

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Mapeamento térmico da pele humana por meio de cristais líquidos colestéricos.

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Luis Taylor Silveira Siedler

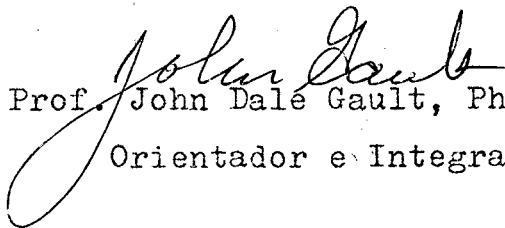
Dezembro - 1975

202678

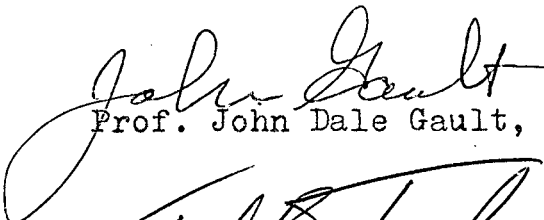
Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de

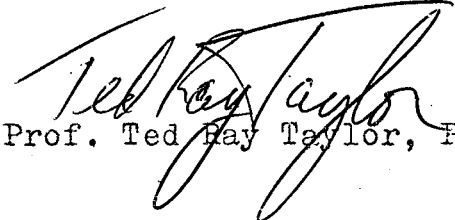
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

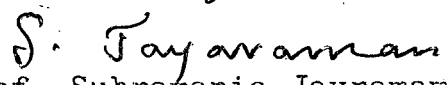
Especialidade: Físico-Química. Opção: Termodinâmica e Cinética Química. Aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação.

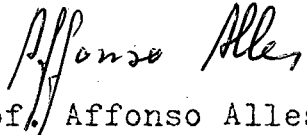

Prof. John Dale Gault, Ph.D.
Orientador e Integrador

BANCA EXAMINADORA


Prof. John Dale Gault, Ph.D.


Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.


Prof. Subramania Jayaramam, Ph.D.


Prof. Affonso Alles, Ph.D.

à Bea

Agradecemos o estímulo e colaboração prestados pelos professores Ted Ray Taylor e Jaime Oltramari.

S U M Á R I O

<u>1 - INTRODUÇÃO</u>	1
<u>2 - MÉTODO EXPERIMENTAL</u>	9
2.1 Purificação dos cristais líquidos	12
2.2 Preparo das misturas	13
2.3 Curvas de calibração	13
2.3.1 Descrição do equipamento	14
2.3.2 Calibração dos aparelhos	24
2.3.3 Processo de medição	26
2.4 Confexão das misturas para a pele	27
2.4.1 Aplicação das misturas sobre a pele	27
2.5 Registro fotográfico	28
<u>3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	30
3.1 Purificação do nonanoato de colessterila	30
3.2 Calibração da mistura básica	30
3.3 Calibração da mistura ternária	41
3.4 Adição de cloreto de colessterila	41
3.5 Misturas definitivas	52
3.6 Mapeamento térmico da pele	58
<u>4 - COMENTÁRIOS E CONCLUSÃO</u>	63
4.1 Emprego do nonanoato de colessterila	63
4.2 Erros	64
4.3 Conclusão	66

FIGURAS

Figura 1	- Modelo da estrutura dum cristal líquido colestérico	3
Figura 2	- Fórmula estrutural plana do benzoato de colesterila	10
Figura 3	- Modelo de curva de calibração	16
Figura 4	- Dispositivo de calibração: esquema	18
Figura 5	- Dispositivo de calibração: vista geral .	20
Figura 6	- Detector de intensidade luminosa	22
Figura 7	- Curvas de calibração do nonanoato de colesterila	31
Figura 8	- Curva de calibração dum mistura de nonanoato e carbonato de oleil colesterila a 50 %	35
Figura 9	- Curvas de calibração dum série de misturas de nonanoato e carbonato de oleil colesterila	37
Figura 10	- Variação da temperatura de referência, = com a concentração, para misturas de nonanoato e carbonato de oleil colesterila	39
Figura 11	- Curvas de calibração de misturas de nonanoato, benzoato e carbonato de oleil colesterila.....	42
Figura 12	- Variação do intervalo de temperaturas, - para misturas de nonanoato, benzoato e - carbonato de oleil colesterila.....	44
Figura 13	- Variação da temperatura de referência em misturas de nonanoato, benzoato e carbonato de oleil colesterila	46

Figura 14 - Variação da temperatura de referência em misturas de nonanoato, cloreto e carbonato de oleil colesterila	48
Figura 15 - Influência do cloreto de colesterila na largura do pico da luz refletida por uma mistura de nonanoato e carbonato de oleil colesterila.....	50
Figura 16 - Curvas de calibração das misturas definitivas	56
Figura 17 - Termografia da mão I	59
Figura 18 - Termografia da mão II	61

T A B E L A S

Tabela	1	-	Dados obtidos na calibração duma mistura de nonanoato e carbonato de oleil colesterila em partes iguais(50%).	33
Tabela	2	-	Composição e temperaturas de referência das misturas definitivas.....	54

R E S U M O

Neste trabalho estabeleceu-se um método de elaborar misturas de cristais líquidos colestéricos com sensibilidade à temperatura previamente determinada; o sistema utilizado constituiu-se de nonanoato, cloreto, benzoato e carbonato de oleil colesterila. Para isso foi necessário levantar curvas de calibração que relacionam a cor da luz refletida com a temperatura, para diversas proporções dos componentes. Foi também estudada a técnica de registro fotográfico das termografias resultantes, a fim de melhor identificar os padrões de cores desenvolvidos, e conservar os resultados.

Esta técnica tem aplicação ampla dentro da medicina, uma vez que existem estados patológicos do corpo humano que se traduzem em alterações na temperatura da superfície da pele, = tanto em valor médio quanto em distribuição.

A B S T R A C T

The purpose of this work is to establish a method of elaborating cholesteric liquid crystal mixtures of a predetermined temperature sensibility. The system used was cholesteryl nonanoate, cholesteryl chloride, cholesteryl benzoate and cholesteryl oleil carbonate. Calibration curves were obtained which give the color of the reflected light as a function of temperature for different proportions of the system components; techniques of photographing thermograms produced by this system were also studied.

This method has applications in medicine in situations where the skin temperature distribution is altered as result of a pathological condition.

1. INTRODUÇÃO

O propósito inicial deste trabalho era desenvolver uma técnica de detecção do câncer mamário através do estudo da variação de temperatura da pele das mamas, por meio de cristais líquidos colestéricos. Entretanto, constatamos que o método possui utilidade bem mais ampla dentro da medicina, pois há outras afecções que também produzem alteração na distribuição de temperaturas da pele, podendo então ser detectadas e estudadas através do processo mencionado. Atendendo a essas circunstâncias, resolvemos elaborar um método geral de mapeamento térmico da pele, com aplicação em todo o corpo humano, utilizando misturas colestéricas.

Há um grupo de substâncias orgânicas, denominadas " = "cristais líquidos", que apresentam fases intermediárias entre o estado sólido e o líquido, as quais possuem propriedades comuns a ambos, por exemplo: fluidez e birrefringência.

O comportamento óptico destes compostos é sensível a estímulos (pressão, campo eletromagnético, temperatura, etc.), tornando-se assim apto a aplicações tecnológicas, tais como sensores e mostradores.

Os cristais líquidos colestéricos foram descobertos em 1889 por Reinitzer¹ e possuem propriedades ópticas características, que diferem dos demais cristais líquidos, a saber:

- 1 - São uniaxiais negativos
- 2 - Têm atividade óptica muito maior que as demais substâncias ativas - centenas de vezes maior que a da sacarose, por exemplo.
- 3 - Ao serem iluminados com luz branca, provocam espalhamento seletivo quanto ao comprimento de onda, produzindo cores iridiscentes. O comprimento de onda da cor espalhada depende, para uma dada substância, do seu grau de pureza, associado à temperatura e ângulo dos raios incidentes

te e refletido com a superfície da mesma.

- 4 - Para os mesmos comprimentos de onda da luz refletida, a apresentam também dicroísmo circular: um componente circularmente polarizado do raio incidente é transmitido, sendo o outro refletido, mas sem alterar o sentido de rotação.

O espalhamento seletivo de certos comprimentos de onda explica-se, segundo Oseen², pela variação periódica de propriedades ópticas tais como o índice de refração, ao longo do cristal líquido colestérico. Um modelo para melhor visualizar o fenômeno, consiste em supor as moléculas orientadas em planos paralelos, dentro dos quais estão orientadas segundo uma direção preferencial. Esta direção não é a mesma para todo o material; existe um certo ângulo entre as direções de dois planos adjacentes, determinando assim a estrutura helicoidal no sentido perpendicular aos planos, caracterizada pelo passo P, que é a distância entre dois planos com orientações preferenciais paralelas (Fig.1). O acima exposto é, como dissemos, apenas um modelo, e a formulação que segue não exige na realidade a existência de planos paralelos.

Ferguson¹ mostra que o índice de refração para a luz propagada paralelamente ao eixo óptico dum cristal líquido colestérico, pode ser representado em coordenadas cilíndricas por:

$$m = \bar{m} + \frac{\Delta m}{2} \sin 2 \left(\theta - \frac{z}{P} \right) \quad (1-1)$$

$$\bar{m} = \frac{m_x + m_y}{2} \quad (1-2)$$

$$\Delta m = m_x - m_y \quad (1-3)$$

onde m_x é o índice de refração máximo no plano (θ, r) ;

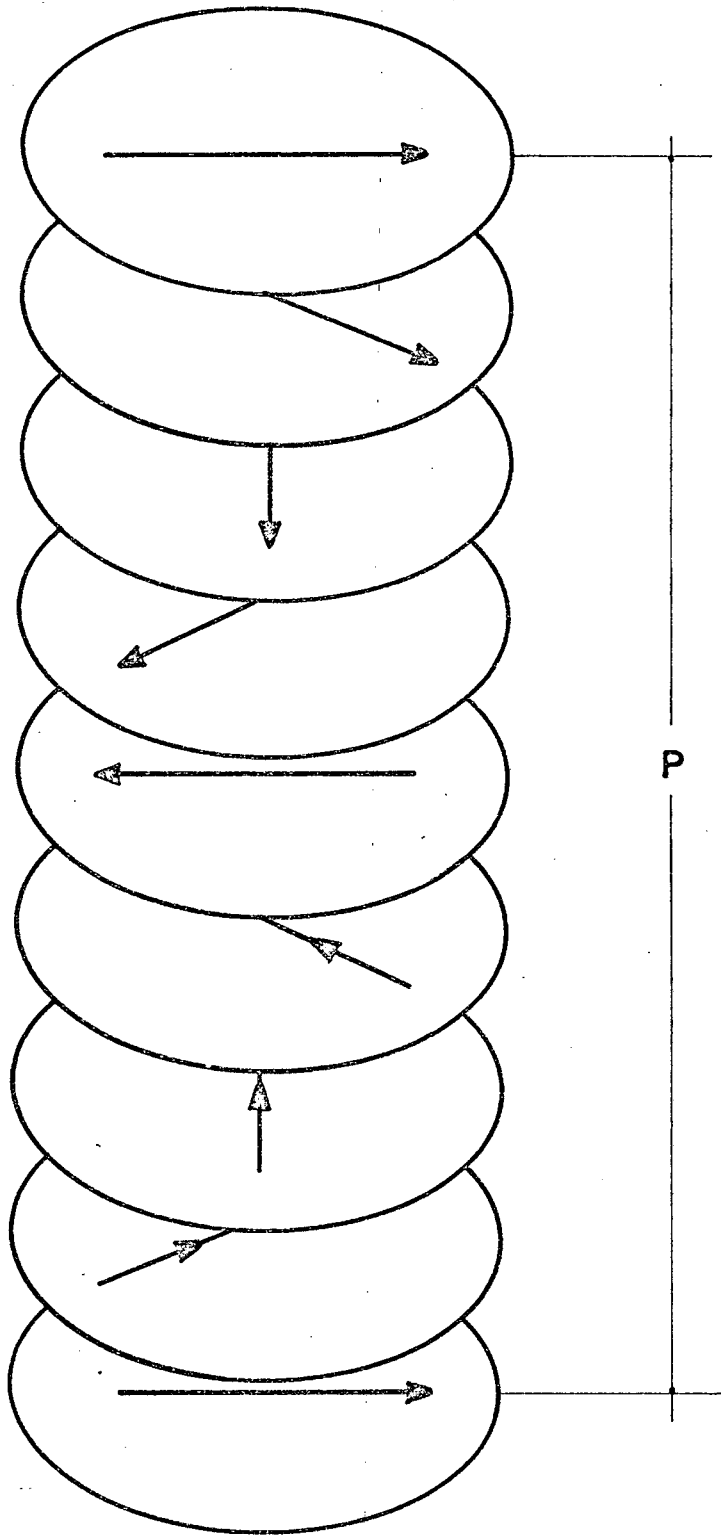
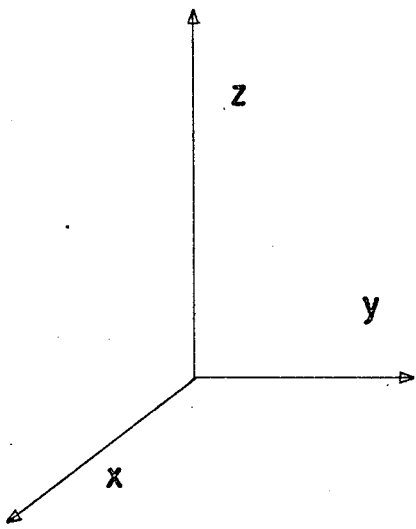
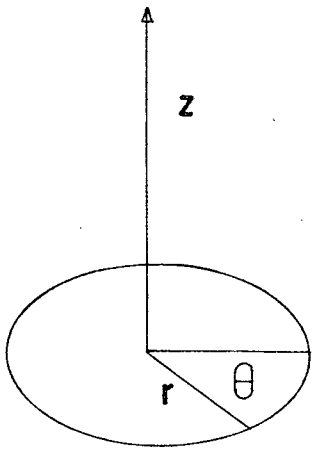
m_y é o índice de refração mínimo no mesmo plano;

P é o passo da estrutura helicoidal.

Figura Nº 1

Modelo da estrutura dum cristal líquido colestérico, onde são vistos alguns planos, não adjacentes, com orientações moleculares diversas. A distância P entre os dois planos com a mesma orientação, denomina-se de "passo" da estrutura. O sistema de coordenadas usado nas equações respectivas encontra-se também representado.

Este modelo de planos sucessivos e paralelos, constitui apenas uma simplificação para melhor visualizar o fenómeno. O que se tem na realidade é apenas a repetição periódica da orientação molecular, sem formar exatamente planos.



A condição para a existência duma onda estacionária nessa estrutura é satisfeita quando:

$$P = \frac{\lambda}{m} \quad (1-4)$$

$$\lambda = \left[\bar{m} + \Delta m \frac{1}{2} \sec^2 \left(\theta + \frac{\pi}{P} \right) \right] P \quad (1-5)$$

$$\theta = \frac{1}{2} \sec^{-1} \left(2 \frac{\lambda - P \bar{m}}{P \Delta m} \right) - \frac{\pi}{P} \quad (1-6)$$

O sistema apresentará ondas estacionárias sempre que:

$$P \left(\bar{m} - \frac{\Delta m}{2} \right) < \lambda < P \left(\bar{m} + \frac{\Delta m}{2} \right) \quad (1-7)$$

ou

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{\text{MÁX}}} = \frac{\Delta m}{\bar{m}} \quad (1-8)$$

onde

$$\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2 \quad (1-9)$$

$$\lambda_1 = P \left(\bar{m} + \frac{\Delta m}{2} \right) \quad (1-10)$$

$$\lambda_2 = P \left(\bar{m} - \frac{\Delta m}{2} \right) \quad (1-11)$$

Os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , definem os extremos do intervalo $\Delta \lambda$, dentro do qual está a radiação refletida com maior intensidade pelo cristal líquido colestérico.

Comparando as equações (1-9) (1-10) e (1-11), vemos:

$$\Delta \lambda = P \Delta m \quad (1-12)$$

Substituindo (1-12) em (1-8) chega-se finalmente à relação entre o passo da estrutura e o comprimento de onda espalhado, com o índice de refração médio da substância:

$$\lambda_{\text{MÁX}} = P \bar{m} \quad (1-13)$$

O valor de \bar{n} é aproximadamente 1,5 para muitos sistemas, de modo que pode ser considerado constante nesta aproximação; assim sendo, esta última equação nos permite relacionar diretamente o passo numa estrutura colestérica qualquer, com o comprimento de onda da luz refletida com maior intensidade.

Misturando-se dois ou mais cristais líquidos colestéricos, obtém-se uma mistura com propriedades também colestéricas³ e cujo passo pode ser dado por:

$$P = \left| \frac{100}{\sum \alpha_i \theta_i} \right| \quad (1-14)$$

onde α_i é a percentagem em massa do componente (i) na mistura; θ_i é o poder rotatório efetivo do componente (i).

No caso de aplicar energia externa ao sistema, poderemos alterá-lo, variando seu passo P. Derivando a eq. (1-14) em relação à energia³, para um sistema de N componentes, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dE} = \delta(\Sigma) - SP^2 \left\{ \sum_{i=1}^{N-1} \left[(\theta_i - \theta_N) \frac{d\alpha_i}{dE} + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_i \frac{d\theta_i}{dE} \right] + \frac{d\theta_N}{dE} \left(1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i \right) \right\} \end{aligned} \quad (1-15)$$

onde S é a função sinal de Σ . Pode ter apenas dois valores; em sistemas dextrógiros $S = +1$, e nos levógiros $S = -1$.

δ é a função δ de Dirac. Seu valor é zero para todos os valores de Σ diferentes de zero.

Sendo a mistura estável quimicamente perante os estímulos aplicados, sua composição permanecerá constante, e a equação (1-15) fica reduzida a:

$$\frac{dP}{dE} = \delta(\Sigma) - SP^2 \left\{ \sum \alpha_i \frac{d\theta_i}{dE} \right\} \quad (1-16)$$

Estas últimas equações, entretanto, não podem ser resolvidas, pois as derivadas $\frac{d\theta_i}{dT}$ não são conhecidas. Por tal motivo não pode ser também determinada a expressão analítica da função:

$$T = T(\lambda) \quad (1-17)$$

Keating, partindo de modelo mecanicista⁴, deduziu esta função apenas para o caso duma substância pura, e que mostrou = boa concordância com os resultados experimentais, em certos compostos⁵. Infelizmente ela não se aplica ao caso das misturas, de maneira que a relação para as mesmas, entre o comprimento de onda da luz espalhada, com a temperatura a que são submetidas, deverá ser medida ponto a ponto para cada mistura particular.

Tal relação, entretanto, de fato existe, possibilitando medir com grande precisão a temperatura duma superfície qualquer, através das cores refletidas por uma mistura de cristais = líquidos colestéricos espalhada sobre a mesma; basta para isso = que haja uma calibração prévia que nos forneça a função (1-17), através duma curva experimental.

O número, natureza e proporção dos componentes das misturas, estabelecem a temperatura a que determinada cor será refletida, mantendo fixos os ângulos de iluminação e observação; = assim sendo, pode-se escolher a composição adequada ao intervalo térmico que se deseja medir. Na prática, este intervalo é da ordem de 3 a 4 graus Celsius no máximo, para as misturas aqui empregadas, de maneira que são necessárias famílias de curvas de calibração, cada uma relativa a diferentes proporções dos mesmos componentes.

Ferguson⁶ elaborou curvas de calibração para várias = proporções da mistura binária de nonanoato de colesterila e carbonato de oleil colesterila, e o mesmo autor, junto com Goldberg e outros⁷, patentearam processo para mapeamento térmico da pele,

usando vários ésteres do colesterol.

Davison e outros⁸ encontraram um método, baseado em misturas de nonanoato, benzoato e carbonato de oleil colesterila, que permite registrar as temperaturas da pele humana através da variação de cores que a mistura sofre quando colocada convenientemente.

Os cristais líquidos colestéricos se prestam muito bem para o mapeamento térmico de superfícies tais como a pele, uma vez que possuem os requisitos abaixo:

- Fácil aplicação, não exigindo equipamento nem pessoal especializados.
- Grande poder de definição, podendo distinguir padrões de cores menores do que 1 mm.
- Baixo custo.
- Tanto a temperatura ao redor da qual varia a da superfície da pele, como o intervalo de temperatura a ser registrado, podem ser eficientemente escolhidos, através da composição da mistura.
- Registro instantâneo da distribuição de temperaturas, através da fotografia.
- Fácil interpretação, qualitativa e quantitativa.
- Grande sensibilidade, que pode ser regulada até alguns centésimos de graus Celsius.

Este trabalho visa elaborar uma técnica de mapeamento térmico da pele humana; para isso fez-se necessário levantar novas curvas de calibração, uma vez que as existentes na literatura são incompletas e imprecisas; elas não permitem selecionar as proporções adequadas dos constituintes das misturas colestéricas para a finalidade desejada. Também o método de aplicação e a tinta preta a ser aplicada sobre a pele, antes da mistura colestérica propriamente dita, foram inovados, tendo em vista a obtenção de melhores resultados.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

O mapeamento térmico da pele por meio de cristais líquidos, exige de início a escolha de substâncias adequadas; a seguir estas devem ser purificadas a fim de poder padronizar seu comportamento tendo em vista aplicações futuras. Uma vez feito isto, são traçadas as diversas curvas de calibração que possibilitam a escolha das misturas corretas. Finalmente são desenvolvidos a maneira de aplicar sobre a pele e o registro fotográfico das termografias resultantes.

Escolhemos quatro ésteres do colesterol, originados pela reação do grupo OH localizado no carbono N°3 desta substância; são eles: cloreto, benzoato, nonanoato e carbonato de oleil colesterila (Fig.2). Os dois últimos possuem fase colestérica a temperaturas bem acima e abaixo das encontradas sobre a pele - ao redor de 75 °C para o nonanoato, e 21 °C para o carbonato de oleil colesterila. Além disso, refletem qualquer das cores do espectro, quando submetidos à temperatura adequada. Assim sendo a mistura básica é feita destas duas substâncias, após escolher a composição por meio das curvas de calibração. Entretanto, a sensibilidade duma mistura binária de nonanoato e carbonato de oleil colesterila é grande demais para ser usada no mapeamento térmico da pele na maior parte, pois cobre o intervalo de aproximadamente 2°C com todo o espectro visível, e a pele apresenta normalmente temperaturas que variam em mais de 4°C, conforme o local.

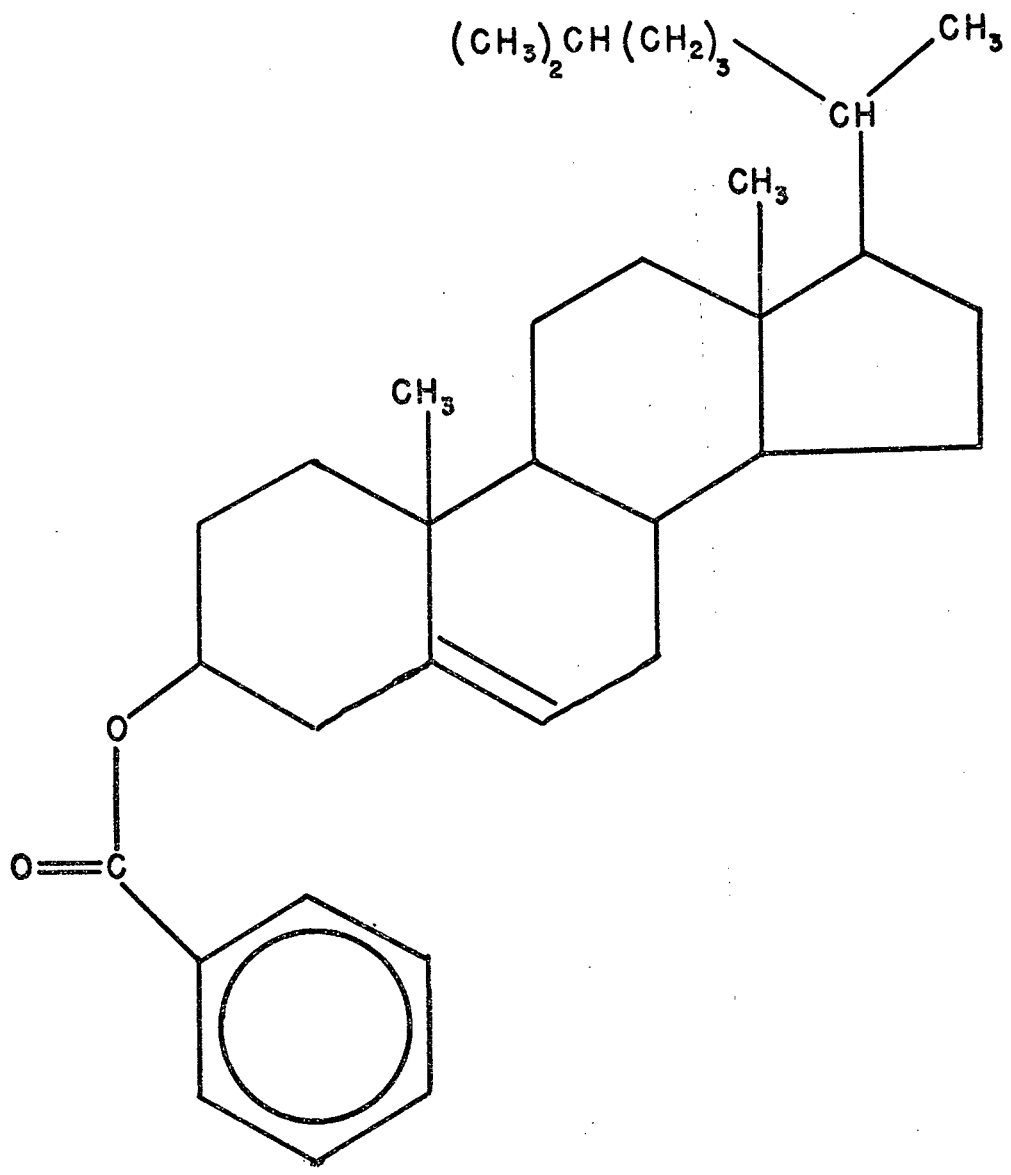
Isto significa que, quando uma dada mistura daquelas substâncias submetida à temperatura de (T) °C e iluminada com luz branca, reflete somente a cor vermelha, ela o fará com a azul, à temperatura de aproximadamente (T + 2) °C. Por isso é que adiciona-se a esta composição básica o benzoato de colesterila, cuja função é alargar a faixa de temperaturas coberta até aproximadamente 4 °C. O cloreto de colesterila serve para facilitar a orientação molecular, tornando as cores mais brilhantes e defi-

Figura Nº 2

Fórmula estrutural plana do Benzoato de Colesterila.
Os demais ésteres empregados são todos derivados de substituição no mesmo ponto.

Figura Nº 2

Fórmula estrutural plana do Benzoato de Colesterila.
Os demais ésteres empregados são todos derivados de substituição no mesmo ponto.



nidas.

Colocando apenas a mistura colestérica sobre a pele, ao iluminá-la com luz branca será observada a luz refletida pela mistura e pela pele, uma vez que o espalhamento seletivo nos cristais líquidos colestéricos dá-se preferencialmente num único comprimento de onda, deixando passar o resto do espectro, que é então refletido pela pele. Por tal motivo, é necessário recobrir esta previamente com uma tinta preta e fosca, cuja finalidade é a de suprimir todos os reflexos que não provenham da película colestérica.

Finalmente, os padrões de cores resultantes são registrados pela fotografia, permitindo assim analisá-los e compará-los posteriormente.

2.1 - Purificação dos cristais líquidos

O processo escolhido foi o da recristalização, por ser o mais citado na literatura^{6,8,9} de fácil execução e apresentar bons resultados. Tentou-se purificá-los também por cromatografia em coluna de sílica gel e posterior recristalização com solvente misto, mas com piores resultados.

O nonanoato e o benzoato de colessterila recristalizaram-se três vezes em etanol, diluindo a quente, filtrando e deixando esfriar. O cloreto de colessterila exigiu solvente misto, de clorofórmio e etanol, na proporção 1:3 seguindo-se a mesma técnica anterior. Não foi possível recristalizar o carbonato de oleil colessterila; ele forma uma massa pastosa, mesmo a baixas temperaturas, sem formar cristais, retendo boa quantidade do solvente usado.

Todos os cristais líquidos empregados são da marca Aldrich, sendo usado nonanoato de colessterila também da marca Sigma; os solventes tem pureza P.A.

2.2 - Preparo das misturas

Escolheu-se o cálculo das proporções em percentagem = ponderal ao invés de fração molar, por ser aquele mais rápido, e apresentar bons resultados na análise do comportamento das misturas, como veremos oportunamente. Para elaborar as curvas de calibração, usou-se uma balança Mettler H54; os componentes foram = depois colocados num pesa-filtro sobre o prato da balança, numa quantidade total de aproximadamente 0,2 g para as misturas básicas, e 0,5 g para as misturas completas dos quatro ingredientes.

As percentagens de benzoato e cloreto de colessterila = foram calculadas em função da mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colessterila, cuja massa é sempre considerada como 100%. Vejamos um exemplo: 107 g duma mistura de 60% nonanoato de colessterila, 40% carbonato de oleil colessterila, 6% de benzoato de colessterila e 1% de cloreto de colessterila, contém 60 g do primeiro, 40 g do segundo, 6 g de benzoato e 1 g de cloreto = de colessterila.

A fim de tornar a mistura homogênea e facilitar posteriormente sua aplicação em superfícies, diluiu-se em éter de petróleo P.A. a aproximadamente 20%. Este solvente apresenta as = vantagens de ser muito volátil e também inofensivo à pele, quando usado em pequenas quantidades como é o caso; os cristais líquidos empregados solubilizam-se nele facilmente à temperatura = ambiente.

No levantamento de curvas de calibração, a solução foi preparada e levada em seguida ao aparelho para as medições, a = fim de evitar que ela pudesse sofrer qualquer transformação que interferisse nos resultados.

2.3 - Curvas de calibração

As curvas tem por finalidade encontrar a relação entre

a temperatura da mistura e o comprimento de onda da luz refletida; elas dependem da natureza e proporção dos componentes.

No caso da mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colesterila, é necessária uma família de curvas, cada uma referente a uma determinada proporção entre ambos. Usou-se como referência a percentagem de nonanoato de colesterila, por ser o componente que apresenta, quando puro, fase colestérica a maior temperatura.

A fim de poder escolher a composição conveniente à termografia numa temperatura dada, dentro do intervalo coberto por todas as misturas referidas, definiu-se a temperatura de referência T_0 , como sendo aquela em que é refletida a cor verde ($\lambda = 500$ nm). Este comprimento de onda foi escolhido como referência = por corresponder aproximadamente à metade do intervalo de temperaturas coberto por uma mistura (Fig.3). Por sua vez este intervalo T , define-se pelas temperaturas a que são refletidas as cores violeta ($\lambda = 450$ nm) e vermelha ($\lambda = 650$ nm). O gráfico de T_0 em função da percentagem de nonanoato de colesterila, permitirá a escolha da composição conveniente ao mapeamento das temperaturas em torno do valor desejado, referente à mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colesterila. A composição das misturas definitivas, é feita após escolher qual a temperatura de referência destas (T_0) e o intervalo de temperatura mais conveniente (ΔT).

2.3.1 - Descrição do equipamento

O dispositivo experimental permite iluminar com luz monocromática a amostra mantida a temperatura constante (ou variável conforme programa), medindo a intensidade da luz refletida = (Figs. 4 e 5).

A fonte luminosa consiste numa lâmpada de xenônio acoplada a um monocromador Bausch & Lomb, de alta intensidade; o

comprimento de onda desejado escolhe-se através de manivela com contador digital, em intervalos mínimos de 1 nm. O monocromador possui fendas de entrada e saída reguláveis; estas foram ajustadas a fim de obter a melhor resolução possível sem que a intensidade da radiação monocromática fosse baixa demais para o detector usado. As referidas fendas regularam-se em 2,78 mm e 1,56 mm (entrada e saída respectivamente); desta maneira, a largura do espectro é de 10 nm, para um determinado valor nominal de comprimento de onda registrado no contador digital. Exemplo: regulando o aparelho para 500 nm, as radiações de 495 nm e 505 nm aparecerão com 50% da intensidade da primeira.

Escolheu-se um microscópio para incidir a luz monocromática na mistura e observar o espalhamento, por apresentar as seguintes vantagens: ilumina por reflexão, com ângulos de incidência e observação iguais e constantes (90°); possui sistema de polarização; concentra a observação em pequena área ($1,23 \text{ mm}^2$); adapta facilmente o detector, a fonte luminosa e o forno, e tem fonte de luz branca no próprio instrumento, muito útil na verificação das condições da mistura antes de fazer as medidas. Utilizou-se luz polarizada a fim de eliminar os reflexos provenientes da tampa do forno e do suporte da amostra; esta é colocada dentro dum forno especial para microscopia, do tipo "Hot Stage", cuja temperatura pode ser controlada, escolhendo-se valores fixos, ou variáveis com o tempo, segundo programa preestabelecido. O suporte da amostra consiste em duas lâminas de vidro, no meio das quais vai a mistura. No microscópio encaixa-se o detector de intensidade luminosa; por meio dum único botão, é possível desviar o raio de luz refletido da ocular para o detector. As especificações do material são as seguintes:

Microscópio.....marca Zeiss-Jena, modelo NU, com
dispositivo para iluminação por
reflexão; objetiva 4 x 0,10 / -
Lâmpada de Xe.....marca Bausch & Lomb, modelo
33-86-20-01

Figura Nº 3

Curva de calibração onde se vê a temperatura de referência (T_0), que serve de comparação entre as diversas curvas.

O intervalo térmico coberto pela mistura é definido - por:

$$\Delta T = T_1 - T_2$$

Isto representa a diferença entre as temperaturas a que são refletidas as cores violeta ($\lambda = 450 \text{ nm}$) e vermelha - ($\lambda = 650 \text{ nm}$).

$T(^{\circ}\text{C})$

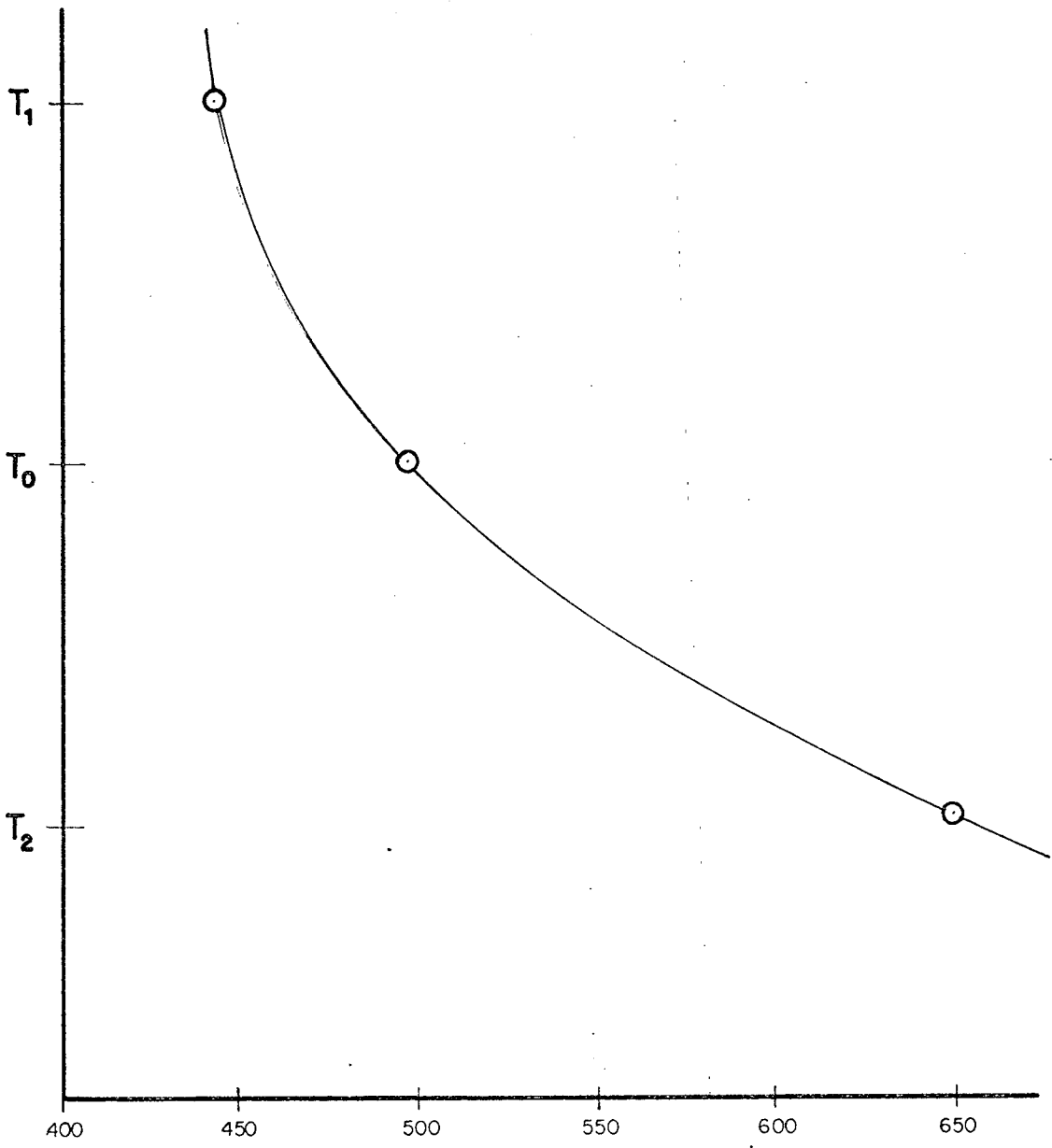


Figura Nº 4

Esquema do dispositivo usado na calibração das misturas
colestéricas:

- C : Unidade controladora do forno
- F : Forno
- L : Polarizadores
- M : Microscópio
- Mc : Monocromador
- X : Lâmpada de xenônio
- D : Detector
- P : Registrador de gráficos

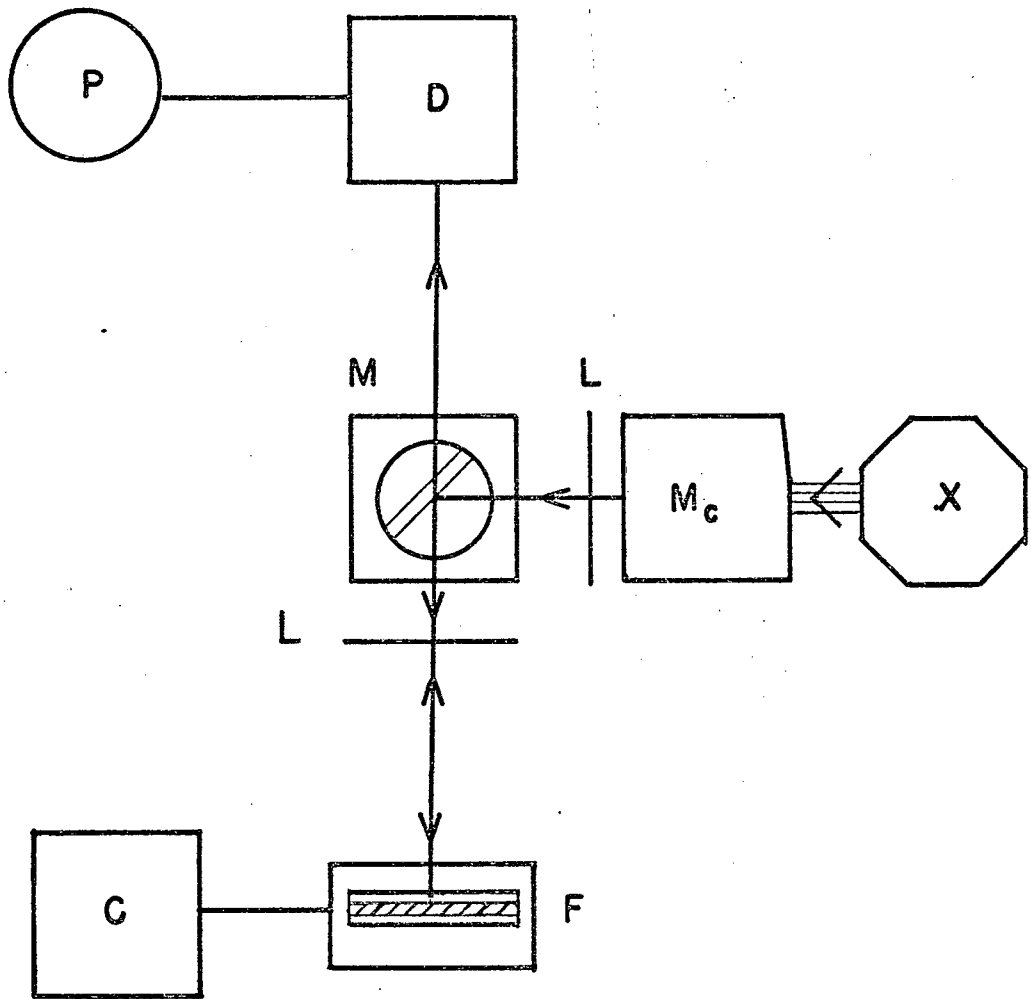


Figura Nº 5

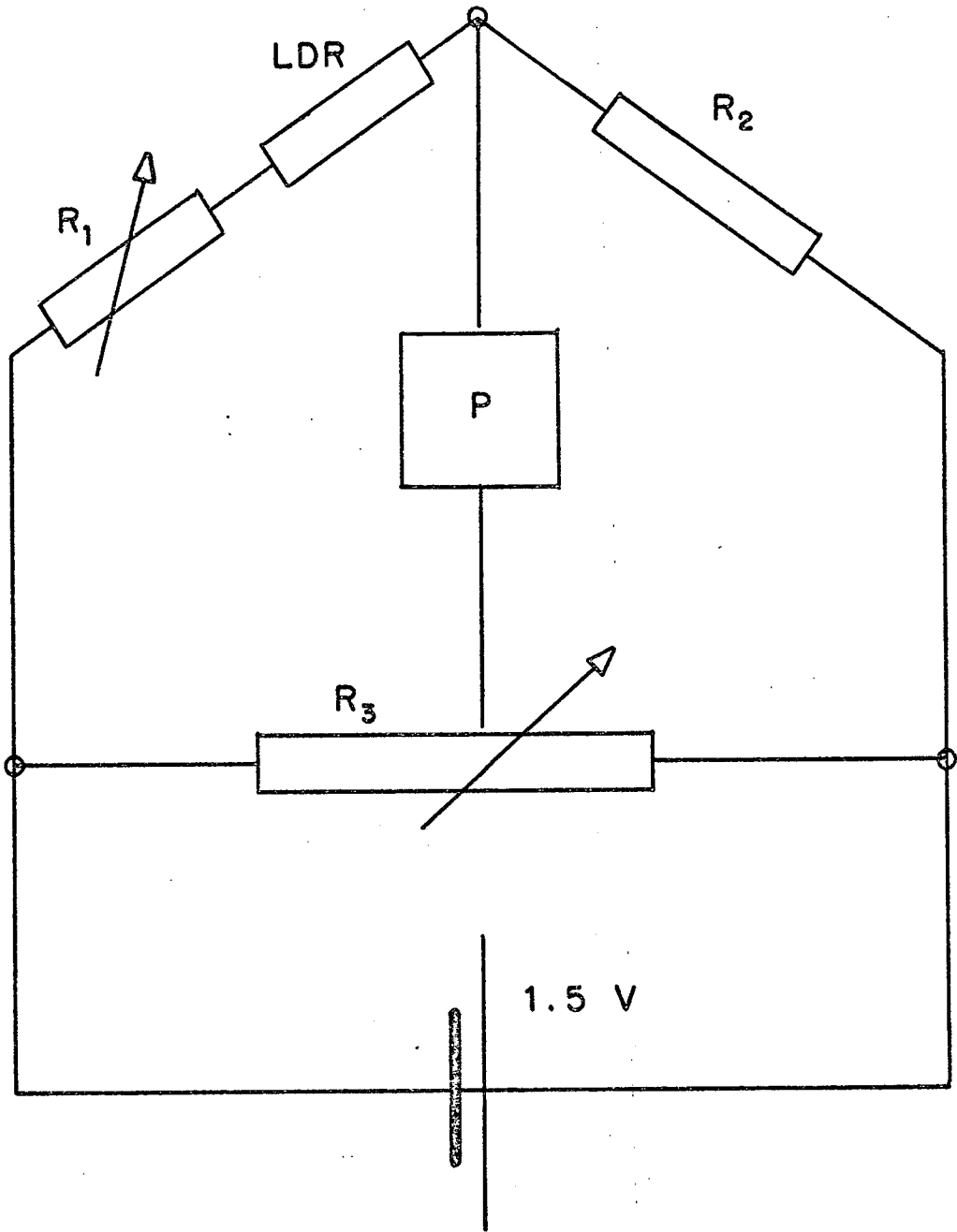
Vista geral do dispositivo para levantamento dos pontos das curvas de calibração.



Figura Nº 6

Esquema do detector de intensidade luminosa.

- P : Registrador de gráficos.
- LDR : Semicondutor cuja resistência elétrica varia com a intensidade luminosa incidente.
- R_1 : Resistor variável que atua como controle fino.
- R_2 : Resistor de 10000 ohm
- R_3 : Resistor variável (potenciômetro) de 100000 ohm que serve de controle grosso.



Monocromador.....marca Bausch & Lomb, modelo.....
 33-86-25
 Forno.....marca Mettler, modelo FP 52
 Detector.....feito no laboratório

O detector foi projetado e construído tendo em vista = as medidas pretendidas; de início fizeram-se experiências utilizando diversos tipos de transdutores: células fotovoltaicas, resistores LDR e fotodíodos, até encontrar um semicondutor com características de LDR (light dependent resistor) que apresentou a maior sensibilidade, sendo por isto escolhido. Foi montado numa ponte de Wheatstone modificada (Fig.6) onde dois braços foram = substituídos por potenciômetro que atua como ajuste "grosso", obtendo-se o "fino" por meio de reostato em série com o semicondutor LDR; o conjunto colocou-se numa pequena caixa de madeira, = montada no extremo superior do tubo do microscópio, em lugar re = servado originalmente à máquina fotográfica.

A ponte é alimentada por uma pilha de 1,5 V e o sinal de saída injeta-se num traçador de gráficos Linseis, que possui amplificador operacional de ganho regulável, com entrada de alta impedância; a função deste último é apenas amplificar a tensão de saída da ponte, facilitando a leitura e aumentando muito a sensibilidade do sistema.

Para medir a intensidade luminosa, utilizou-se a ponte não equilibrada, onde a tensão de saída depende do valor da resistência variável do LDR; não é necessário conhecer a função = que relaciona a ambas as grandezas, porque se deseja saber apenas quando a intensidade atinge um máximo, e não seu valor numérico.

2.3.2 - Calibração dos aparelhos

O forno e controlador Mettler FP 52 permite segundo

especificações do fabricante, regulagem da temperatura com precisão de $\pm 0,1$ °C em valor absoluto. Mediu-se o ponto de fusão de duas substâncias orgânicas (m-dinitrobenzeno e ácido benzoico), tendo coincidido os valores experimentais e tabelados para ambas dentro da precisão nominal do instrumento. O teste teve por finalidade comprovar as especificações do fabricante, e não a aferição do aparelho; por isso considerou-se o mesmo satisfatório com apenas duas medidas.

O sistema detector usado, permite registrar variações de intensidade luminosa de 0,1% sem interferência notável de ruído, e o comprimento de onda da luz monocromática pode variar, como vimos, em intervalos mínimos de 1 nm, com largura de pico de 10 nm. Assim, a sensibilidade do sistema é suficiente para detectar qualquer variação de comprimento de onda da luz refletida com resolução de 1 nm. A aferição do monocromador foi efetuada por meio duma lâmpada de mercúrio de alta pressão, ficando o erro na determinação do valor do comprimento de onda em ± 5 nm, ou seja, dentro da largura do pico de intensidade.

O espalhamento seletivo exige que a amostra esteja alinhada de maneira correta, isto é, que suas moléculas fiquem aproximadamente paralelas ao longo da amostra, no plano determinado pelas lâminas de vidro que a suportam. Isto obtém-se espalhando a mistura em solução de éter de petróleo a aproximadamente 20% = sobre duas lâminas de microscópio, por meio dum capilar. A continuação evapora-se o solvente com ar aquecido (secador de cabelo) unindo depois ambos vidros pela face contendo o cristal líquido; as bolhas de ar que sempre aparecem são eliminadas pressionando com os dedos a superfície externa das lâminas.

Basta deslizar uma lâmina sobre a outra para que a amostra tome a orientação desejada; sabe-se que esta é correta, quando a mistura reflete cores brilhantes e homogêneas em toda sua superfície; no caso de não haver orientação alguma, as cores não aparecem.

2.3.3 - Processo de medição

Há duas opções no levantamento dos dados experimentais: manter fixo o comprimento de onda e variar a temperatura, ou vice-versa. Escolhemos a segunda por encurtar muito o tempo das medidas, devido ao fato de não poder-se variar a temperatura a mais do que $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, sem que aumente o erro de sua leitura acima de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Inicialmente a mistura é aquecida até refletir o menor comprimento de onda visível; verifica-se a continuação, iluminando com luz branca, o alinhamento da amostra. Depois troca-se a iluminação para luz monocromática e varia-se manualmente o comprimento de onda até obter um máximo no detector, anotando-se o valor do comprimento de onda correspondente. Baixa-se depois a temperatura até novo valor, deixando tempo suficiente para atingir o equilíbrio (ao redor de 15 minutos), repetindo então o processo acima. É importante que a variação da temperatura seja de crescente; isto garante o melhor alinhamento da mistura e evita o perigo de mudança para a fase esmética no início das medidas, pois esta ocorre logo abaixo da temperatura em que a cor vermelha é refletida.

Escolhem-se intervalos de temperatura que permitam cobrir o espectro visível com seis ou mais valores; estes são mantidos constantes nas outras séries de medidas, num total de cinco para cada mistura, a fim de tomar os valores médios de comprimento de onda refletida a cada temperatura.

O detector é regulado de maneira que a ponte esteja equilibrada ao não haver reflexão pela amostra; a sensibilidade controla-se através da amplificação do traçador de gráficos.

2.4 - Confexão das misturas para a pele

A temperatura da pele humana varia bastante com a natureza da pessoa, condições do meio ambiente, região do corpo, estado de saúde, etc. Por outro lado, as misturas colestéricas são muito sensíveis, isto é, refletem todas as cores do espectro visível num pequeno intervalo térmico, permitindo desse modo observar com nitidez alterações da temperatura da pele inferiores a $0,1^{\circ}\text{C}$.

Atendendo a esses fatos, tornou-se necessário confeccionar várias misturas, abrangendo cada uma delas temperaturas diferentes, com pequena faixa comum entre cada duas misturas sucessivas. Quando de sua utilização, escolhe-se a mistura com a temperatura de referência (T_0) mais próxima da média da pele, medida previamente com um termômetro de contato.

O cálculo da composição destas misturas é simples, e atende aos seguintes requisitos: intervalo térmico desejado, temperatura de referência e correções devidas à adição de cloreto de colesterila (para melhorar o alinhamento molecular), e também diferença entre os reagentes utilizados nas misturas com aqueles empregados no levantamento das curvas de calibração (ver 3.5).

2.4.1 - Aplicação das misturas sobre a pele

Como vimos anteriormente, torna-se necessário eliminar toda reflexão que não seja a da mistura colestérica, para poder observar claramente as cores desta. Isto se consegue espalhando primeiro sobre a pele uma tinta preta e fosca. De início, foi tentado a indicada na literatura⁸ que consiste em negro de fumo, misturado com solução de álcool polivinílico em água; os resultados não foram satisfatórios a não ser quando se diminuía a granulometria do negro de fumo por meio de moinho de bolas e peneira de 350 mesh, processo bastante demorado e trabalhoso. Também

fez-se necessário adicionar um detergente a fim de alterar a tensão superficial da solução, permitindo que esta molhe completa - mente a pele, sem escorrer.

Finalmente experimentou-se tinta "gouache" marca He - ring, usada em maquilagem de teatro, com ótimos resultados, sendo por isso adotada; as vantagens desta escolha são óbvias.

A literatura⁸ recomenda aplicar a tinta preta com pistola vaporizadora, a fim de obter uma camada homogênea; experi - mentou-se esse método e o espalhamento por pincel, sendo ambos = os resultados equivalentes, escolhendo-se então o segundo méto - do, por ser mais simples e requerer menos tempona aplicação.

A mistura colestérica é espalhada por meio da pistola, pois não é possível obter uma camada de espessura constante por outro método. Isto se faz após secar a tinta preta (leva ao redor de 10 minutos), aguardando tempo suficiente para evaporar o solvente. Após, aparecem as cores conforme a temperatura da pele; estas podem ter seu brilho aumentado passando-se um pa - pel de seda sobre a mistura uma vez evaporado o éter de petró - leo, pois isto aumenta a orientação molecular.

2.5 - Registro Fotográfico

Para poder observar melhor as cores espalhadas, convém sempre utilizar iluminação oblíqua à superfície da pele, estando a máquina fotográfica próxima da normal; esta disposição também evita problemas de reflexos indesejáveis que podem mascarar as cores espalhadas.

Utilizaram-se nas experiências duas lâmpadas azuis do tipo "Photoflood", de 500 W cada, especiais para fotografia, por emitirem luz com espectro semelhante ao da luz natural. É neces - sário que estas fiquem a prudente distância (maior do que um me - tro) a fim de não aquecerem a superfície da pele, interferindo na termografia.

Obtiveram-se bons resultados na fotografia com uma máquina Zeiss Ikon modelo Contaflex Super BC, com objetiva Tessar: 2.8/50 e lente de aproximação Proxar $f = 0,5$ m. O filme utilizado foi o Fujichrome R100 (diapositivo).

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Purificação do nonanoato de colessterila

Como já foi visto (2.2), a concentração do nonanoato = de colessterila será a referência para a escolha das misturas básicas; daí surge a necessidade de usá-lo no maior grau de pureza a fim de garantir uma melhor reprodução futura dos resultados.

Utiliza-se como critério para avaliar o maior ou menor grau de pureza, a curva de temperatura versus comprimento de onda da luz refletida. Os resultados estão na Fig.7. Quanto mais alta for a temperatura a que um determinado comprimento de onda é refletido, tanto maior o grau de pureza da substância; assim sendo, vê-se que o nonanoato de colessterila da marca Sigma é muito superior ao da Aldrich, quanto à sua pureza.

3.2 - Calibração da mistura básica

A mistura de nonanoato com carbonato de oleil colessterila foi calibrada em diversas concentrações, variando em 40% a 100% de nonanoato (Aldrich), em intervalos de 10%. Percentagens mais baixas de nonanoato não foram possíveis de calibrar devido a que o equipamento utilizado não permite operar a temperaturas inferiores à ambiente. Na Tabela Nº1 temos os dados obtidos para a mistura de 50% de nonanoato, e na Fig.8 o gráfico respectivo. O conjunto de todas as curvas pode ser visto no gráfico da Fig.9; traçando neste último uma perpendicular ao eixo do comprimento de onda, no valor de 500 nm, obtem-se uma série de temperaturas de referência, correspondentes aos pontos de intersecção da perpendicular com as curvas correspondentes a cada mistura. Desta maneira construiu-se o gráfico da Fig.10, que permite escolher a composição da mistura básica para uma temperatura de

Figura Nº 7

Curvas de calibração do nonanoato de colesterila, onde aparece a influência dos diversos graus de pureza deste composto, assim como de sua procedência (das marcas Aldrich e Sigma).

- A : Aldrich, após eluir em coluna de sílica gel e posterior re cristalização.
- B : Aldrich, sem purificar.
- C : Aldrich, após recrystalizar três vezes em etanol.
- D : Sigma, sem purificar.
- E : Sigma, após recrystalizar três vezes em etanol.

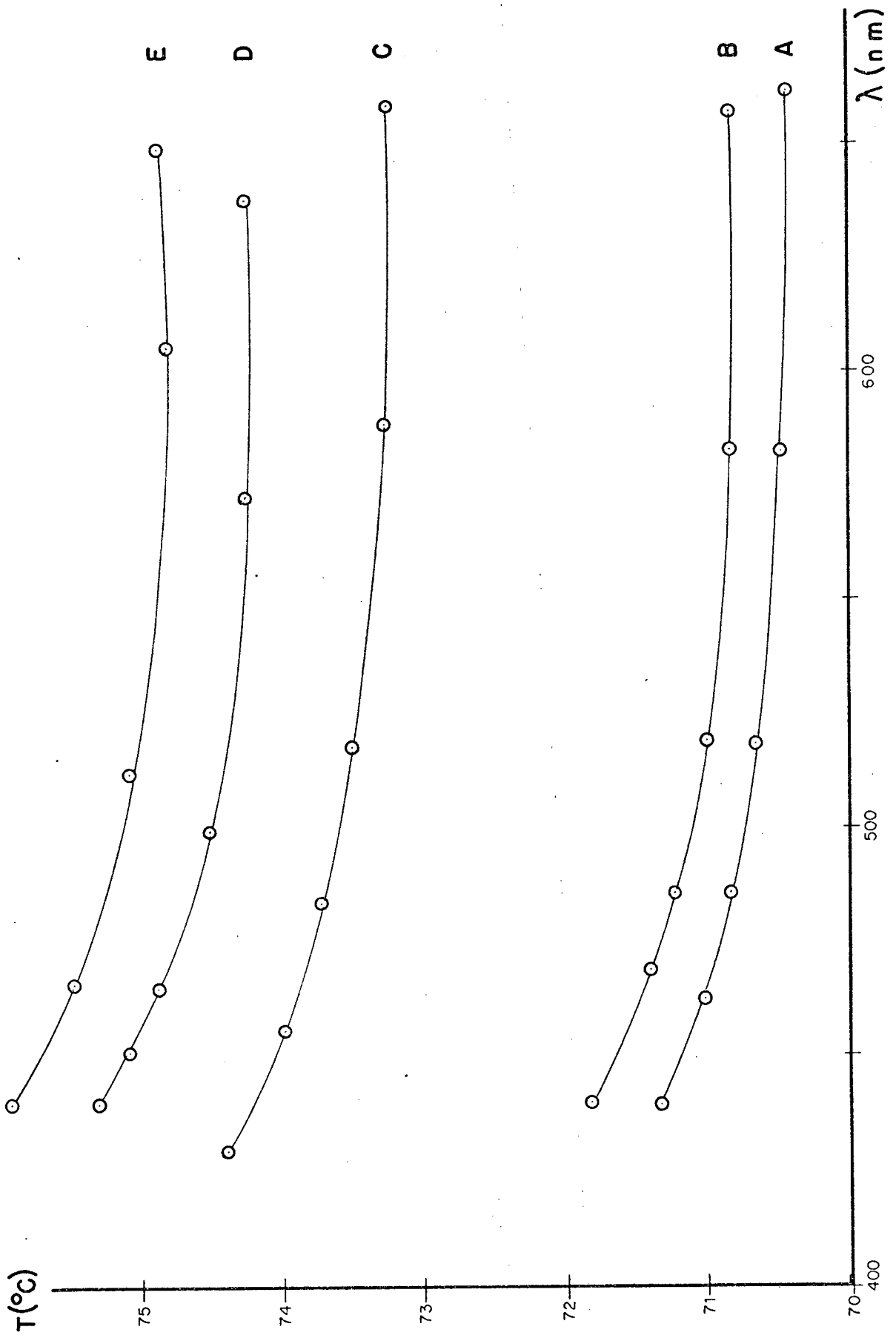


Tabela Nº 1

Dados experimentais obtidos na calibração duma mistura básica de nonanoato de colessterila e carbonato de oleil colessterila em partes iguais (50%). Foram feitas cinco séries de medidas com as mesmas temperaturas cada, e calculados os valores médios dos comprimentos de onda, e os desvios médios ($\overline{\Delta \lambda}$) de cada comprimento de onda.

T °C	λ (nm)						$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Delta\bar{\lambda}$ (nm)
31,4	416	419	415	417	417	420	417	1
31,2	422	427	425	420	422	423	423	2
31,0	428	433	440	428	433	434	433	3
30,8	442	443	444	435	447	442	442	3
30,6	450	452	464	446	456	452	453	4
30,4	468	467	470	467	467	469	468	1
30,2	480	476	490	468	484	482	480	5
30,0	504	500	517	498	502	508	504	5
29,8	527	522	535	515	525	526	525	4
29,6	548	547	558	536	553	546	548	5
29,4	574	572	570	570	580	573	573	3
29,2	603	606	625	690	611	617	609	9
29,0	645	648	625	627	646	643	639	9
28,8	690	692	668	682	690	690	685	6

Figura Nº 8

Curva de calibração duma mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colessterila em partes iguais (50%). Os da dos respectivos estão na Tabela Nº 1.

T(°C)

310

300

290

450

500

550

600

650

λ (nm)

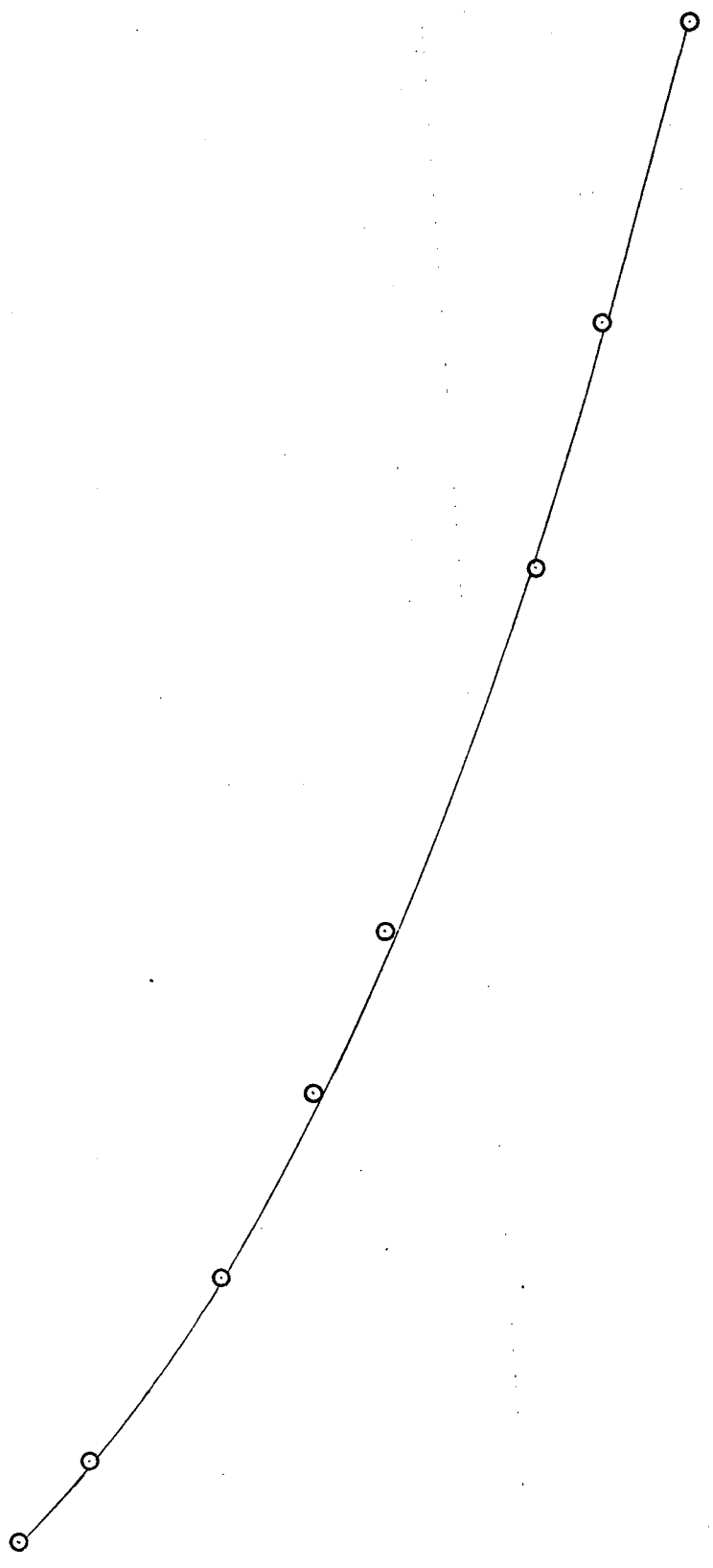


Figura Nº 9

Curvas de calibração para uma série de misturas básicas de nonanoato e carbonato de oleil colessterila, de proporções diferentes; estas variam desde 40% (curva "a") até 100% de nonanoato de colessterila (curva "g"), em intervalos de 10% cada.

T(°C)

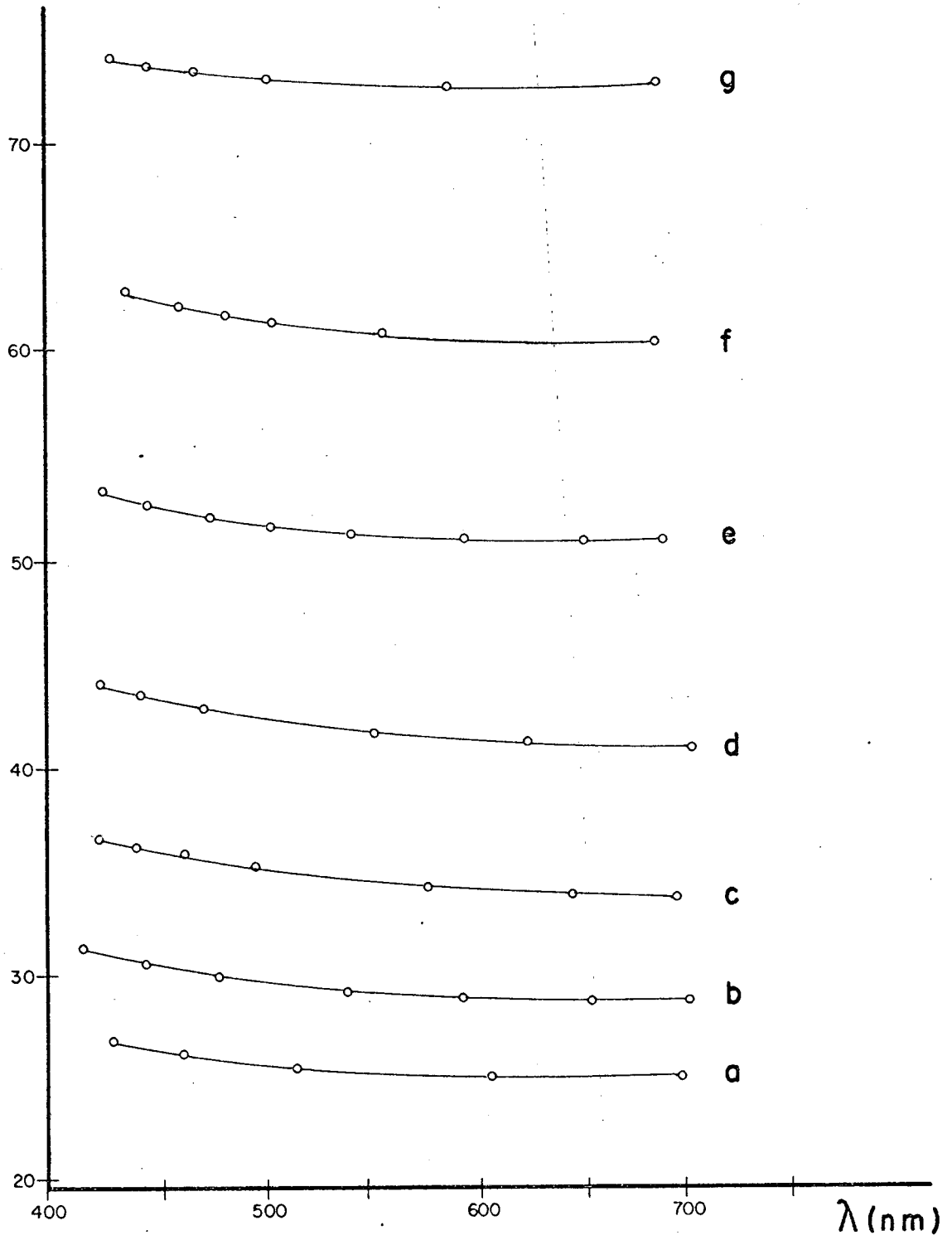


Figura Nº 10

Variação da temperatura de referência (T_0) das diversas misturas básicas de nonanoato e carbonato de oleil colesterila, em relação à concentração do nonanoato de colesterila, medida em percentagem ponderal (% NC).

T_0 (°C)

70

60

50

40

30

20

% NC

100

90

80

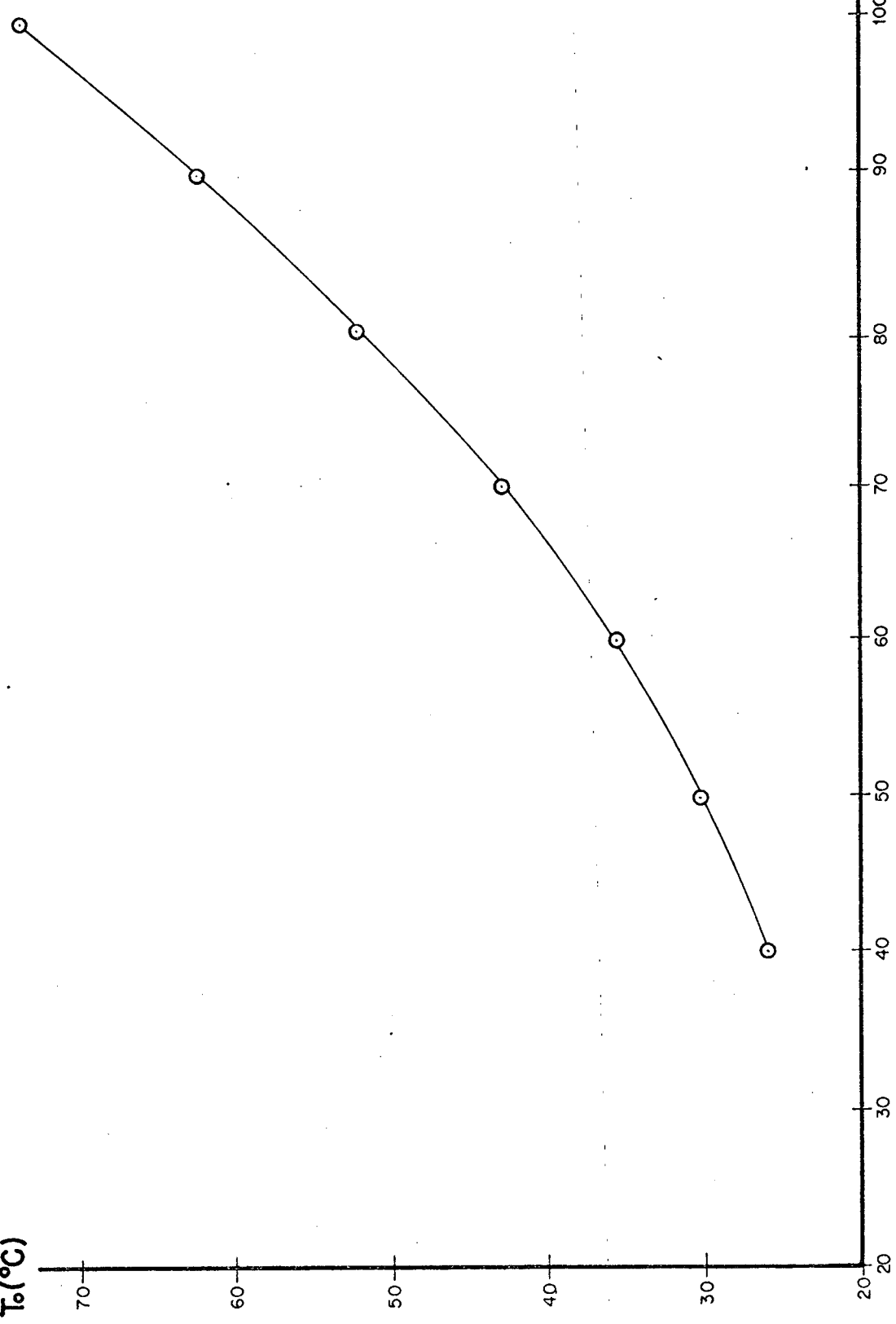
70

60

50

40

30



referência predeterminada.

3.3 - Calibração da mistura ternária

Adicionando benzoato de colessterila à mistura básica, observam-se dois efeitos importantes: diminui a temperatura de referência da mistura, e o intervalo de temperaturas abrangido = pela mesma aumenta. Ambos efeitos tornam-se mais pronunciados = com o aumento da concentração do benzoato, e por isso foi necessário levantar diversas curvas de calibração, que aparecem na Fig.11.

Definimos o intervalo T , como a diferença entre as = temperaturas a que uma mistura de composição definida reflete = as radiações com comprimento de onda de 450 nm e 650 nm; comparando seus valores para várias concentrações de benzoato numa = mistura básica de 50% de nonanoato de colessterila, obteve-se o gráfico da Fig.12. A reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados tem o coeficiente angular de $0,221 \text{ } ^\circ\text{C} / \% \text{ BC}$ (graus Celsius por percentagem de benzoato).

Comparando também a temperatura com que as diversas = misturas ternárias refletem a luz verde (500 nm), obtem-se outra reta cuja inclinação é de $-0,566 \text{ } ^\circ\text{C} / \% \text{ BC}$ (método dos mínimos-quadrados); ver a Fig.13.

3.4 - Adição de cloreto de colessterila

Este último componente serve para aumentar o brilho = das cores refletidas, provavelmente através dum melhor alinhamento molecular; infelizmente ele também diminui as temperaturas a serem mapeadas pela mistura, de maneira que se faz necessário conhecer quantitativamente este efeito. O método empregado consiste em adicionar o cloreto em porções variáveis a uma mistura =

Figura Nº 11

Curvas de calibração duma mistura de 50% de nonanoato de coleslerila com carbonato de oleil coleslerila, à qual foram adicionadas proporções variáveis de benzoato de coleslerila.

- a : mistura básica pura
- b : 3,8 % de benzoato de coleslerila
- c : 8,0 % de benzoato de coleslerila
- d : 10,5% de benzoato de coleslerila

T(°C)

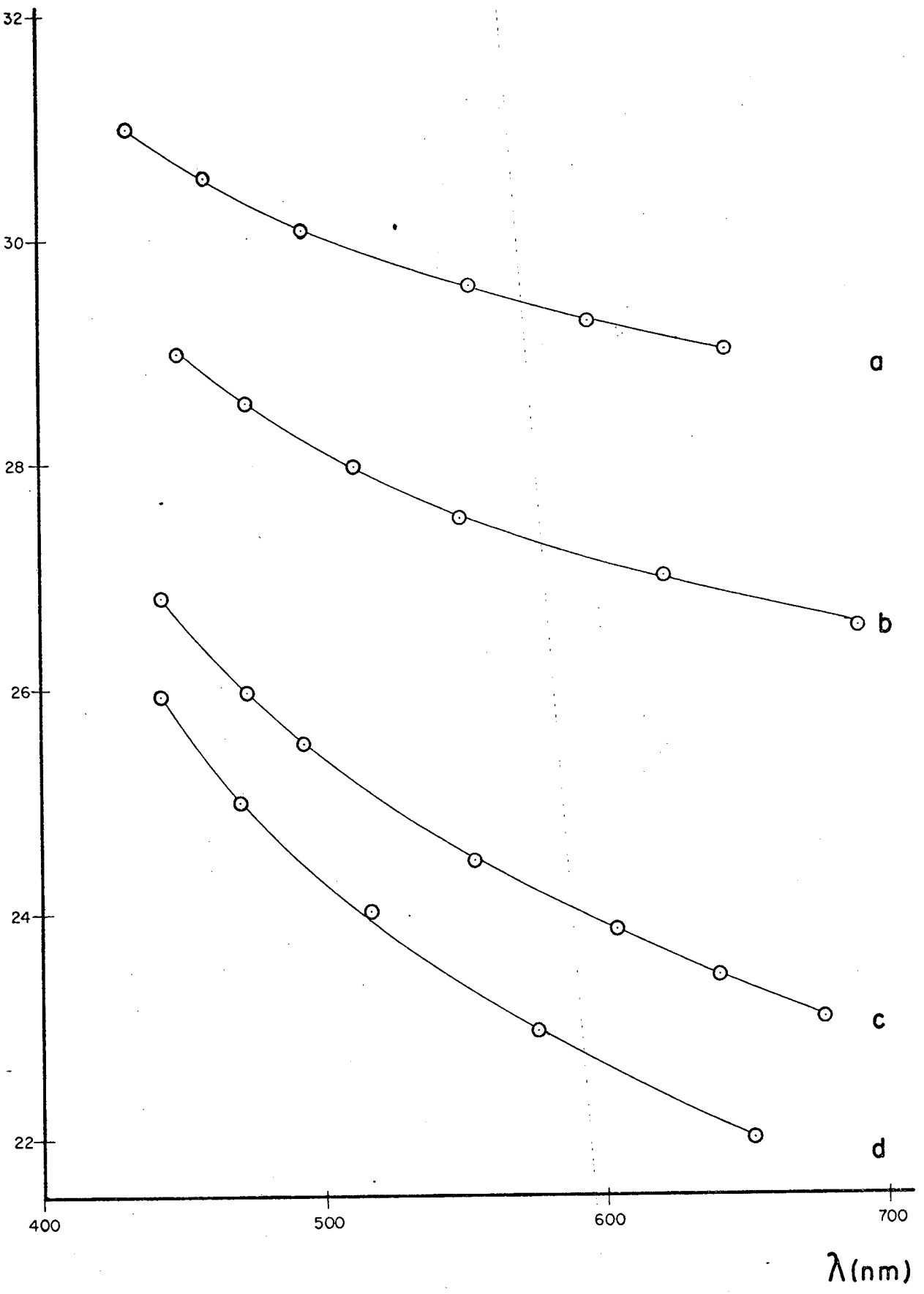


Figura Nº 12

Variação do intervalo de temperatura (ΔT) coberto por uma mistura básica de 50% de nonanoato de colessterila e carbonato de oleil colessterila, à qual foi adicionado benzoato de colessterila em proporções variáveis (%BC).

Coeficiente angular = $0,221 \text{ } ^\circ\text{C}/\% \text{BC}$

$\Delta T(^{\circ}\text{C})$

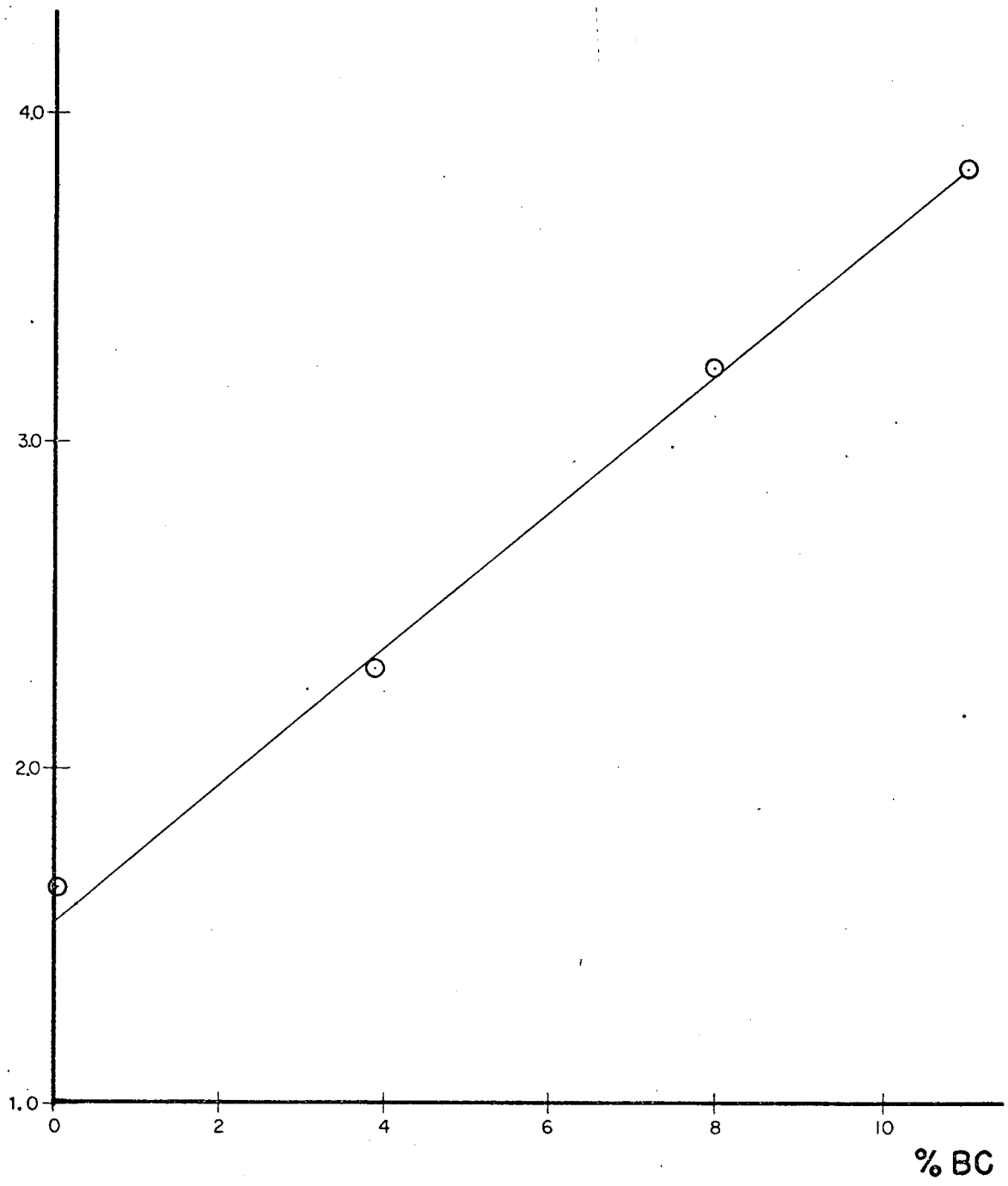


Figura Nº 13

Variação da temperatura de referência duma mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colessterila a 50%, na - que foi adicionado benzoato de colessterila em proporções variáveis (%BC).

$$\text{Coeficiente angular} = -0,566 \text{ } ^\circ\text{C}/\% \text{BC}$$

$T_0(^{\circ}\text{C})$

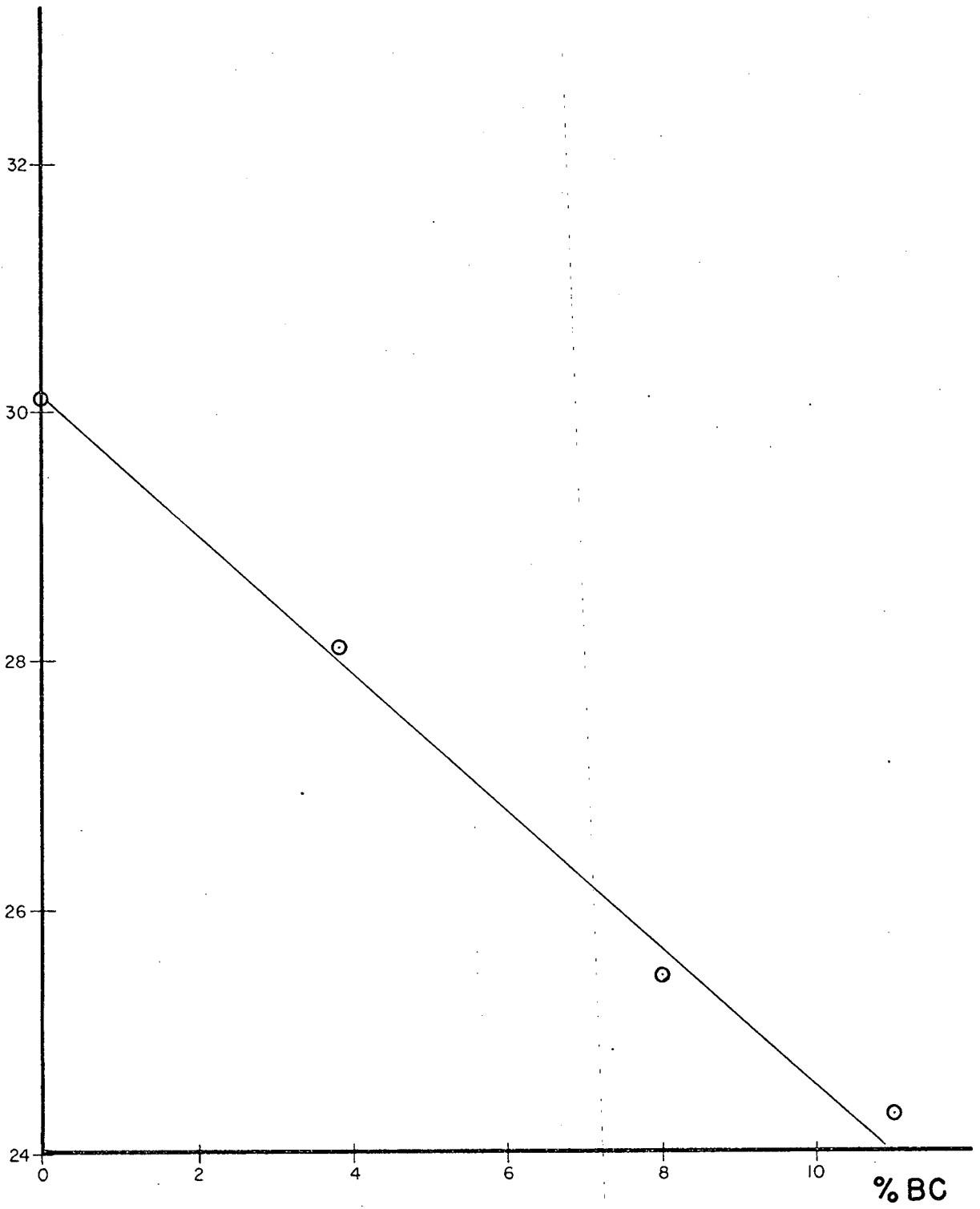


Figura Nº 14

Variação da temperatura de referência duma mistura de 50% de nonanoato e carbonato de oleil colésterila, à qual foi a dicionado cloreto de colessterila em proporções variáveis(% ClC).

Coeficiente angular = $-1,35 \text{ } ^\circ\text{C}/\% \text{ClC}$

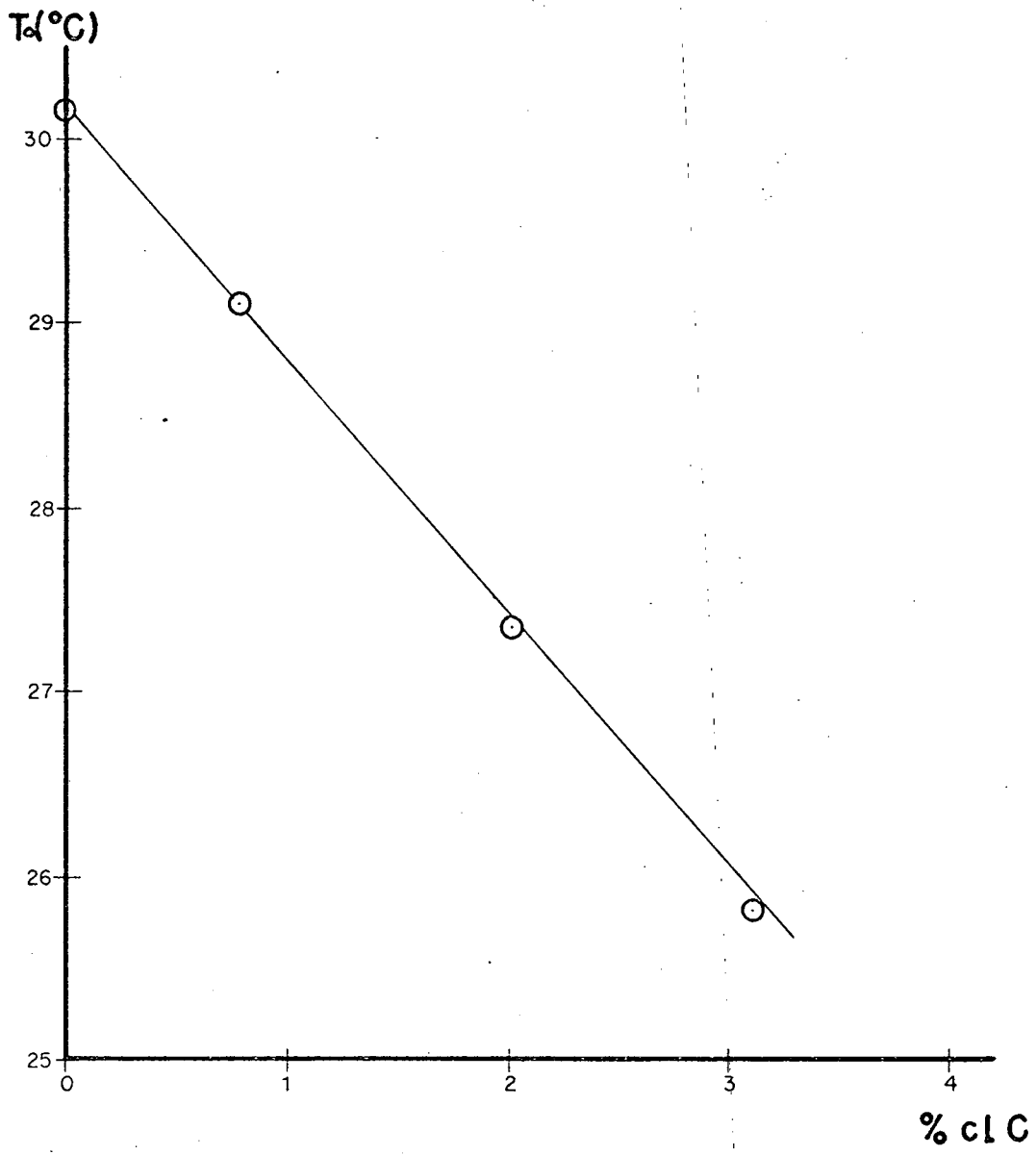
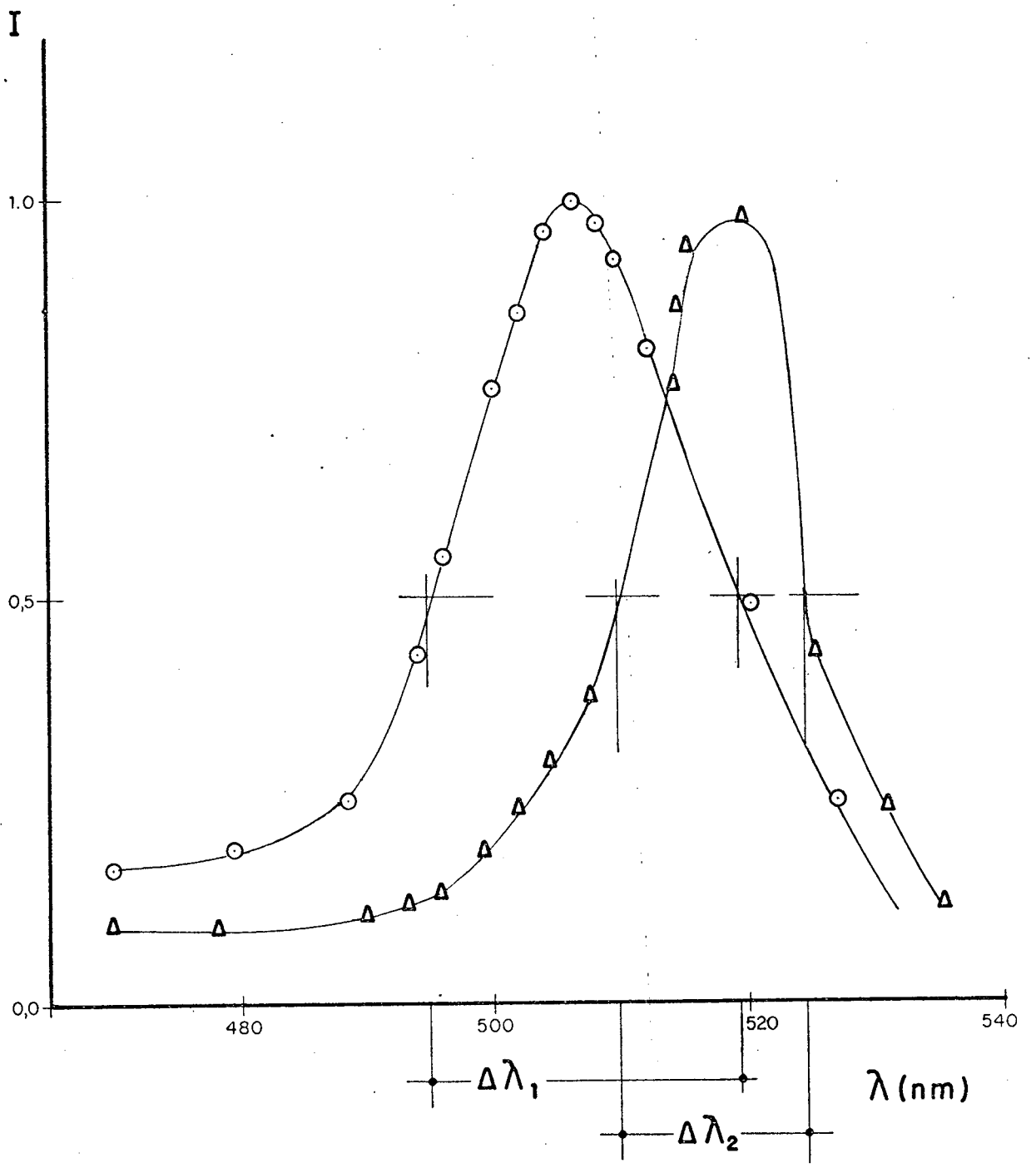


Figura Nº 15

Variação da intensidade da luz refletida com o comprimento de onda da luz incidente, para uma mistura básica de 50 % de nonanoato de colesterila (curva marcada por círculos) e para outra mistura idêntica, à qual foi adicionado 1 % de cloreto de colesterila (curva marcada por triângulos). As curvas são normalizadas, e não representam os valores absolutos das medidas. Nelas observa-se claramente o efeito da adição do cloreto de colesterila, ao reduzir a largura do pico, de 24 nm ($\Delta\lambda_1$) para 16 nm ($\Delta\lambda_2$).



básica de 50% de nonanoato de colestérol, fazendo a seguir o gráfico da variação da temperatura de referência, em função da concentração do cloreto (Fig.14). O resultado foi novamente uma reta com coeficiente angular ajustado pelos mínimos quadrados igual a $-1,35 \text{ }^\circ\text{C} / \% \text{ ClC}$ (graus Celsius por porcentagem de cloreto de colestérol). Comprovou-se ser suficiente a proporção = de 1% de cloreto, para obter o melhor alinhamento possível pelo emprego dessa substância. O critério utilizado a fim de avaliar esta última grandeza consiste em traçar um gráfico da intensidade da luz refletida em função do comprimento de onda, mantendo a temperatura constante (Fig.15); quanto maior o alinhamento molecular, menor a largura do pico. Conseguimos os valores de 24 nm e 16 nm para as misturas sem e com cloreto de colestérol, respectivamente. A largura mede-se na metade da altura do pico, como sempre. Adicionando mais cloreto não se verifica diminuição notável da largura do pico, e por isso concluímos ser suficiente a proporção de 1% deste componente.

3.5 - Misturas definitivas

Tomando por base os dados obtidos, confeccionamos finalmente três misturas que abrangem um intervalo total entre.... $32,4 \text{ }^\circ\text{C}$ e $18,0 \text{ }^\circ\text{C}$, suficientes para cobrir todas as temperaturas da pele humana em condições normais. Cada mistura abarca um intervalo de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, o que deixa ampla margem de recobrimento entre as faixas de temperatura de cada uma. A composição das mesmas aparece na Tabela Nº2, e os gráficos respectivos (curvas de calibração) na Fig.16. Vejamos a seguir, a título de exemplo, o cálculo da mistura Nº1:

Intervalo de temperatura desejado (T).....2,8 °C

-Observando o gráfico da Fig.12, constatamos que a este intervalo corresponde uma proporção de 6 % de benzoato de coles_{terila}.

Temperatura de referência desejada (T_0).....36,5 °C

Correção devida à inclusão de 1% de cloreto de colesterila: $1 \times 1,3 = \dots\dots\dots 1,3$ °C

Correção devida à inclusão de 6% de benzoato de coles_{terila}: $6 \times 0,566 = \dots\dots\dots 3,4$ °C

Correção pelo uso de nonanoato Sigma (ver 4.2).....-1,1 °C

Soma.....40,1 °C

O valor desta soma é a temperatura de referência da mistura básica. Indo ao gráfico da Fig.10, vemos que a composição desta é de 66% de nonanoato de coles_{terila} e 34% de carbonato de oleil coles_{terila}.

A correção devida ao benzoato de coles_{terila} foi calculada, como vimos, tendo em vista a quantidade de 6%, relativa a um intervalo térmico de 2,8 °C. Este intervalo escolheu-se arbitrariamente, a fim de dotar a cada mistura uma latitude térmica considerável, sem diminuir sua sensibilidade além do permitido, ou seja, que possibilite com segurança observar variações de temperatura iguais a 0,1 °C.

A correção pelo uso de nonanoato de coles_{terila} de procedência diferente daquela empregada na elaboração das curvas de calibração, será vista no próximo capítulo (4.2).

Para comprovar a exatidão deste cálculo, foi elaborada uma mistura com as características acima, e medida a sua temperatura de referência. A diferença entre o valor calculado e o experimental, para T_0 , foi de apenas 0,1 °C, o que demonstra uma boa concordância entre ambos, e a viabilidade do método de cálculo (Tabela Nº2). O intervalo térmico medido foi de 3.1 °C, mos -

Tabela Nº 2

Composição das misturas definitivas para mapeamento térmico da pele humana; suas curvas de calibração encontram-se na Fig. 16.

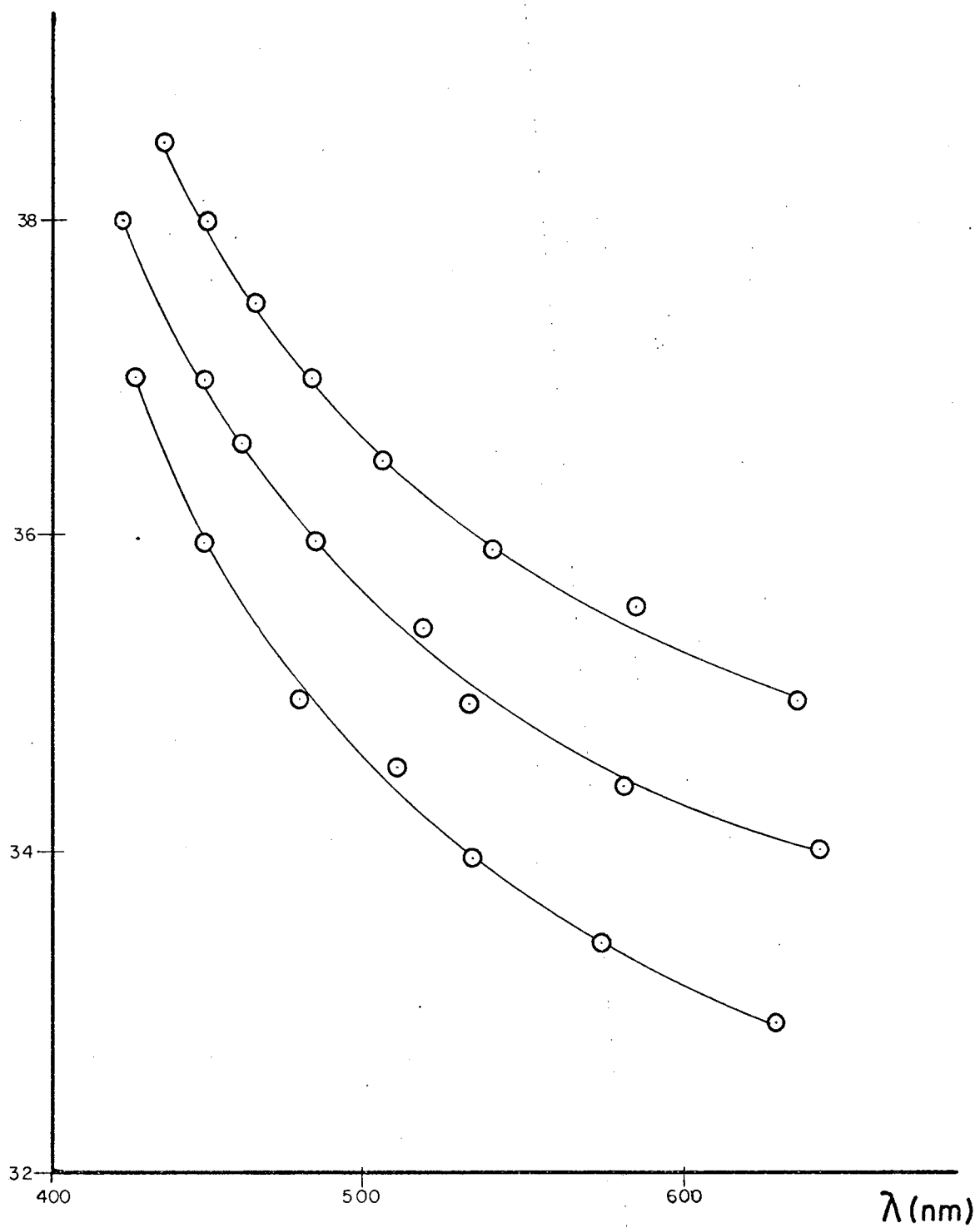
- % NC : Percentagem ponderal de nonanoato de colesterila na mistura básica.
- % COC : Percentagem ponderal de carbonato de oleil colesterila na mistura básica.
- % BC : Percentagem ponderal de benzoato de colesterila adicionado à mistura básica, tomada como 100% (ver 2.2).
- % ClC : Percentagem ponderal de cloreto de colesterila adicionado à mistura básica, tomada como 100% (ver 2.2).
- Toc : Temperatura de referência da mistura, calculada conforme o ítem 3.5.
- Toe : Temperatura de referência medida experimentalmente.
- ΔT : Diferença entre as temperaturas de referência experimental e calculada.

Mistura	% NC	%COC	% BC	%ClC	Toe °C	Toe °C	ΔT °C
1	64	36	6	1	36.5	36.6	0.1
2	65	35	6	1	35.2	35.6	0.4
3	66	34	6	1	34.8	34.6	0.2

Figura Nº 16

Curvas de calibração para as misturas definitivas de mapeamento térmico da pele. A composição das mesmas encontra-se na Tabela Nº 2.

T(°C)



trando haver uma diferença entre os valores teórico e experimental de $0,3^{\circ}\text{C}$, o que é aceitável, pois a temperatura média da pele medida com um termômetro de contato digital não oferece maior precisão.

3.6 - Mapeamento térmico da pele

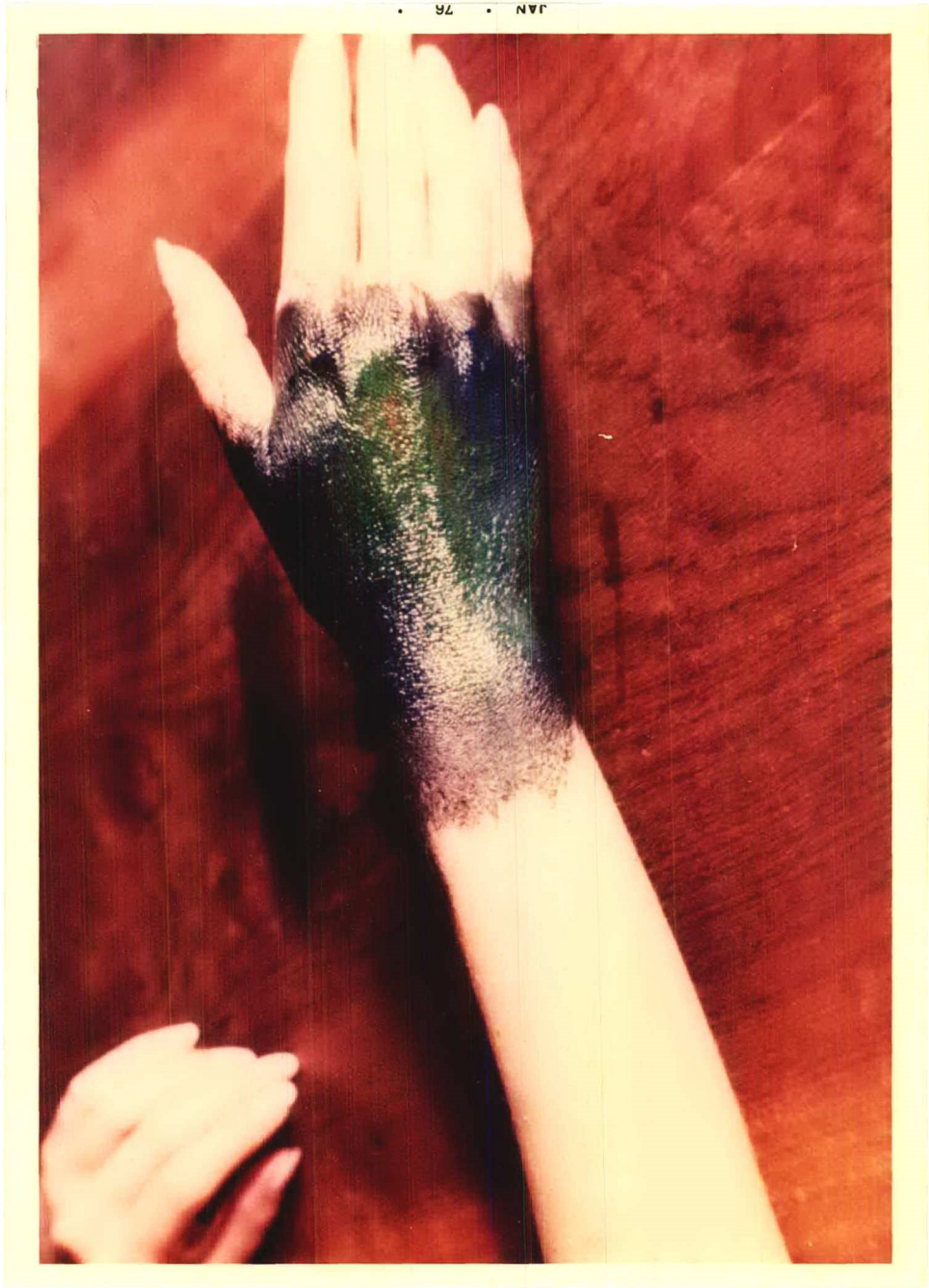
Nas Figs. 17 e 18 podem ver-se as termografias obtidas em dois estados diferentes duma mão. A primeira foi tirada com a pessoa em repouso, em ambiente com ar condicionado. Nela pode ser notada a variação suave de temperatura na superfície da pele; as pequenas manchas vermelhas que correspondem à proximidade de veias, devem-se a que o sangue que retorna da extremidade dos dedos possui temperatura mais baixa devido à troca de calor com o meio ambiente.

A Fig.18 mostra a termografia da mesma mão após mergulhar parcialmente os dedos em água com gelo. Neste caso, o sangue que volta é bem mais frio, fazendo com que as veias apareçam com nitidez. Note-se que à medida que o sangue corre ao longo das veias, vai sendo aquecido; isto se observa facilmente pela variação de cores que vai desde o preto, na proximidade dos dedos, até o azul, já sobre o pulso. A cor preta sobre as veias, resulta do fato da temperatura ser, naqueles locais, inferior à de reflexão do vermelho; provavelmente nesses locais a mistura já não se encontra na fase colestérica. Também pode ser vista a brusca variação de temperatura no sentido perpendicular ao da corrente sanguínea.

Sendo empregada a mistura N^o1, as cores observadas indicam temperaturas que variam desde aproximadamente 33°C (cor vermelha) até 37°C , nas regiões azul-escuro.

Figura Nº 17

Termografia duma mão. Foi usada a mistura Nº1, e as cores indicam temperaturas que variam entre aproximadamente... 33 °C (vermelho) e 37 °C (azul escuro). As pequenas manchas a laranjadas correspondem ao sangue venoso que retorna com menor temperatura, devido à troca de calor existente nos dedos.



JAN • 76 •

Figura Nº 18

Termografia duma mão, onde vemos o efeito da imersão parcial dos dedos em água com gelo. O sangue venoso, que retorna da extremidade dos dedos, tem temperatura muito baixa em relação à da mão, fazendo com que apareça na superfície da pele o desenho das veias. Pode ser observado, através da variação de cores, o paulatino aquecimento do sangue à medida que ele se desloca dentro das veias. Também pode ser notado o gradiente de temperatura existente no sentido transversal ao da corrente sanguínea, na proximidade dos dedos. A cor preta que aparece sobre as veias e dedos, deve-se a que a temperatura ali é tão baixa, que a mistura de cristais líquidos saiu fora da fase colestérica, ou está refletindo luz abaixo do vermelho.



JAN • 76

4. COMENTÁRIOS E CONCLUSÃO

Após haver calibrado a mistura básica de nonanoato e carbonato de oleil colessterila, e medido o efeito sobre a mesma exercido pelo benzoato e cloreto de colessterila, determinou-se o método de calcular a composição de misturas colestéricas a fim de estudar a distribuição de temperaturas da pele ao redor dum valor dado, denominado de temperatura de referência (T_0). Também pode ser calculada a composição de maneira tal, que o intervalo de temperaturas abarcado pela mistura dos quatro componentes seja regulada, dentro dos limites por eles permitidos. A fim de mapear termicamente a pele em condições normais do meio ambiente elaboraram-se três misturas, que mostraram ser o método de cálculo suficiente para a precisão com que pode ser medida a temperatura da pele com recursos mais sofisticados, tais como um termômetro digital de contato.

Nos cálculos mostrou-se necessário introduzir uma correção devida a que o nonanoato de colessterila varia muito em sua pureza, segundo a procedência, e levou-se em consideração também o erro efetuado nas diversas medidas que originaram as curvas de calibração.

4.1 - Emprego do nonanoato de colessterila

Na fig.7 vimos que o nonanoato de colessterila da marca Sigma é bem mais puro que o da marca Aldrich, pois apresenta a curva de calibração em temperaturas mais elevadas, mesmo após submeter ambos ao mesmo processo de purificação. Assim sendo, as curvas de calibração para a mistura básica (Figs. 9 e 10), feitas com o composto Aldrich, apresentam uma pequena diferença com os dados experimentais duma mistura básica feita com nonanoato Sigma.

Existem dois caminhos para resolver o problema: purificar o nonanoato da Aldrich até igualá-lo ao da Sigma, fazendo então as curvas de calibração, ou corrigir os dados obtidos para o novo componente. Optamos pelo último, pois o processo de purificação é sempre demorado, exigindo técnicas e equipamentos mais sofisticados do que a recristalização. O que se deseja é apenas calcular a composição duma mistura que vai operar no intervalo de aproximadamente $2,5^{\circ}\text{C}$; uma variação da ordem de $0,1^{\circ}\text{C}$ não irá alterar seu uso no mapeamento térmico da pele. Desta maneira o efeito de impurezas no nonanoato de colesterila é compensado.

4.2 - Erros

Ao construir as curvas de calibração que serviram de base ao cálculo das misturas definitivas, foram feitas medidas de temperatura, massa e comprimento de onda; a relação entre estas grandezas foi estabelecida por meio de gráficos. Assim sendo, a influência no resultado final do erro cometido em cada medida, deve ser entendida através das curvas obtidas.

A quantidade de mistura básica preparada para as medidas de calibração, foi ao redor de $0,2\text{ g}$ para cada amostra, e a precisão da balança usada é de $\pm 5 \times 10^{-5}\text{ g}$; isto faz com que o erro cometido no cálculo da percentagem de nonanoato de colesterila na mistura, seja da ordem de $0,1\%$. O comprimento de onda da luz monocromática incidente, pode ser considerado preciso dentro dum intervalo de 1 nm , e a temperatura é confiável no intervalo de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (2.3.2). Observando agora o gráfico da Fig.8, vemos que esta variação ao redor da temperatura de referência T_0 corresponde a 10 nm no comprimento de onda da luz refletida com maior intensidade. Também ao consultar o gráfico da Fig. 10 observa-se que aquela variação corresponde a outra de aproximadamente 7% na concentração do nonanoato de colesterila.

Estes dados mostram que os erros cometidos na medida = da proporção da mistura básica, e no comprimento de onda da radiação incidente, ficam dentro dos limites impostos pela regulação de temperatura. Assim, o erro cometido na leitura da temperatura irá definir o erro total na medida de cada ponto das referidas curvas.

Outra fonte de erro, no cálculo das misturas definitivas, consiste no uso de reagente de marca diversa daquela que a usada na elaboração das curvas. Vimos (4.1) que tal erro pode = ser em parte corrigido. O processo é o seguinte:

O nonanoato de colesterila Sigma, recristalizado, apresenta uma temperatura de referência de 75,2 °C, e a curva de calibração (Fig.10) nos dá a temperatura de 73,6 °C para 100 % de nonanoato. A diferença entre ambas é de 1,6 °C.

Numa mistura básica de, digamos, 50 % de nonanoato, a temperatura de referência, segundo a curva citada, é de 30,0 °C. A correção a introduzir para mistura idêntica feita com o componente Sigma será então:

$$(1,6 \times 50) / 100 = 0,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A temperatura de referência calculada para a nova mistura será por conseguinte:

$$T_0 = 30,0 + 0,8 = 30,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Como vemos, foi usada uma interpolação linear, onde le vou-se em conta a proporção do nonanoato na mistura. A fim de testar o processo, elaborou-se uma mistura igual à descrita, com nonanoato marca Sigma, e a temperatura de referência medida foi de 30,8 ± 0,1 °C, de maneira que a interpolação linear é válida, dentro do erro experimental. Salientamos ainda que este artifício de cálculo se justifica pela simplicidade, uma vez que são = suficientes apenas dados aproximados no cálculo da composição de misturas.

4.3 - Conclusão

O método de mapeamento térmico da pele humana aqui desenvolvido permite o fabrico de misturas com características diferentes quanto a sensibilidade e temperatura média; apresenta = também simplicidade de execução, e não requer equipamento dispen = dioso nem pessoal especializado em sua aplicação. Isto o torna apto para uso clínico onde quer que seja necessária a medida de temperaturas superficiais do corpo humano, em região mais ou me = nos extensa. O câncer mamário e algumas doenças circulatórias = podem ser estudados pela termografia, havendo já alguns resulta = dos ao respeito⁸.

A continuação deste trabalho cairá, ao nosso entender, dentro do campo da medicina, onde serão colhidos dados que leva = rão eventualmente à necessidade de fazer novas misturas, com ca = racterísticas específicas para os fins visados. As três mistu = ras cuja composição apresentamos, destinam-se ao fim genérico de observar a distribuição de temperaturas sobre a pele em condição normal; a técnica de cálculo, entretanto, permite que sejam de = terminadas composições com maior ou menor sensibilidade, ao re = dor duma temperatura que pode variar desde 21 °C até 75 °C apro = ximadamente, o que inclui quase todas as situações possíveis. A adição de outros constituintes irá obrigar o traçado de outras = curvas de calibração, que irão fornecer dados numéricos também = diferentes, mas os processos de cálculo de composição de misturas a fim de satisfazer as exigências de intervalo de temperatura e valor médio, são os mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - FERGASON, J.L. Cholesteric Structure-I. Optical properties. In: Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1966. v., il. v. 1, p. 293 - 307, il.
- 2 - OSEEN, C.W. In: Transactions of the Faraday Society. -- London, 1958. v. 29, p. 883.
- 3 - ADAMS, J. & HAAS, W. The relationship Between Pitch Change and Stimulus in Cholesterics. In: Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1972 v., il. v. 16, p. 33-37, il.
- 4 - KEATING, P.N. A Theory of the Cholesteric Mesophase. In : Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1969. v., il. v. 8, p. 315-326, il.
- 5 - ENNULAT, R.D. & BROWN, A.J. In: Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1973 . v. 26, p. 245.
- 6 - FERGASON, J.L. Liquid Crystals in Non Destructive Tests. In: Applied Optics. New York, 1968. v. 7, p. 1729.
- 7 - GOLDBERG, N.N. & FERGASON, J.L. Temperature Sensing Method. In: U.S. Patent Nº 3.533.399. Washington, 1970.
- 8 - DAVISON, T.W.; EWING, K.I.; FERGASON, J.L.; CHAPMAN, J.; CAN, A. & VOORNIS, C. Detection of Breast Cancer by Liquid Crystal Thermography. In: Cancer, New York, 1972. v. il. v. 29, p. 1123-1132, il.

- 9 - DAVIS, G.J. & PORTER, R.S. Some Solubility Characteristics of Cholesteryl Esters. In: Molecular Crystals and Liquid Crystals. London, Gordon and Breach Science, 1970. v., = il. v. 6, p. 377-391, il.