula e a possibilidade do uso de um microfone sem nenhuma modificação, ou seja, o arrajo experimental é mínimo.

Se o mecanismo principal de geração do sinal fotoacústico for a difusão térmica, a resolução do modelo da difusão para iluminação traseira de uma amostra opaca fornece como solução,

$$\delta P = \frac{C}{f} \frac{1}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \quad (2.2)$$

onde C é uma constante que envolve propriedades da célula, da amostra e da luz que incide na amostra.

Para uma amostra termicamente grossa, $\ell a_s \gg 1$, a eq. 2.2 se reduz a:

$$\delta P = \frac{C}{f} e^{-(\frac{\pi \ell^2 f}{\alpha_s})^{1/2}} e^{j[\omega t - \phi_0 - (\frac{\pi \ell^2 f}{\alpha_s})^{1/2}]} \quad (2.3)$$

A determinação da difusividade térmica pode ser conseguida pelo ajuste da expressão teórica, da amplitude

$$S = \frac{C}{f} e^{-\left(\frac{\pi \ell^2 f}{\alpha_s}\right)^{1/2}} \quad (2.4)$$

ou da fase

$$\phi = \phi_0 - \left(\frac{\pi \ell^2 f}{\alpha_s}\right)^{1/2} \quad (2.5)$$

do sinal fotoacústico por iluminação traseira, aos pontos experimentais tomados em função da frequência de modulação.

Para uma amostra termicamente fina, $\ell a_s \ll 1$, a eq. 2.2 pode ser escrita como:

$$\delta P = \frac{C}{f^{3/2}} e^{j(\omega t - \phi'_0)}, \quad (2.6)$$

ou seja, a amplitude do sinal fotoacústico decresce, segundo $f^{3/2}$, com o aumento da frequência de modulação.

Se entretanto a flexão termoelástica for o mecanismo preponderante na formação do sinal fotoacústico, este sinal será dado pela resolução da eq. 1.16 que para iluminação traseira da amostra fornece:

$$\delta P = D \left[\frac{\cosh(\sigma_s \ell) - (\sigma_s \ell / 2) \sinh(\sigma_s \ell) - 1}{\sigma_s \ell \sinh(\sigma_s \ell)} \right] e^{j\omega t}, \quad (2.7)$$

onde D é uma constante que contém propriedades da célula, da amostra e da luz incidente na amostra.

Para o caso da amostra, que apresentar um comportamento de flexão termoelástica, ser termicamente grossa, $\ell a_s \gg 1$, a amplitude do sinal fotoacústico é proporcional à f^{-1} e sua fase comporta-se como

$$\phi = \phi_0 + \arctg \left[\frac{1}{\left(\frac{\pi \ell^2 f}{\alpha_s} \right)^{1/2}} \right] \quad (2.8)$$

O método da diferença de fase foi proposto por Pessoa *et al*[41] como uma alternativa ao método de Yasa e Amer[44], onde se chega ao valor da difusividade térmica por meio da razão entre os sinais por iluminação frontal e por iluminação traseira. O método, cuja célula que permite a iluminação por ambos os lados da amostra está mostrada na figura 2.8(b), consiste em se medir a fase do sinal fotoacústico por iluminação dianteira e por iluminação traseira, e efetuar a diferença entre a fase da frente e a fase de trás $\phi_F - \phi_T$ para uma única freqüência de modulação.

A expressão teórica para a diferença de fase é obtida da solução para equação de difusão, para uma amostra opticamente opaca, por iluminação traseira (eq. 2.2) e por iluminação dianteira

$$\delta P = \frac{C \cosh(\ell_s \sigma_s)}{f \sinh(\ell_s \sigma_s)}. \quad (2.9)$$

Assim, a diferença da fase do sinal por iluminação dianteira daquele da fase por iluminação traseira será dada pela equação

$$\Delta \phi = \arctg[\tgh(\ell a_s) \tgh(\ell a_s)] \quad (2.10)$$

e, pela relação

$$a_s = \left(\frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2},$$

pode-se encontrar a difusividade térmica do material para uma única freqüência de modulação. O fato da equação 2.10 não depender explicitamente da potência absorvida

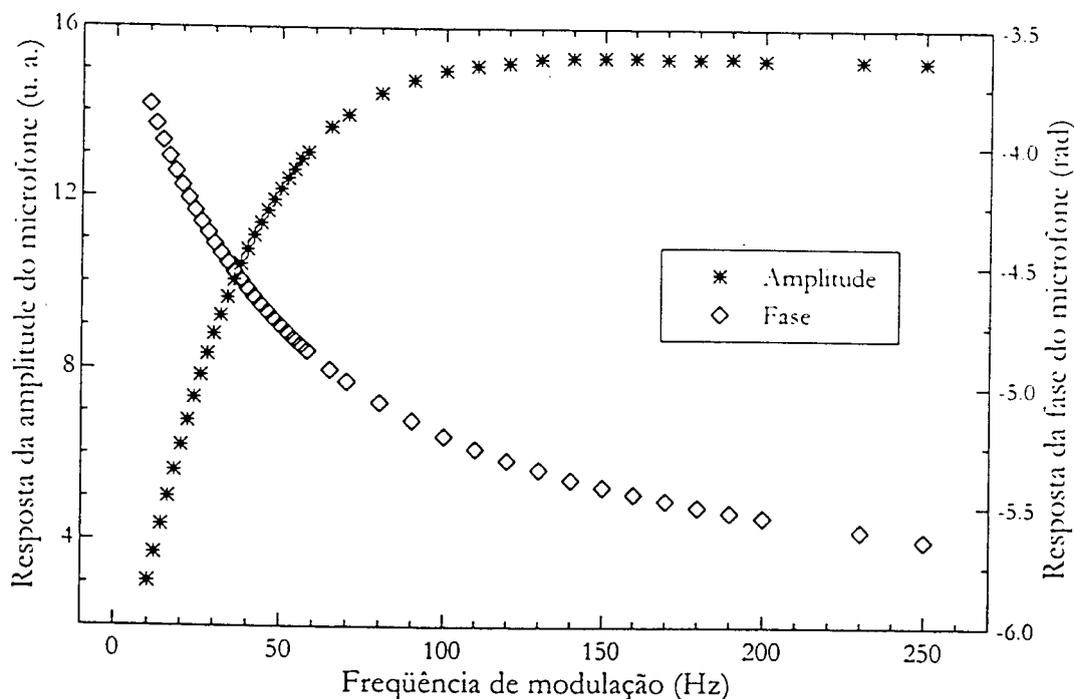


Figura 2.9: Curva de resposta do microfone utilizada para a correção dos dados adquiridos para baixas frequências.

ou das condições das superfícies torna-a mais precisa que a técnica de Yasa e Amer, que usa a relação entre a amplitude da frente e a de trás para a determinação da difusividade térmica.

As técnicas anteriormente descritas são aplicáveis para amostras opticamente opacas. Porém, a dentina não é opticamente opaca para o comprimento de onda da luz usada, um laser de He-Ne operando em $632,8 \text{ nm}$. Para garantir a opacidade das amostras foi usada uma folha de alumínio de $15 \mu\text{m}$ de espessura e sua fixação na fatia de dentina foi conseguida aplicando-se uma fina camada de pasta térmica.

As medidas da amplitude e da fase do sinal fotoacústico foram tomadas para o intervalo de frequências de modulação de 10 a 250 Hz . Para o caso em que o valor da difusividade foi calculado utilizando-se a amplitude e a fase do sinal é necessário que se encontre a função de resposta do microfone, principalmente, para a região de baixas frequências, uma vez que para estas frequências o microfone não apresenta uma resposta constante em função da frequência. A resposta do microfone em função da frequência de modulação foi encontrada utilizando-se uma amostra opticamente opaca e termicamente fina, caso em que o modelo da difusão prevê um comportamento de-

pendente da frequência de modulação, segundo a relação:

$$S(f) = \frac{A}{f^{3/2}} \exp[-j3\pi/4]. \quad (2.11)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade que envolve parâmetros da célula, da luz e da amostra. A fase do sinal fotoacústico para o caso em questão não varia com a frequência de modulação e é igual $-3\pi/4$. Então, a amplitude medida no microfone, S_M , deve ser corrigida por uma função multiplicativa

$$S_M(f) = R(f) \frac{A}{f^{3/2}}. \quad (2.12)$$

Assim, a amplitude corrigida será dada por

$$S_c(f) = \frac{S_M}{R(f)}. \quad (2.13)$$

Onde $R(f)$ é a função de resposta do microfone, para a amplitude, que está apresentada na figura 2.9. Para a correção da fase medida basta subtrair desta os valores da fase avaliada com o material de referência, a amostra termicamente fina e ópticamente opaca.

$$\phi_c(f) = \phi_M(f) - \left(\phi_r(f) + \frac{3\pi}{4} \right) \quad (2.14)$$

Na figura 2.9 também está apresentada a curva de resposta da fase do microfone, em função da frequência de modulação. A resposta do microfone foi levantada utilizando-se uma fatia de silício com a espessura de $275 \mu m$. O silício tem difusividade térmica igual a $0,88 \text{ cm}^2/\text{s}$ [46] que garante um comprimento de difusão térmica ($1670 - 335 \mu m$) maior que a espessura da amostra para o intervalo de frequências usado. As amplitudes e fases usadas para o cálculo da difusividade térmica, no capítulo 3, foram corrigidas com relação à resposta do microfone, tanto para a amplitude quanto para a fase.

2.5 Preparo das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas a partir de incisivos bovinos, que estavam previamente armazenados em soro fisiológico, por um período de 1 mês à temperatura ambiente. A partir destes incisivos confeccionou-se, por corte em serra diamantada, blocos de aproximadamente $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Estes blocos foram cortados de forma a apresentar em um dos lados o esmalte da face vestibular ($\sim 1,2 \text{ mm}$ de espessura) e no outro lado a dentina ($1 - 1,5 \text{ mm}$ de espessura).

Desse modo, ambas as faces foram analisadas por espectroscopia fotoacústica. Alguns blocos foram mantidos na solução hidratante, enquanto outros foram usados sem essa preocupação. Também a partir desses incisivos foram cortadas, paralelas à face incisal, fatias de aproximadamente 0,5 mm de espessura. Destas fatias, foi separado o esmalte da dentina e ambos os tecidos, separados, foram moídos em superfície de ágata para o registro de espectros fotoacústicos de dentina e esmalte em pó. Algumas fatias foram reservadas e usadas desta forma para a obtenção dos espectros.

Alguns blocos produzidos segundo a seqüência descrita no parágrafo anterior foram submetidos à irradiação com *laser*, nas faces de esmalte e dentina, nas seguintes condições de densidade de energia:

- Amostras irradiadas com Er:YAG; 2,94 μm (OPUS 20 ESC Medical System (OPUSDent) - Laboratório Experimental de Lasers em Odontologia - FOU SP).
Esmalte: 65 $\text{J}/\text{cm}^2 - 10 \text{ Hz}$; Dentina: 40 $\text{J}/\text{cm}^2 - 10 \text{ Hz}$.
- Amostras irradiadas com Ho:YLF; 2,065 μm (Protótipo - Centro de Lasers e Aplicações - IPEN).
Esmalte: 40 $\text{J}/\text{cm}^2 - 0,5 \text{ Hz}$; Dentina: 40 $\text{J}/\text{cm}^2 - 0,5 \text{ Hz}$.
- Amostras irradiadas com Nd:YAG; 1,064 μm (Pulse Master 1000 - American Dental Technologies - Laboratório Experimental de Lasers em Odontologia - FOU SP).
Esmalte: 50 $\text{J}/\text{cm}^2 - 15 \text{ Hz}$; Dentina: 50 $\text{J}/\text{cm}^2 - 15 \text{ Hz}$.
- Amostras irradiadas com CO₂; 10,6 μm (OPUS 20 ESC Medical System (OPUSDent) - Laboratório Experimental de Lasers em Odontologia - FOU SP).
Esmalte: 15 $\text{J}/\text{cm}^2 - 7 \text{ Hz}$; Dentina: 8 $\text{J}/\text{cm}^2 - 7 \text{ Hz}$.

A irradiação foi feita varrendo-se a área da amostra, uma vez (duas vezes no caso do Ho:YLF). Os parâmetros de irradiação foram escolhidos pouco acima do limiar de modificação física, mas ainda valores possíveis de serem utilizados na prática clínica. Entretanto o objetivo primeiro foi o de se efetuar qualquer alteração superficial e submeter esse tecido alterado à análise por espectroscopia fotoacústica. Independente de, nesse tecido, ter ocorrido ablação ou fusão seguida de resolidificação. Outros blocos foram submetidos à aplicação tópica de flúor com verniz fluoretado (*A. Nattermann & Cie. GmbH, 2,26%*).

Para a avaliação do parâmetro difusividade térmica, as amostras foram produzidas a partir de cortes em fatias de dentina radicular perpendiculares e paralelos à direção dos túbulos dentinários. Essas fatias foram então desgastadas com lixas de granulometria 400 e 600 para se atingir espessuras que garantissem uma boa relação sinal/ruído. As amostras foram mantidas em soro fisiológico até o momento do uso.

CAPÍTULO 3

Difusividade Térmica da Dentina Bovina

Para a realização de cálculos de transferência de calor através de um material é necessário que se conheça as propriedades térmicas deste material. Em problemas não estacionários de condução de calor, a propriedade de maior interesse é a difusividade térmica, que representa a taxa de difusão do calor através de um material. O presente capítulo trata da determinação desta propriedade, para a dentina bovina, por meio do efeito fotoacústico. Como não foi encontrado na literatura o valor para a difusividade térmica da dentina bovina, foi usado como referência o valor da dentina humana e descartados valores muito superiores ou muito inferiores a este. Na seção 3.1 estão apresentados os resultados conseguidos com a aplicação da técnica da diferença de fase. Na seção 3.2 a difusividade térmica foi determinada pela aplicação da técnica da célula fotoacústica aberta. Os valores determinados neste trabalho estão apresentados na tabela 3.1, no final deste capítulo. Este capítulo termina com as considerações sobre os problemas encontrados na determinação da difusividade térmica para a dentina bovina.

3.1 Método da diferença de fase

Como já descrito na seção 2.4 a amostra de dentina na forma de fatia, cortada perpendicularmente à direção dos túbulos dentinários, foi fixada com graxa de vácuo em um dos lados da célula. Então foram registradas a fase do sinal por iluminação dianteira, com o feixe de luz passando pela câmara com gás, e a fase por iluminação traseira. O valor da difusividade térmica desta amostra foi determinado

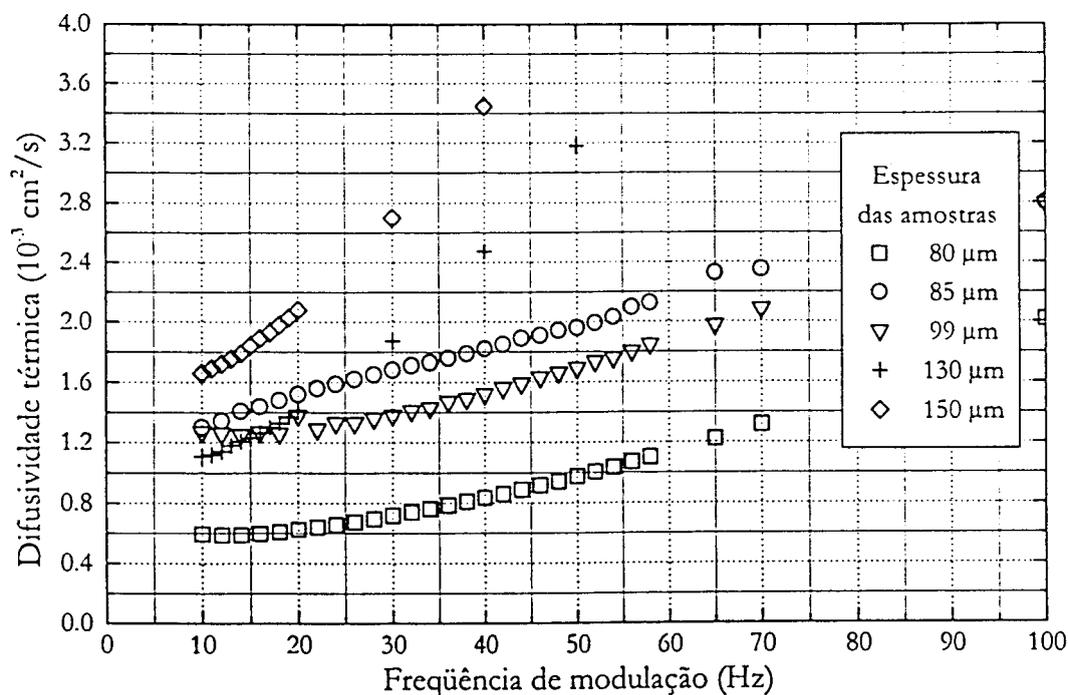


Figura 3.1: Difusividade térmica de dentina bovina determinada pela técnica da diferença de fase.

utilizando um algoritmo numérico. Entretanto, nenhuma das tentativas feitas para se determinar a difusividade por esta técnica obteve sucesso. Ocorre que a difusividade varia com a frequência de modulação e também com a espessura da amostra, como pode ser observado nos gráficos da figura 3.1.

Este comportamento não esperado pode ser explicado se a amostra for considerada um meio fractal, onde a difusão de calor apresenta um comportamento anômalo. Ainda, a variação da difusividade térmica com a frequência de modulação pode ter sido provocada pelo excesso de focalização em um dos lados da amostra. Fazendo com que a amostra apresentasse mecanismos de formação do sinal fotoacústico distintos em ambos os lados.

3.2 Célula fotoacústica aberta

Em virtude da não determinação da difusividade térmica da dentina pela técnica da diferença de fase, novas medidas foram realizadas fazendo-se uso da célula fotoacústica aberta (sec. 2.4). Com esta técnica fez-se o registro da amplitude e fase do sinal fotoacústico para iluminação traseira na faixa de frequências de modulação

de 10 a 250 Hz . A garantia de absorção superficial foi conseguida com a fixação, utilizando-se uma fina camada de pasta térmica, de uma folha de alumínio no lado de incidência do feixe de luz. A amplitude do sinal fotoacústico para a faixa de freqüências utilizada está representada nas figuras 3.2 e 3.3. Nestas figuras pode-se notar que para freqüências baixas, até aproximadamente 30 Hz , a amplitude tem um comportamento do tipo $\exp(-a\sqrt{f})$. Esse comportamento é característico da contribuição da difusão térmica, para uma amostra termicamente grossa, na formação do sinal fotoacústico. No entanto, para freqüências superiores a 80 Hz , onde a contribuição da difusão térmica é amortecida pelo seu caráter exponencial decrescente, a amplitude do sinal fotoacústico decresce com f^{-1} para o aumento da freqüência, sugerindo uma contribuição da flexão termoelástica na formação do sinal fotoacústico.

Tendo-se em conta somente a contribuição dada pela difusão térmica à formação do sinal fotoacústico, a difusividade térmica foi determinada por meio do ajuste da expressão teórica para a amplitude, (eq. 2.4), aos dados obtidos para baixas freqüências de modulação, conforme pode ser observado na figura 3.4 para 4 amostras obtidas de cortes paralelos à direção dos túbulos.

Os valores obtidos para o parâmetro difusividade térmica para a dentina bovina, usando o ajuste para a amplitude, (eq. 2.4), foram:

Ajuste da Amplitude

cortes paralelos aos túbulos $\alpha = 2,0 (\pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

cortes perpendiculares aos túbulos $\alpha = 2,0 (\pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

Os valores da difusividade térmica relacionados acima são provenientes da média de 8 amostras analisadas para o caso dos cortes paralelos e 6 amostras para os cortes perpendiculares.

O ajuste dos dados experimentais referentes à fase, pela expressão teórica (eq. 2.5), fornece valores para a difusividade térmica que são muito divergentes e desta forma não foram considerados.

Como pode ser verificado na figura 3.3, para altas freqüências de modulação a amplitude do sinal fotoacústico apresenta um comportamento sugerindo que a flexão termoelástica seja o principal mecanismo de formação do sinal fotoacústico. A partir disto, algumas tentativas de se determinar a difusividade térmica da dentina

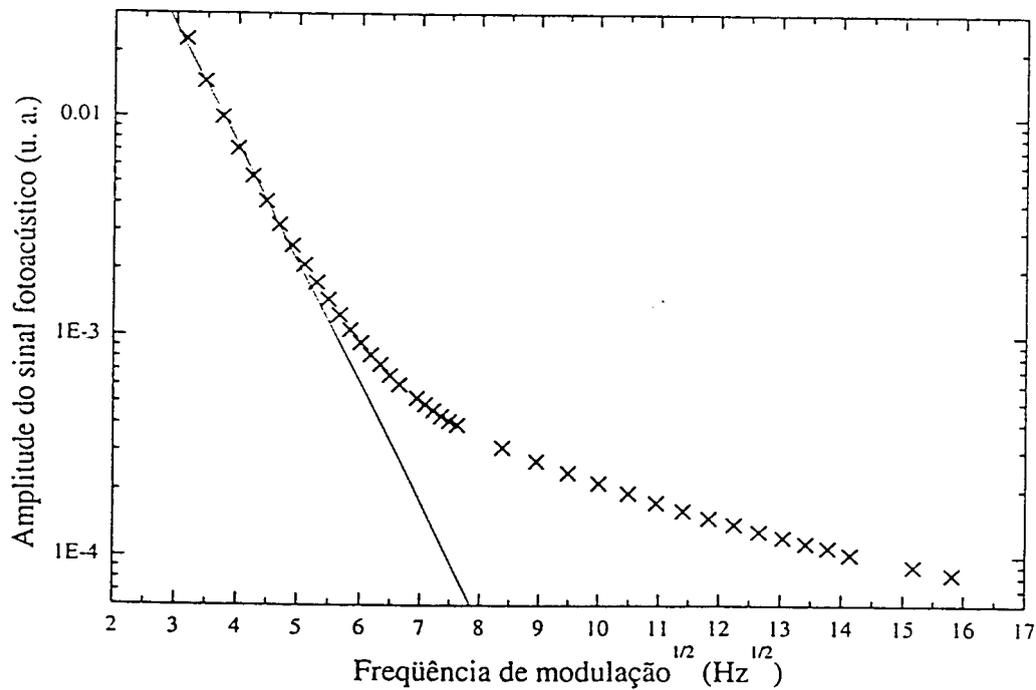


Figura 3.2: Amplitude do sinal fotoacústico de uma amostra de dentina em função da raiz quadrada da frequência de modulação. A linha contínua evidencia o comportamento exponencial da amplitude para baixas frequências, característico da formação do sinal fotoacústico pelo mecanismo da difusão térmica.

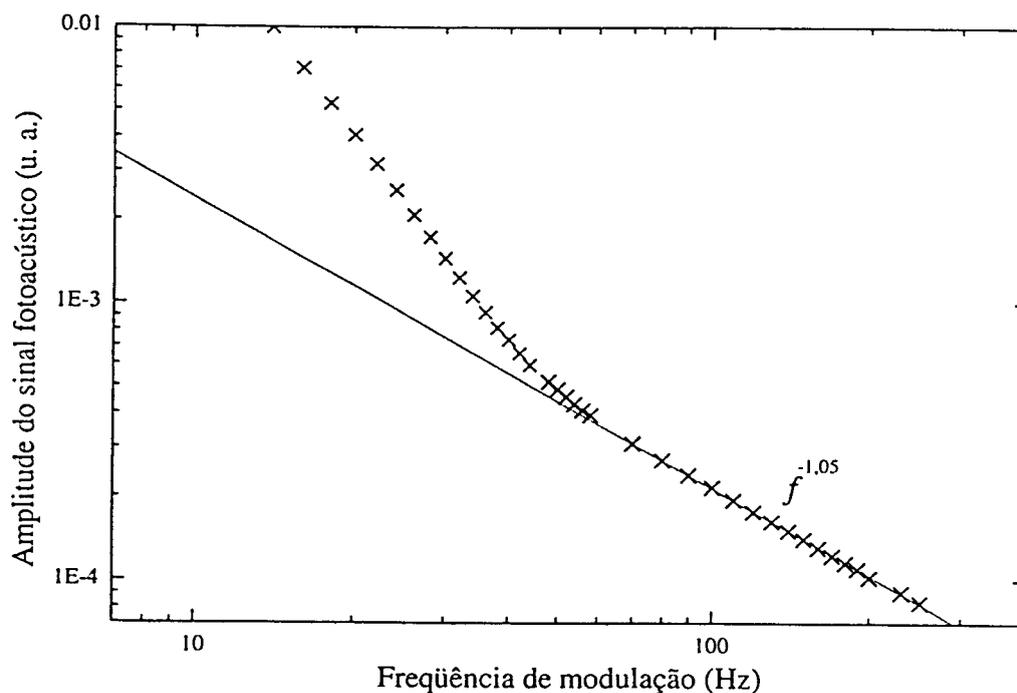


Figura 3.3: Amplitude do sinal fotoacústico de uma amostra de dentina em função da frequência de modulação. A linha contínua sobre o gráfico log-log evidencia o comportamento linear decrescente característico da contribuição da flexão termoelástica na formação do sinal fotoacústico.

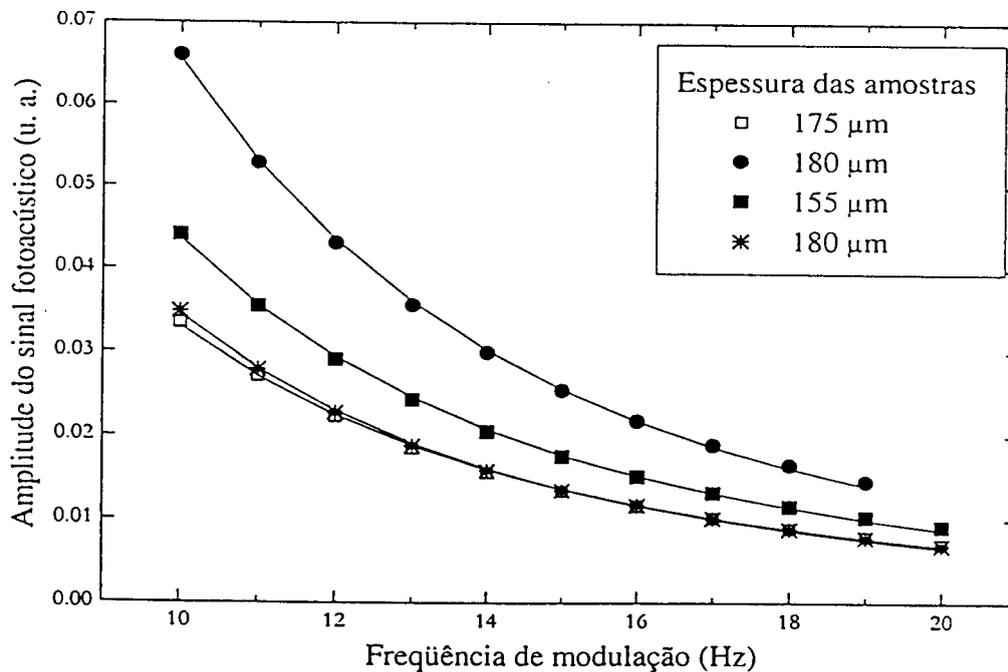


Figura 3.4: Amplitude do sinal fotoacústico de amostras de dentina (cortes paralelos à direção dos túbulos) em função da frequência de modulação. A linha contínua representa o ajuste da expressão teórica para a amplitude aos pontos experimentais. Do ajuste desta curva obtém-se a difusividade térmica.

foram feitas por meio do ajuste da equação 2.8 aos dados experimentais nesta faixa de frequências. A figura 3.5 ilustra estes ajustes para amostras de dentina com cortes paralelo e perpendicular à direção dos túbulos.

Com os dados experimentais referentes à fase para frequências de modulação superiores a 100 Hz fez-se o ajuste da equação 2.8 a estes pontos e obteve-se os seguintes valores para a difusividade térmica da dentina bovina:

Ajuste da Fase Termoelástica

corte paralelo aos túbulos $\alpha = 2,0 (\pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

corte perpendicular aos túbulos $\alpha = 1,9 (\pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

Os valores da difusividade térmica, utilizando a fase termoelástica, apresentados acima são provenientes, cada um deles, de uma única amostra.

A fase termoelástica também apresentou, para várias amostras analisadas, um comportamento anômalo bastante diferente do previsto pela teoria. Em alguns casos o ajuste da equação teórica aos pontos experimentais levava a valores extremamente

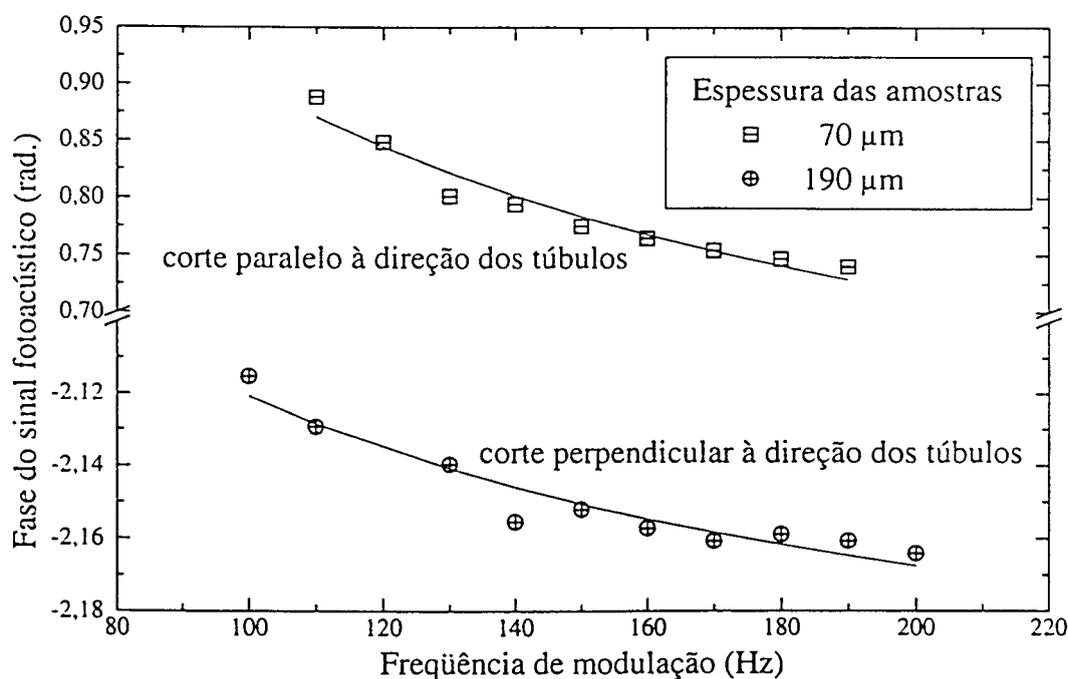


Figura 3.5: Ajuste da fase do sinal fotoacústico de amostras de dentina (cortes paralelo e perpendicular à direção dos túbulos) em função da frequência de modulação. A linha contínua representa o ajuste da equação teórica da fase termoelástica aos pontos experimentais. Deste ajuste obtém-se a difusividade térmica.

discordantes daqueles apresentados quando o ajuste era efetuado pela expressão teórica da amplitude para o mecanismo da difusão térmica, ainda que para a mesma amostra. Diante disto, sugere-se que o mecanismo da flexão termoelástica esteja concorrendo com outro mecanismo de geração do sinal fotoacústico, que também apresenta uma dependência com o inverso da frequência de modulação: a expansão térmica.

A tabela 3.1 apresenta, para comparação, os valores da difusividade térmica da dentina humana em conjunto com os valores determinados neste trabalho. Levando-se em conta o desvio padrão para os valores de difusividade térmica determinados neste trabalho não é possível estabelecer diferenças entre as técnicas nem tampouco entre as direções de corte das amostras. Conclui-se, também, pela inspeção da tabela 3.1 que não há diferença entre os valores da difusividade térmica para a dentina humana e dentina bovina.

Tanto para o método da diferença de fase quanto para a fase do sinal fotoacústico para baixas frequências de modulação e para a fase termoelástica houve problemas para a determinação da difusividade térmica; não sendo possível para as duas primeiras técnicas. Sugere-se que o caráter poroso da amostra e sua natureza

Tabela 3.1: Valores de difusividade térmica para a dentina humana e valores deste parâmetro para a dentina bovina, determinados neste trabalho.

	$\alpha \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	Referência
Brown <i>et al</i>	$\perp 1,87; \parallel 1,83$	[58]
Braden <i>et al</i>	2,6	[59]
Fukase <i>et al</i>	2,581 ($\pm 0,057$)	[60]
Minesaki <i>et al</i>	Amp. 2,54; Fase 2,58	[61]
Minesaki	2,04	[62]
Este trabalho	-	-
Amplitude	$\perp 2,0 (\pm 0,3); \parallel 2,0 (\pm 0,4)$	
Fase termoelástica	$\perp 1,9 (\pm 0,3); \parallel 2,0 (\pm 0,2)$	

biológica e portanto dinâmica, quanto à quantidade de minerais ou água presente em sua composição, sejam a causa das variações entre valores determinados por uma e outra técnica. Ainda, o uso de pasta térmica para a fixação da folha de alumínio na amostra, para torná-la opaca, e da graxa de vácuo para fixar a amostra sobre a célula também podem ser responsáveis pelos problemas citados. Uma vez que a estrutura da dentina é constituída de túbulos, estes podem facilitar a difusão das moléculas tanto da graxa quanto da pasta térmica, para o interior da amostra, interferindo na determinação da difusividade térmica. Sendo assim, estes problemas merecem ser melhor estudados, em trabalhos futuros, para se determinar a origem e solução dos mesmos e uma melhor forma de aplicar as técnicas empregadas neste trabalho a tecidos biológicos duros.

CAPÍTULO 4

Espectroscopia dos Tecidos Dentários

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os espectros da dentina e do esmalte dentário bovino obtidos pela técnica fotoacústica. Estes espectros foram registrados na região do infravermelho próximo, no intervalo de 1000 *nm* a 2500 *nm*. Os espectros apresentados na seção 4.1 foram adquiridos a partir de amostras sem tratamentos. Na seção 4.2 os espectros são de amostras que foram submetidas à aplicação tópica de flúor. Por fim, na seção 4.3, estão apresentados os espectros de amostras irradiadas com *laser*. O objetivo dos tratamentos efetuados (flúor e laser) é produzir alteração estrutural na superfície do tecido e caracterizar essa alteração através do registro do espectro fotoacústico. As amostras foram tratadas segundo a descrição apresentada no capítulo 2 e os espectros foram obtidos usando-se a montagem experimental descrita naquele mesmo capítulo.

4.1 Esmalte e dentina

Os espectros apresentados nesta seção foram obtidos a partir de amostras em blocos secos e hidratados, fatias e pós.

O espectro fotoacústico na região do infravermelho próximo, de esmalte bovino, está apresentado na figura 4.1 e a figura 4.2 refere-se ao espectro da dentina bovina. Nestas figuras estão representados os espectros para as amostras em forma de blocos, fatias e pós.

O espectro do esmalte na forma de fatia, linha contínua, foi obtido de uma fatia de 420 μm de espessura, que ocupava um pequeno volume da célula, restando

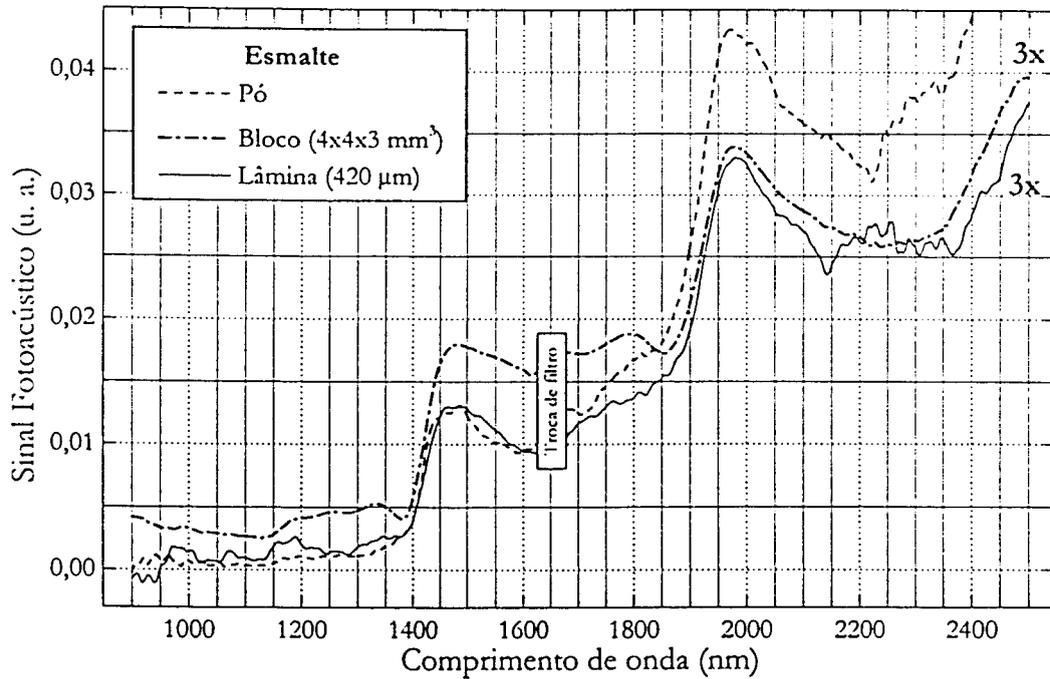


Figura 4.1: Espectro fotoacústico do esmalte bovino na forma de bloco, fatia e pó mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

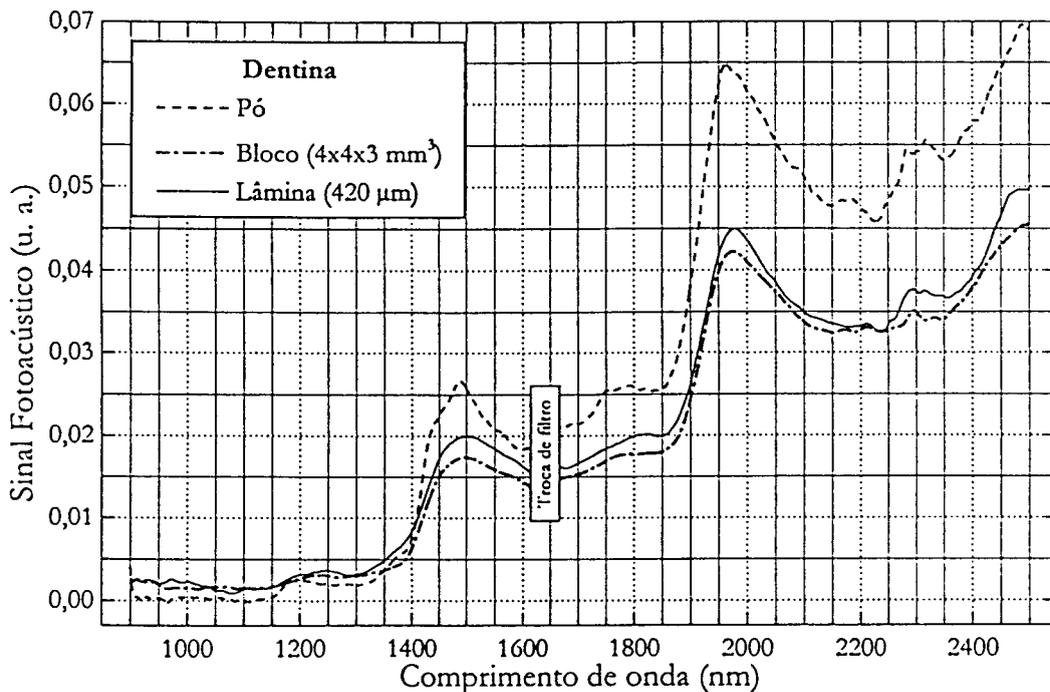


Figura 4.2: Espectro fotoacústico da dentina bovina na forma de bloco, fatia e pó mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

um grande volume preenchido por ar. Isto resultou em um espectro com componentes representantes da célula (vapor de água) muito intensos e quando separados do espectro da fatia de esmalte deixaram este último com muito ruído. Após a aplicação de um filtro matemático, pôde-se identificar bandas de O-H ligado em torno de 1500 *nm* e 1970 *nm* e um ombro em torno de 1800 *nm*, pertencente ao O-H livre[56]. As bandas de O-H ligado são provenientes de vibrações cujas moléculas O-H estão ligadas a água, que através de uma rede de pontes de hidrogênio torna a banda alargada e diminui a frequência de vibração da molécula. O mesmo comportamento ocorre quando o O-H está ligado a outro íon, que neste caso pode ser a hidroxiapatita ou outro metal. Já as bandas de O-H livre normalmente ocorrem na superfície da água ou de outro material e são provenientes de moléculas fracamente ligadas ou com poucas pontes de hidrogênio como no caso do vapor de água. A ondulação que ocorre em torno de 2300 *nm* é devida a diminuição na resposta espectral da lâmpada (ver fig. 2.4) associada a baixa absorção apresentada pelas amostras nesta região.

Analisando a figura 4.1, nota-se que o espectro do esmalte na forma de pó, linha tracejada, é bastante intenso. Esta elevada intensidade pode ser entendida como proveniente da expansão/contração que o gás intersticial, presente entre as partículas do pó, sofre da absorção do feixe de luz modulada. Por conta desta intensidade e por estar em forma de pó, e deste modo ocupar um volume maior da célula, torna-se mais fácil a separação do espectro do pó de esmalte das contribuições da célula. Podem ser identificadas, neste espectro, bandas do O-H ligado, em 1500 *nm* e 1970 *nm* e do O-H livre em 1800 *nm*. Ainda pode ser visto um ombro largo centrado em torno de 2150 *nm*. Nesta região, existem bandas associadas a combinações de vibrações de =C-H com C=C (2140 *nm*), amida I com amida III (2150 *nm* a 2180 *nm*) e CH₂ com C= (2190 *nm*)[56].

O espectro do esmalte em bloco, linha traço-ponto, tem intensidade menor que o espectro desta amostra em pó, mas como o bloco ocupa a maior parte do volume da célula, o mesmo carrega menos informações sobre a célula e quando separado na fase ainda apresenta boa intensidade sem excesso de ruído. Podem ser indentificadas no espectro do esmalte em bloco, apresentado na figura 4.1, as bandas do O-H ligado, 1500 *nm* e 1970 *nm*. Também aparece neste espectro um ombro centrado em 1800 *nm*, O-H livre, e outro em 2150 *nm*, combinações das vibrações já citadas acima.

Os espectros para a dentina estão apresentados na figura 4.2, obtidos de

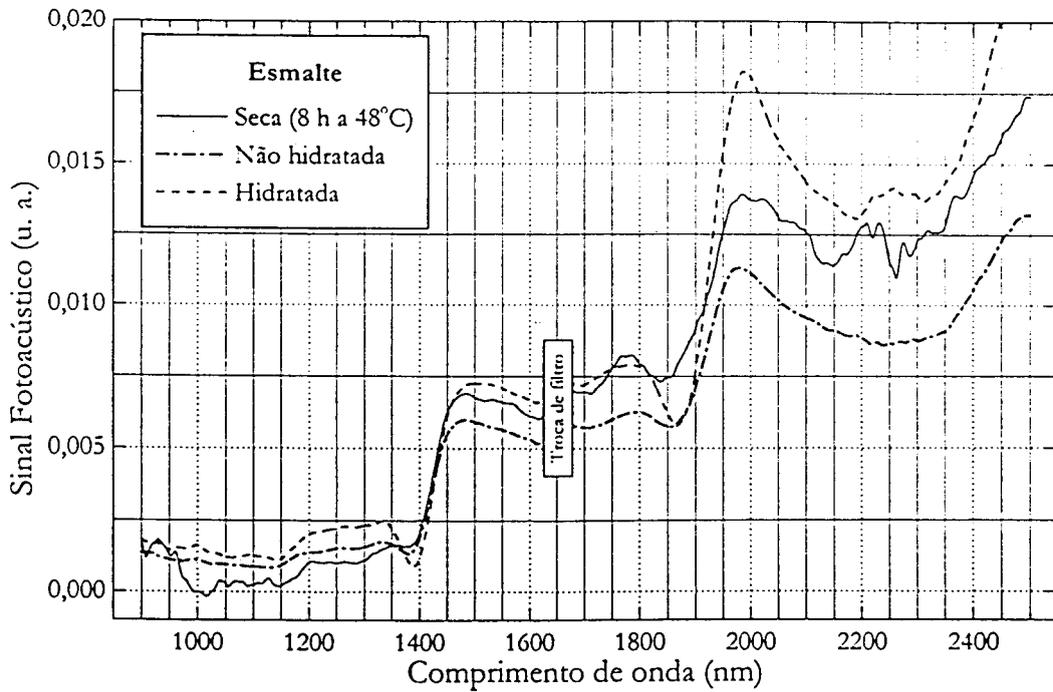


Figura 4.3: Espectro fotoacústico do esmalte bovino hidratado, sem hidratação e seco mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm).

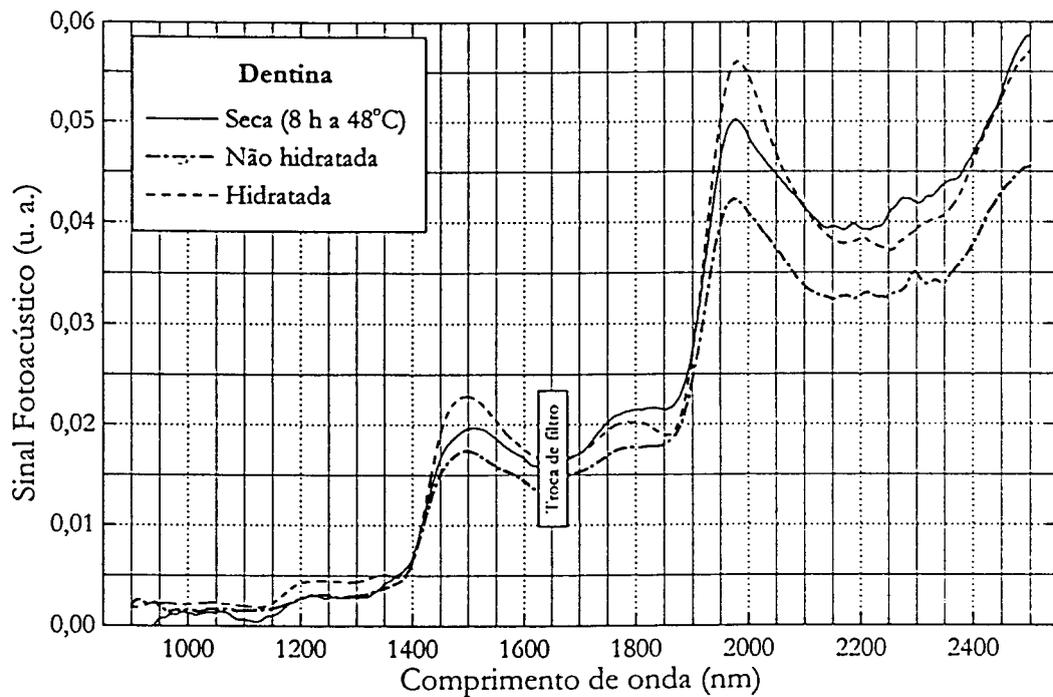


Figura 4.4: Espectro fotoacústico da dentina bovina hidratada, sem hidratação e seca mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

amostras em forma de pó, fatia e bloco. A exemplo do espectro do esmalte em pó, o espectro da dentina em pó, linha contínua, também é mais intenso. As bandas encontradas neste espectro são as do O-H ligado, 1500 nm e 1970 nm e do O-H livre em 1800 nm. A banda centrada em 2180 nm pode pertencer às combinações das vibrações das amidas como já citado acima. Entretanto, as bandas das combinações de C-H são mais intensas e, portanto, essa banda pode ser proveniente da combinação do estiramento assimétrico do CH₂ com o estiramento do C=[56].

Os espectros de uma fatia, linha contínua, de espessura 420 μm e de um bloco de dentina, linha traço-ponto, por terem intensidade menores apresentam um ruído maior e não é possível identificar todas as bandas observadas no espectro na forma de pó. Nestes espectros observa-se as bandas do O-H ligado, 1500 nm e 1970 nm e O-H livre em 1800 nm.

Com a intenção de se estudar o efeito da hidratação nos espectros das amostras de dentina e esmalte, espectros de amostras nestas condições foram registrados e estão apresentados nas figuras 4.3 e 4.4. Nestas figuras pode-se ver espectros de uma amostra que foi armazenada em soro fisiológico, outra armazenada sem hidratação e uma terceira que permaneceu na estufa a 48°C por um período de 8 h. Podem ser identificadas no espectro do esmalte, para as três situações descritas anteriormente, as bandas do O-H ligado, em 1500 nm e 1970 nm, e do O-H livre em 1800 nm.

As amostras de dentina (figura 4.4) para as mesmas situações de hidratação, relatadas para o esmalte, têm comportamento semelhante e podem ser observadas as bandas referentes ao O-H ligado e livre, 1500 nm, 1970 nm e 1800 nm.

4.2 Esmalte e dentina sob aplicação de flúor

A aplicação tópica de flúor em esmalte visa diminuir a sua solubilidade, tornando-o menos suscetível à desmineralização e conseqüentemente à instalação da cárie. O mesmo pode ser dito para a dentina; entretanto, a aplicação de flúor neste caso dá-se somente quando a mesma estiver exposta e visa aumentar a sua resistência em uma região já atingida.

As amostras foram submetidas à aplicação tópica de flúor (2,26%) por períodos de 2, 5 e 10 h e os espectros foram tomados antes e depois da aplicação. Nas figuras 4.5 a 4.7 estão apresentados os espectros de esmalte para aplicações de 2, 5

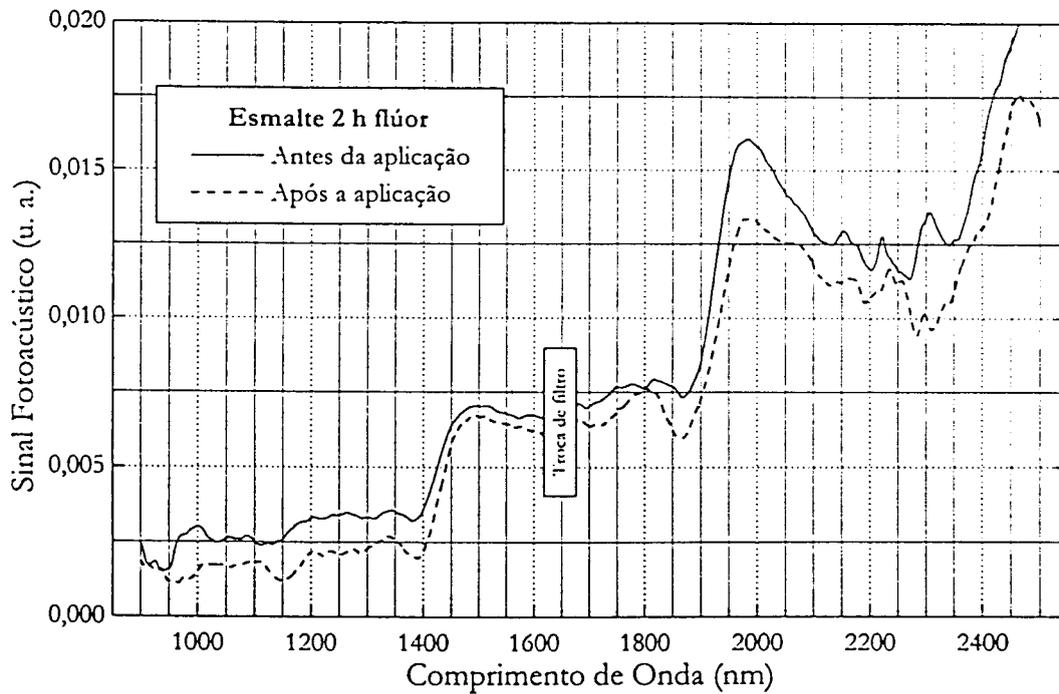


Figura 4.5: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 2 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm)

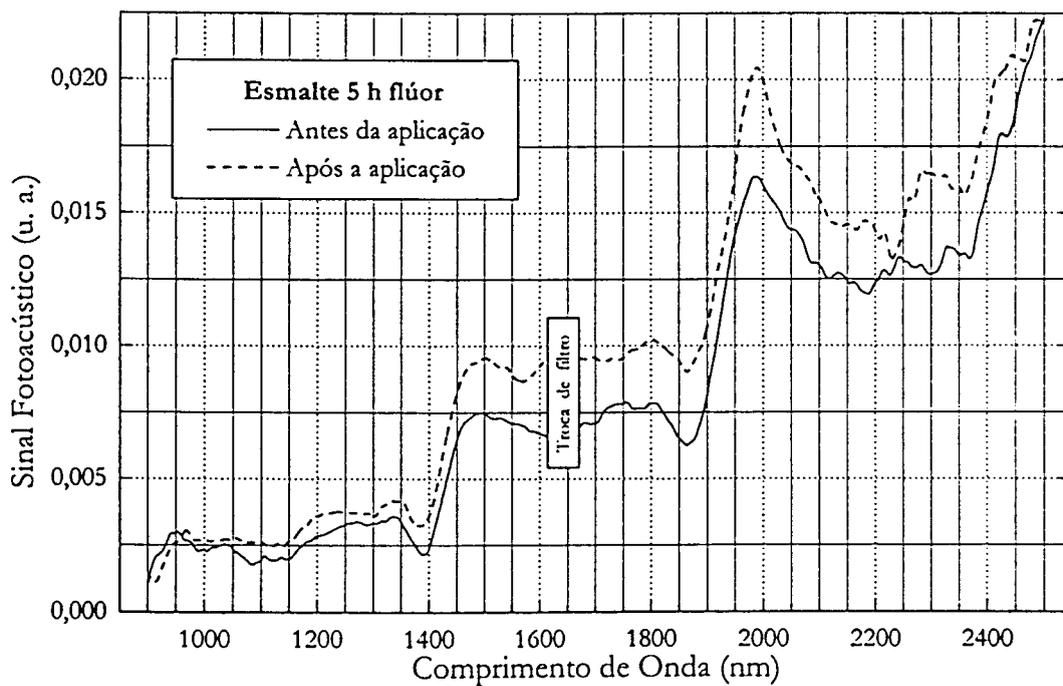


Figura 4.6: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 5 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm)

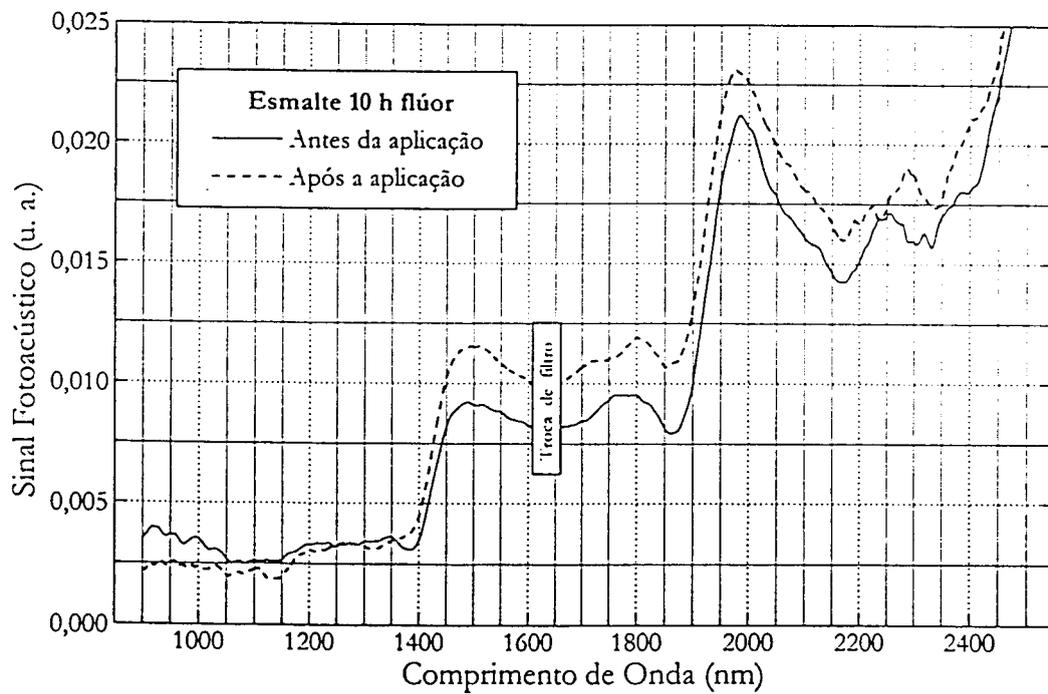


Figura 4.7: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, antes e depois de ser submetido à aplicação tópica de flúor por 10 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm)

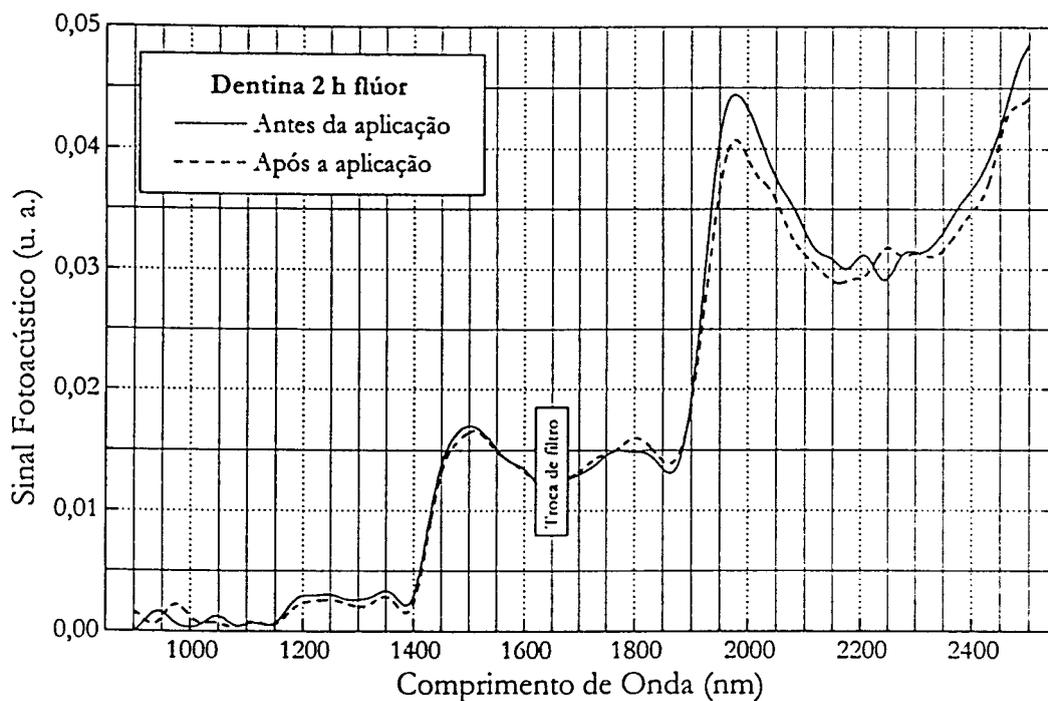


Figura 4.8: Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 2 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

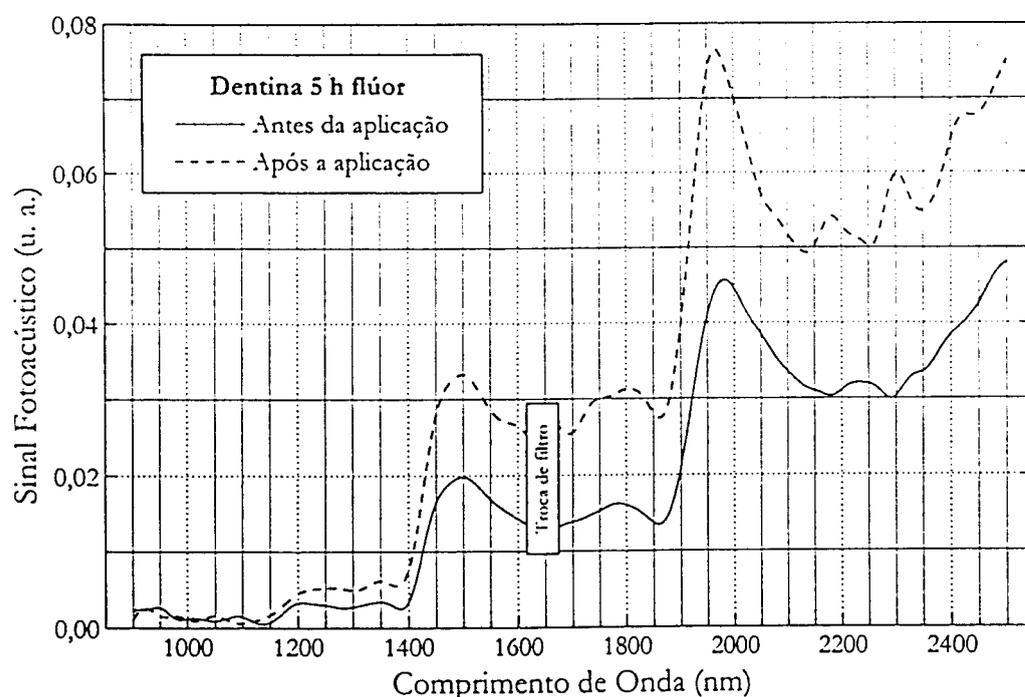


Figura 4.9: Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 5 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

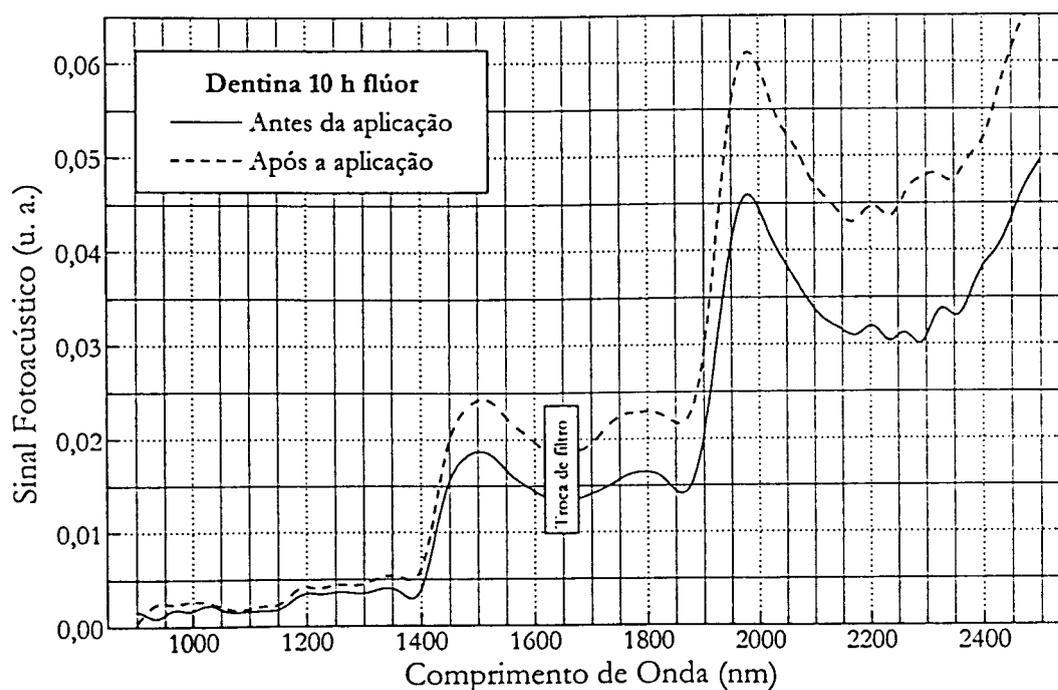


Figura 4.10: Espectro fotoacústico da dentina bovina, antes e depois de ser submetida à aplicação tópica de flúor por 10 h, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

e 10 h de flúor, respectivamente. Para os mesmos períodos de aplicação de flúor, estão apresentados nas figuras 4.8 a 4.10 os espectros das amostras de dentina.

Os espectros das amostras de esmalte com aplicação de flúor mostram bandas, já identificadas nos espectros anteriores, em 1500 nm, 1800 nm e em torno de 1970 nm. A comparação entre os espectros anteriores às aplicações com os espectros das mesmas amostras após à aplicação de flúor não mostra diferenças entre os mesmos. Esta informação sugere que não é possível detectar as alterações produzidas, nas superfícies das amostras, nesta região do espectro. Os espectros das amostras de dentina submetidas à aplicação tópica de flúor também, a exemplo das amostras de esmalte, não apresentam diferenças na estrutura das bandas entre antes e após as aplicações. Pode-se observar nestes espectros as mesmas bandas já identificadas anteriormente.

4.3 Esmalte e dentina irradiados com *laser*

O principal objetivo da aplicação de *laser* no esmalte é a remoção tecidual, remoção de cáries e preparo cavitário, do dente em tratamento. Mas, tratamentos de prevenção também utilizam o *laser* para conseguir melhorar as características estruturais da superfície do esmalte de modo que o dente se torne menos suscetível ao ataque bacteriano. Neste trabalho os parâmetros dos *lasers* não foram escolhidos com o objetivo causar uma alteração específica na superfície da amostra, mas somente provocar alterações para que as mesmas pudessem ser avaliadas pela espectroscopia fotoacústica.

Amostras, em forma de blocos, foram irradiadas com *lasers* de Nd:YAG, Er:YAG, CO₂ e Ho:YLF, com os parâmetros descritos no capítulo 2.

O espectro da amostra de esmalte irradiado com *laser* de Nd:YAG apresentado na figura 4.11 mostra as bandas de O-H. As mesmas bandas podem ser observadas na figura 4.12, que apresenta o espectro de uma amostra de esmalte que sofreu a ação de *laser* de Er:YAG. Os espectros das amostras de esmalte irradiadas com os *lasers* de CO₂ e Ho:YLF estão apresentados nas figuras 4.13 e 4.14 e mostram um comportamento diferente dos demais espectros. Esta diferença é proveniente do escurecimento da superfície das amostras. A aplicação do *laser* de Ho:YLF necessita ser mediada por um fotoabsorvedor quando se deseja provocar alteração superficial sem causar ablação. Foi usado nas amostras irradiadas com o *laser* de Ho:YLF uma camada de tinta Nanquim, como fotoabsorvedor, para garantir que a absorção ocorresse principalmente na

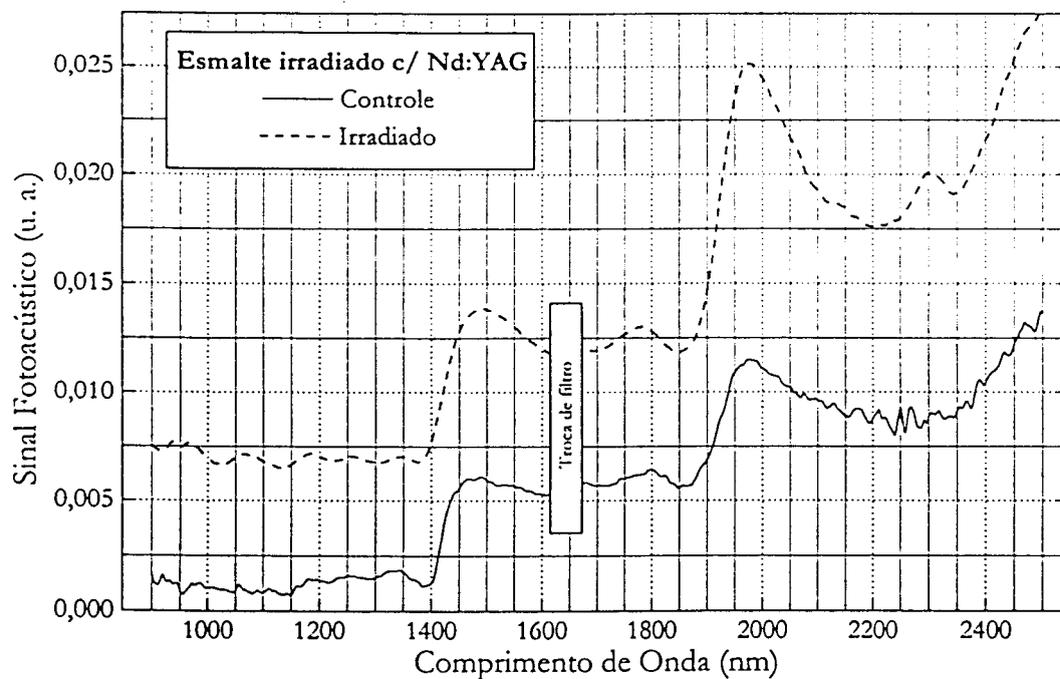


Figura 4.11: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Nd:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm)

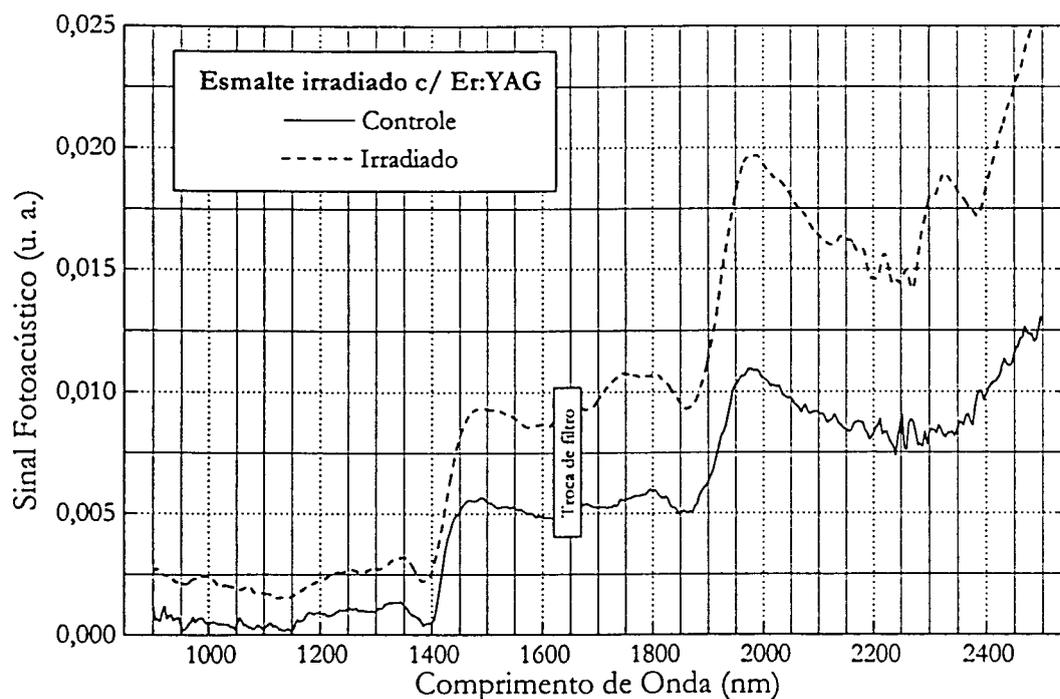


Figura 4.12: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Er:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e ligado (1500 e 1970 nm).

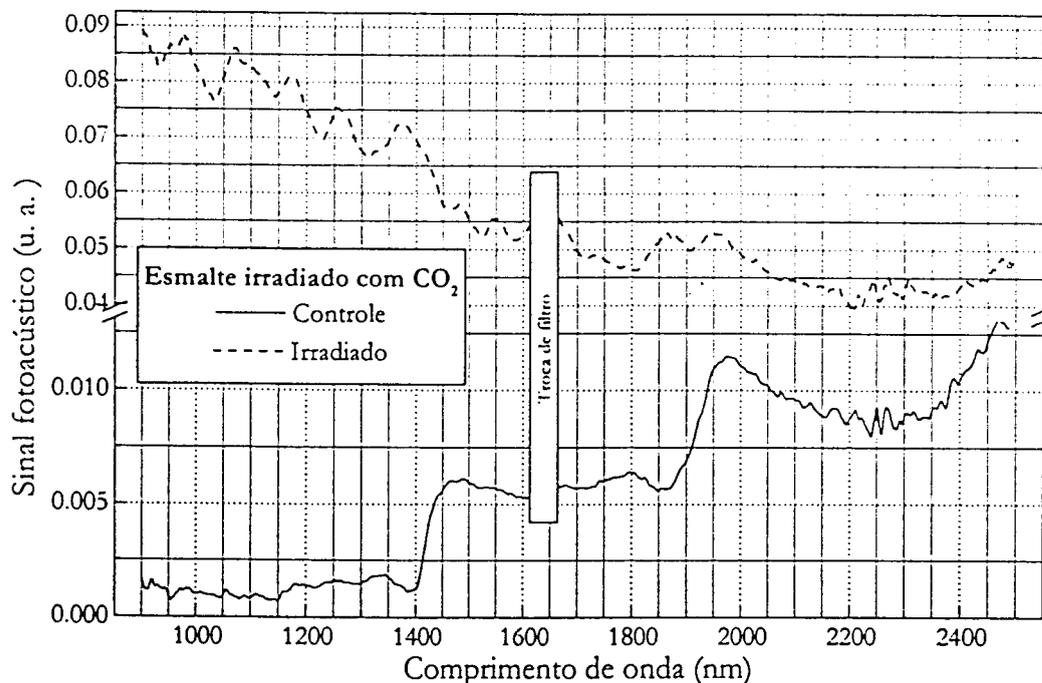


Figura 4.13: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com CO_2 , mostrando uma banda larga na região caracterizada pelas bandas de vibração do carbono, de 900 a 1400 nm

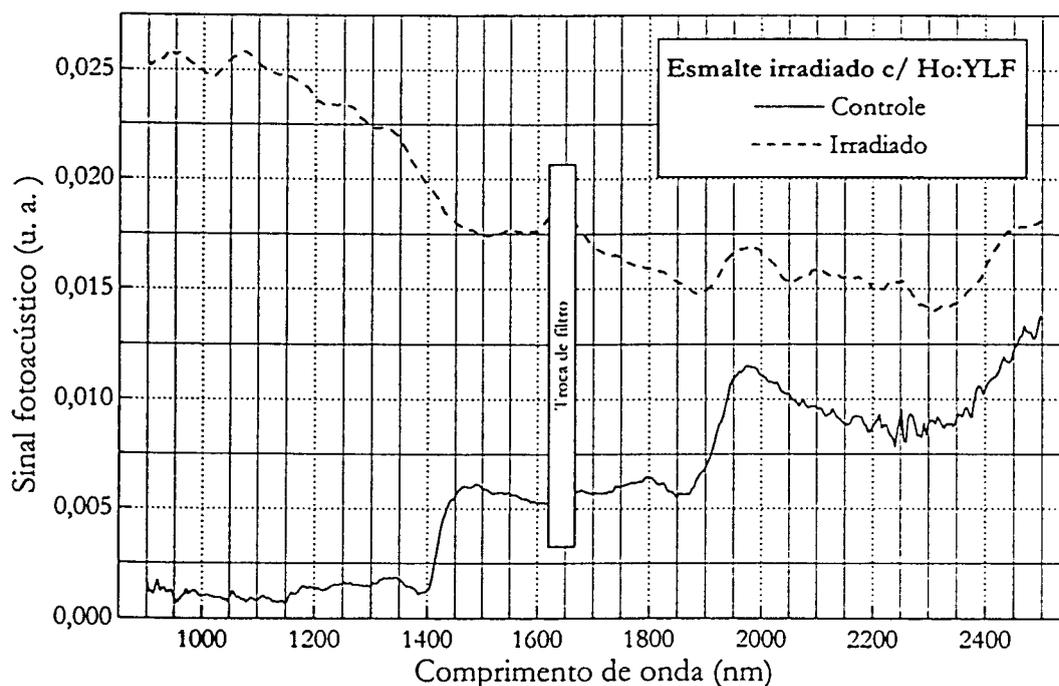


Figura 4.14: Espectro fotoacústico do esmalte bovino, irradiado com Ho:YLF. Observa-se uma intensidade maior na região entre 900 e 1400 nm, região caracterizada pelas vibrações do carbono.

superfície das amostras. Normalmente a tinta é vaporizada durante a irradiação, porém as amostras preparadas para a espectroscopia apresentaram a superfície levemente escurificada. Acredita-se que uma fração da tinta tenha se difundido pelo esmalte, não sendo possível a sua retirada por completo. Portanto, os espectros das amostras irradiadas com o *laser* de Ho:YLF apresentam uma banda larga na região de comprimentos de onda menores que é caracterizada principalmente por vibrações de ligações de carbono. Para o caso da amostra irradiada com *laser* de CO₂ ocorreu que a superfície adquiriu uma coloração de caramelo após a irradiação, que a princípio se imaginava normal devido à potência usada. Porém, a superfície do esmalte apresentava hipoplasia, uma má-formação do esmalte, que certamente possui um coeficiente de absorção maior do que o esmalte normal. O espectro para o esmalte irradiado com o *laser* de CO₂ é semelhante ao caso do Ho:YLF, sugere-se que o esmalte hipoplásico sofreu um início de carbonização o que levou ao surgimento de bandas de vibrações do carbono.

Em procedimentos clínicos a aplicação de *lasers* na dentina tem como objetivos a redução bacteriana, a remoção de cáries e a preparação de cavidades para restauração. Ainda, o tratamento de hipersensibilidade dentinária, por *laser*, tem por objetivo o fechamento dos túbulos dentinários por meio da fusão e resolidificação da superfície da dentina exposta. Os espectros apresentados na seqüência são provenientes de amostras de dentina irradiadas com *lasers* de Nd:YAG, Er:YAG, CO₂ e Ho:YLF.

O mesmo fato ocorrido com as amostras de esmalte, para os *lasers* de Ho:YLF e CO₂, ocorreu para as amostras de dentina. As amostras de dentina submetidas à aplicação do *laser* de Ho:YLF ficaram carbonizadas. A área carbonizada foi levemente raspada e as amostras foram avaliadas por espectroscopia fotoacústica desta forma. Pode-se observar no espectro da dentina irradiada pelo *laser* de Ho:YLF o mesmo comportamento verificado para o esmalte. Entretanto, para este caso não foi a tinta a responsável pelo escurecimento da superfície da amostra, mas a alta intensidade usada durante a irradiação. A dentina irradiada com *laser* de CO₂ adquiriu uma coloração caramelo. O espectro da dentina é semelhante ao do esmalte para o mesmo *laser* e a explicação pode ser mantida para a dentina.

Com exceção dos últimos espectros apresentados, aqueles que apresentaram a superfície escurificada, os demais espectros não evidenciam diferenças significantes, nem mesmo entre esmalte e dentina. Somente as bandas de vibração do O-H podem ser distingüidas com segurança.

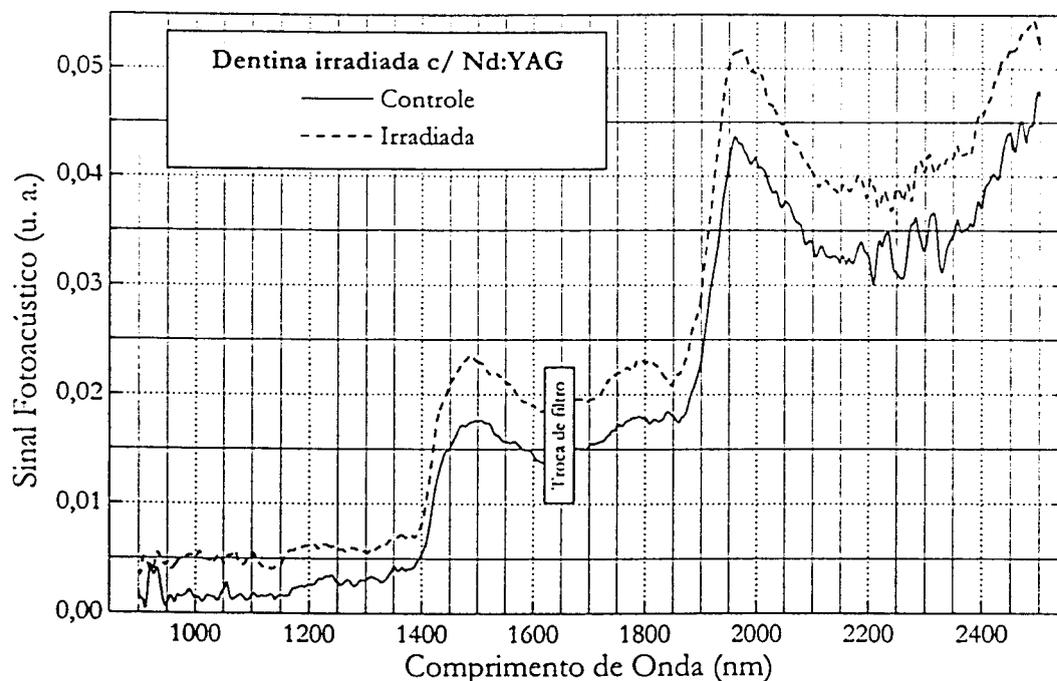


Figura 4.15: Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Nd:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

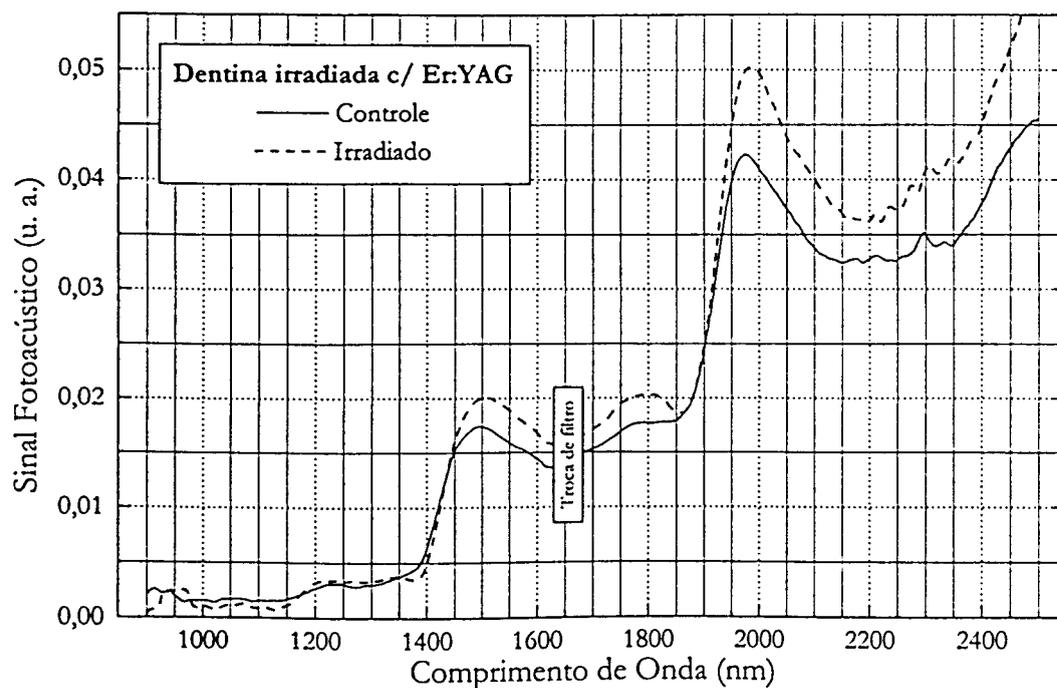


Figura 4.16: Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Er:YAG, mostrando as bandas de vibração do O-H livre (1800 nm) e O-H ligado (1500 e 1970 nm).

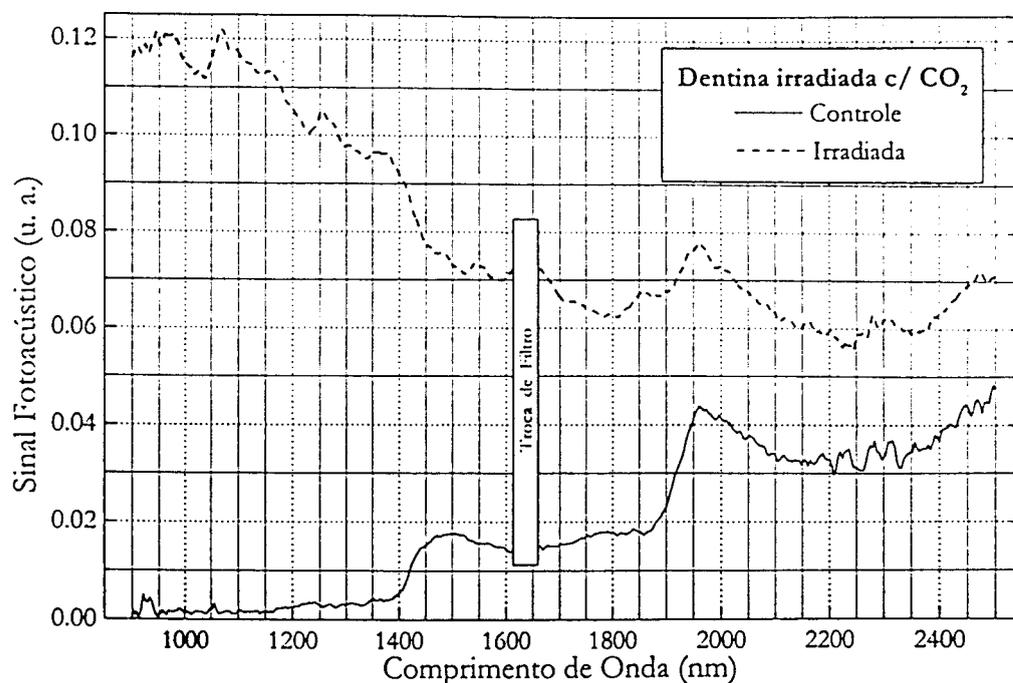


Figura 4.17: Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com CO_2 , mostrando uma banda larga na região de 900 a 1500 nm , região característica de vibrações de ligações de carbono. Também pode ser observado a banda do O-H ligado em 1970 nm .

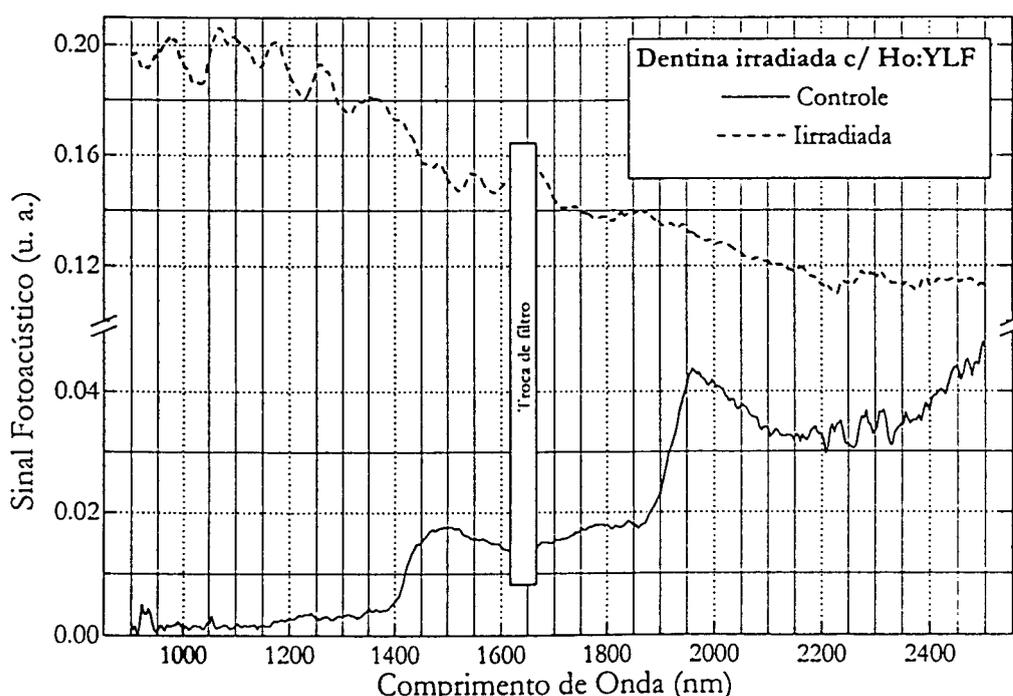


Figura 4.18: Espectro fotoacústico da dentina bovina, irradiada com Ho:YLF. O espectro mostra uma banda larga na região de 900 a 1400 nm , região caracterizada por vibrações de ligações de carbono.

Conclusões

Este estudo utiliza o efeito fotoacústico para a obtenção de espectros de absorção de tecidos dentais bovinos na região do infravermelho próximo, entre 900 e 2500 *nm*. Também com o uso do efeito fotoacústico se determina a difusividade térmica da dentina bovina.

A maioria dos *lasers* para aplicação em práticas clínicas opera na região espectral citada acima, sendo desta forma importante estudar as propriedades de absorção óptica dos tecidos dentários nesta região do espectro eletromagnético.

Os espectros de esmalte em forma de bloco, pó e fatia mostram as bandas de vibração do O-H ligado em 1500 e 1970 *nm* e do O-H livre em 1800 *nm*. Nos espectros de pós de esmalte verifica-se ainda a presença de um ombro centrado em torno de 2150 *nm* que pode pertencer às vibrações de C-H ou amidas.

Nas amostras de dentina na forma de bloco, pó e fatia foram identificadas as bandas de O-H ligado e livre, nas mesmas posições das do esmalte. As amostras que foram submetidas à aplicação tópica de flúor não apresentaram alterações em seus espectros devido a esse tratamento e os seus espectros são compostos das mesmas bandas relacionadas acima. Para as amostras que irradiadas com *laser* de Nd:YAG e Er:YAG também não apresentaram alterações em seus espectros. Entretanto para as amostras irradiadas com *lasers* de CO₂ e Ho:YLF, que ficaram escurecidas ou carbonizadas, verifica-se a presença de uma banda larga no intervalo de 900 a 1400 *nm*, região caracterizada pela presença de bandas de vibração do carbono.

A região do espectro eletromagnético conhecida como infravermelho próximo, contém na sua maioria bandas provenientes de sobretons e combinações de vibrações fundamentais. Estas vibrações fundamentais ocorrem no infravermelho médio e envolvem principalmente estiramentos hidrogênicos, como: O-H, C-H e N-H. A presença de O-H na estrutura química da hidroxiapatita, além da presença de água, na fase líquida, na matéria orgânica ou dispersa no dente, impõe uma grande dificuldade

quanto à obtenção de espectros que apresentem outras bandas, senão as da hidroxila (O-H), por serem estas últimas mais intensas.

Durante a aplicação do *laser* em dente humano, a temperatura na polpa e nos ligamentos periodontais não pode apresentar um acréscimo superior a 5°C [11] e 10°C [12, 13], respectivamente. Acima destes limites os danos causados aos tecidos são irreversíveis colocando em risco a saúde do dente.

A difusividade térmica determina a taxa na qual o calor se difunde pelo tecido. Assim, quanto maior o seu valor, mais rapidamente o calor irá fluir pelo tecido escoando a calor da região da fonte de calor. Desse modo, a temperatura irá diminuir mais rapidamente quando esta fonte cessar sua ação. Como muitos estudos, que visam a compreensão dos processos de transferência de calor através dos tecidos dentais, utilizam dentes bovinos, é importante que se determine a difusividade térmica destes tecidos para posteriormente se estender os estudos para dentes humanos e então estabelecer os melhores parâmetros para a aplicação segura do *laser* no dente.

O parâmetro difusividade térmica, para a dentina bovina, foi avaliado neste trabalho, pela primeira vez, com o emprego de técnicas fotoacústicas. Os valores foram determinados por três modos que utilizam o método da célula fotoacústica aberta. O valor médio encontrado para essa propriedade térmica da dentina bovina foi, tanto para a direção perpendicular quanto para a direção paralela aos túbulos dentinários

$$\alpha = 2,0 (\pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A difusividade térmica é um parâmetro único para cada material e deste modo sensível a variações de composição e microestrutura. Desse modo esperava-se encontrar, para as amostras analisadas, valores distintos para as diferentes direções dos túbulos. Porém, a difusão de calor na dentina bovina que, assim como a humana, é caracterizada pelos túbulos dentinários, ocorre com a mesma taxa em ambas as direções: paralela e perpendicular aos túbulos. Uma justificativa para este fato podem ser as condições experimentais usadas, p. ex., o uso da graxa de vácuo e da pasta térmica que podem ter difundido pelo tecido e influenciado nos resultados finais. Portanto, estudos complementares precisam ser conduzidos para se elucidar essas dúvidas. Levando em conta ainda a sensibilidade da difusividade térmica às variações de microestrutura, pode-se em princípio efetuar a análise de amostras de dentina e esmalte submetidas a tratamento superficiais, seja com *lasers*, fluor ou ácidos, através da análise desta propriedade. Necessitando para isso de uma técnica que seja mais sensível.

Referências Bibliográficas

- [1] BELL, A. G. On the production and reproduction of sound by lighth. *Am. J. Sci.*, v. 20, n. 118, p. 305-324, October 1880.
- [2] BACHMANN, L.; ZEZZELL, D. M.; DIEBOLDER, R.; HIBST, R. Infrared absorption bands of enamel and dentin tissues from human and bovine teeth. *Appl. Spec. Rev.*, v. 38, n. 1, p. 1-14, January 2003.
- [3] MARKARIAN, R. A.; OLIVEIRA, T. R. C. F.; MORI, M.; ADDED, N.; VILELA, M. M. Comparação entre elementos químicos do esmalte dentário humano e bovino. In *Anais da 18ª reunião anual da SBPqO - Brazilian Oral Research*, v. 15, p. 29, 2001. Suplemento.
- [4] OLIVEIRA, T. R. C. F.; MARKARIAN, R. A.; MORI, M.; ADDED, N.; VILELA, M. M. Cobre e estrôncio no esmalte humano, bovino e suíno hígidos. In *Anais da 18ª reunião anual da SBPqO - Brazilian Oral Research*, v. 15, p. 29, 2001. Suplemento.
- [5] GANTT, D. G.; SILVERSTONE, L. M.; HICKS, M. J. Prism and crystal structure of human and bovine enamel. *Caries Res.*, v. 19, n. 2, p. 184-185, 1985.
- [6] SCHILKE, R. *et al.* Comparison of the number and diameter of dental tubules in human and bovine dentine by scanning electron microscopy investigation. *Arch. Oral. Biol.*, v. 45, n. 5, p. 355-361, 2000.
- [7] SOWA, M. G. MANTSCH, H. H. FT-IR photoacoustic depth profiling spectroscopy of enamel. *Calcif. Tissue Int.*, v. 54, p. 481-485, 1994.
- [8] SPENCER, P.; COBB, C. M.; McCOLLUM, M. H.; WIELICZKA, D. M. The effects of CO_2 laser and Nd:YAG with and without water/air surface cooling on

- tooth root structure: correlation between FTIR spectroscopy and histology. *J. Period. Res.*, v. 31, n. 7, p. 453-462, October 1996.
- [9] SPENCER, P.; BYERLEY, T. J.; EICK, J. D.; WITT, J. D. Chemical characterization of the dentin/adhesive interface by fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Dent. Mater.*, v. 8, n. 1, p. 10-15, January 1992.
- [10] SPENCER, P.; TRYLOVICH, D. J.; COBB, C. M. Chemical characterization of lased root surface using fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *J. Periodontology*, v. 63, n.7, p. 633-636, July 1992.
- [11] ZACK, L. COHEN, G. Pulp response to externally heat. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.*, v. 19, n. 4, p. 515-530, 1965.
- [12] ERICKSSON, R. A. ALBREKTSSON, T. Temperature threshold levels for heat induced bone tissue injury: A vital microscopy study in the rabbit. *J. Prosth Dent.*, v. 50, p. 1001-1007, 1983.
- [13] ZECELL, B. M.; CECCHINI, S. M.; PINOTTI, M.; EDUARDO, C. P. Temperature changes under Ho:YLF irradiation. In *SPIE - Laser in dentistry II*, v. 2672, p. 34-39, 1996.
- [14] BELL, A. G. *Philos. Mag.*, v. 11, p. 510, 1881.
- [15] VIENGEROV, M. L. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, v. 19, p. 687, 1938.
- [16] GROSS, E. F.; ABOLIN'SH, Y. T.; SHULTIN, A. A. *Zh. Techn. Fiz.*, v. 28, p. 832, 1958.
- [17] GROSS, E. F.; ABOLIN'SH, Y. T.; SHULTIN, A. A. *Zh. Techn. Fiz.*, v. 28, p. 329, 1958.
- [18] ROSENCWAIG, A. GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *J. Appl. Phys.*, v. 47, n. 1, p. 64-69, January 1976.
- [19] McDONALD, F. A. WETSEL, G. C. Generalized theory of photoacoustic effect. *J. Appl. Phys.*, v. 49, n. 4, p. 2313-2322, April 1978.

- [20] McDONALD, F. A. Photoacoustic effect and the physics of waves. *Am. J. Phys.*, v. 48, n. 1, p. 41-47, January 1980.
- [21] AAMODT, L. C.; MURPHY, J. C.; PARKER, J. G. Size considerations in the design of cells for photoacoustic spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, v. 48, n. 3, p. 927-933, March 1977.
- [22] BENNETT, H. S. FORMAN, S. A. Frequency dependence of photoacoustic spectroscopy: surface- and bulk-absorption coefficients. *J. Appl. Phys.*, v. 48, n. 4, p. 1432-1436, April 1977.
- [23] WAHLS, M. W. C. LEYTE, J. C. Step-scan FT-IR photoacoustic studies of a double-layered polymer film on metal substrats. *Appl. Spec.*, v. 52, n. 1, p. 123-127, January 1998.
- [24] SANTOSA, E.; te LINTEL HEKKERT, S.; HARREN, F. J. M.; PARKER, D. H. The $\delta=2$ CO laser: Photoacoustic trace gas detection. In *Photoacoustics and photothermal phenomena: 10th International conference*, p. 612-614, 1997.
- [25] GHIZONI, C. C.; SIQUEIRA, M. A. A.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. On the use of photoacoustic cell for investigating the electron-phonon interaction in semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 32, n. 9, p. 554-556, May 1978.
- [26] SINGHAL, S. K.; SINGH, K. P.; JOSHI, S. K.; RAI, A. K. Diagnosis and study of fungal diseases of wheat by photoacoustic spectroscopy. *Current Sci.*, v. 82, n. 2, p. 172-176, January 2002.
- [27] PUC CETTI, G.; LAHJOMRI, F.; LEBLANC, R. M. Pulsed photoacoustic spectroscopy applied to the diffusion of sunscreen chromophores in human skin: the weakly absorbent regime. *J. Photochem. Photobiol. B: Bio.*, v. 39, p. 110-120, 1997.
- [28] ANTONIOW, J.-S.; HENRY, J.-F.; ÉGÉE, M.; CHIRTOC, M. Contrôle de matériaux d'origine biologique par méthode photothermique: intérêt de la détection pyroélectrique. *Rev. Gén. Therm.*, v. 36, p. 453-468, 1997.

- [29] BRANDT, J. KLEMENZ, A. Detecting acoustomechanical properties of bone using scanning acoustic microscopy. In **11th Conference of the ESB**, p. 153, July 1998.
- [30] HOELEN, C. G. A.; De MUL, F. F. M.; PONGERS, R.; DEKKER, A. Three-dimensional photoacoustic imaging of blood vessels in tissue. **Opt. Lett.**, v. 23, n 8, p. 648-650, April 1998.
- [31] ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity. **J. Appl. Phys.**, v. 54, n. 5, p. 2383-2391, May 1983.
- [32] PARKER, J. G. Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique. **Appl. Opt.**, v. 12, n. 12, p. 2974-2977, December 1973.
- [33] MACHADO, K. D. **Equações diferenciais aplicadas à física**. 1 Ed. Ponta Grossa, PR: Editora UEPG, 1999.
- [34] CHARPENTIER, P.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect". **J. Appl. Phys.**, v. 53, n. 1, p. 608-614, January 1982.
- [35] DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; BALDOCHI, L. Thermal diffusivity of BaLiF₃ crystals. **Mat. Sci. Eng.**, v. B25, p. 133-134, 1994.
- [36] ESPINOZA-BELTRÁN, F. J.; RAMÍRES-BON, R.; ACEVES, R.; ZELAYA-ANGEL, O.; ALVARADO, J. J.; SÁNCHEZ-SINENCIO, F.; VARGAS, H. Photoacoustic measurement of thermal properties of KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ mixed crystals. **Anal. Sci.**, v. 257, p. 519-523, August 1996.
- [37] BRIBIESCA, S.; EQUIHUA, R.; VILLASEÑOR, L. Photoacoustic thermal characterization of electrical porcelains: effect of alumina additions on thermal diffusivity and elastic constants. **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 19, p. 1979-1985, 1999.
- [38] CALDERÓN, A.; MUÑOZ HERNÁNDEZ, R. A.; TOMÁS, S. A. Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors, and thin materials. **J. Appl. Phys.**, v. 84, n. 11, p. 6327-6329, December 1998.

- [39] BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; MORENO-MÁRQUEZ, M. M.; MARTÍNEZ, J. L. Thermal characterization of some dental resins using the photoacoustic phase lag discontinuities. *Supecífies y Vacío*, v. 8, p. 42-45, 1999.
- [40] PERONDI, L. F. MIRANDA, L. C. M. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending. *J. Appl. Phys.*, v. 62, n. 7, p. 2955-2959, October 1987.
- [41] PESSOA, O.; CESAR, C. L.; PATEL, N. A.; VARGAS, H.; GHIZONI, C. C.; MIRANDA, L. C. M. Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids. *J. Appl. Phys.*, v. 59, n. 4, p. 1316-1318, February 1986.
- [42] LEITE, N. F.; CELLA, N.; VARGAS, H. Photoacoustic measurement of thermal difusivity of polymer foils. *J. Appl. Phys.*, v. 61, n. 8, p. 3025-3027, April 1987.
- [43] SAWADA, L. Determinação da difusividade térmica de cristais de $BaLiF_3$ puro e dopado. 2000. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [44] VARGAS, H. MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Phys. Rep.*, v. 161, n. 2, p. 43-101, 1988.
- [45] CESAR, C. L.; VARGAS, H.; MENDES FILHO, J.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: Application to CdS. *Appl. Phys. Lett.*, v. 43, n. 6, p. 555-557, September 1983.
- [46] TOULOUKIAN, Y. S.; POWELL, R. W.; HO, C. Y.; NICOLAOU, M. *Thermal diffusivity*. New York, N. Y.:IFI/Plenum Data Corporation, 1973. v. 10.
- [47] HALTTUNEN, M.; TENHUNEN, J.; SAARINEN, T.; STENIUS, P. Applicability of FTIR/PAS depth progiling for the study of coated papers. *Vib. Spect.*, v. 19, p. 261-269, 1999.
- [48] BUSSE, G. Optoacoustic and photothermal material inspection techniques. *Appl. Opt.*, v. 21, n. 1, p. 107-110, January 1982.
- [49] SOWA, M. G. MANTSCH, H. H. Photothermal infrared spectroscopy: applications to medicine. *J. Mol. Struct.*, v. 300, p. 239-244, 1993.

- [50] ANJO, D. M. MOORE, T. A. A photoacoustic depth profile of β -carotene in skin. *Photochem. Photobiol.*, v. 39, n. 5, p. 635-640, 1984.
- [51] CESAR, C. L.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic microscopy of layered samples: phase-detection technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.18, p. 599-608, 1985.
- [52] BHASKAR, S. N. *Histologia e embriologia oral de Orban*. 8.ed. Livraria Editora Artes Médicas Ltda, 1978.
- [53] MILES, A. E. W. *Structural and chemical organization of teeth*. 1.ed. Academic Press, 1967. v.2.
- [54] FIGÚN, M. E. GARINO, R. R. *Anatomia odontológica funcional e aplicada*. 3.ed. São Paulo, SP: Medicina Panamericana Editora do Brasil Ltda, 1994.
- [55] de OLIVEIRA, M. G.; PESSOA Jr., O.; VARGAS, H.; GALEMBECK, F. Low-density polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.*, v. 35, p. 1791-1802, 1988.
- [56] OSBORNE, B. G. FEARN, T. *Near infrared spectroscopy in food analysis*. 1.ed. Burnt Mill, Harlow: Longman Scientific & Technical, 1986.
- [57] CLARK, R.; KING, T.; KLEJWA, K.; SWAYZE, G.; VERGO, N. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.*, v. 95, p. 12653-12680, 1990.
- [58] BROWN, W. S.; DEWEY, W. A.; JACOBS, H. R. thermal properties of teeth. *J. Dental Res.*, v. 49, n. 4, p. 752-755, July-August 1970.
- [59] BRADEN, M. Heat conduction in normal human teeth. *J. Oral Biol.*, v. 9, n. 4, p. 79-86, July-August 1964.
- [60] FUKASE, Y.; SAITOH, M. KAKETANI, M.; OHASHI, M.; NISHIYAMA, M. Thermal coefficients of paste-paste type pulp capping cements. *Dent. Mat. J.*, v. 11, n. 2, p. 189-196, December 1992.

- [61] MINESAKI, Y.; MUROYA, M.; HIGASHI, R.; SHINOHARA, N.; JIMI, T.; FIJII, K.; INOUE, K. A method for determining of thermal difusivity of human teeth. *Dent. Mat. J.*, v. 2, n. 2, p. 204-209, December 1983.
- [62] MINESAKI, Y. Thermal properties of human teeth and dental cements. *Shika Zairyo Kikai*, v. 9, n. 4, p. 633-646, July 1990.



M22773



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000

Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148

SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

<http://www.ipen.br>

é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.