

# OBTENCIÓN DEL EFECTO FOTOTÉRMICO EN MUESTRAS DE COLORANTES DE COMPOSICIÓN COMPLEJA

A Escobar, G. A. Pérez\*, M. Cobas, P. J. Larrea, R. Miranda y D. Rodríguez  
Centro de Desarrollo de Equipos e Instrumentos Científicos (CEDEIC), Cuba

\*Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), Aguascalientes, México

## RESUMEN

Se empleó la Espectroscopia Fototérmica, variante colineal, para la medición de pequeñas absorciones en soluciones acuosas de colorantes textiles. Fue observada linealidad en la señal fototérmica, para el intervalo de concentraciones estudiado, y determinada la longitud de onda que absorbe el colorante utilizado para la obtención del efecto fototérmico. Se muestran los resultados de la calibración de la señal fototérmica con la concentración de colorante en la solución acuosa.

## ABSTRACT

Collinear Photothermal Spectroscopy to measure small absorption of aqueous solutions of textile dyes, was employed. Good linearity at the analyzed concentration ranges was obtained. It was determined the peak of absorption of each used dye, in order to select the convenient laser wavelength for dye thermal excitation. Curves of calibration of photothermal signal vs. dye concentration are showed.

## INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que cuando se absorbe radiación electromagnética por un medio, parte de la energía de excitación se convierte en energía térmica. Esto ha servido para que en los últimos años se desarrollara el método de Espectroscopia Fototérmica. Sin embargo, son más conocidos ejemplos y aplicaciones, y más comprendidos aún los fundamentos teóricos de otras técnicas, como son las espectroscopias de emisión y absorción, y fluorescencia, entre otras, no siendo así para la fototérmica.

El concepto de deflexión de un haz de luz, inducido por el cambio del índice de refracción, no fue conocido en largo tiempo, y aún no hay sistematicidad en las publicaciones que explican los resultados experimentales. Por ello, se expone brevemente el modelo teórico [1] en que se fundamenta nuestro sistema experimental.

La absorción de un haz de excitación óptica (de bombeo) provoca un correspondiente cambio del índice de refracción en la región de calentamiento óptico. Esa variación del índice de refracción se puede sensar con un segundo haz (de prueba). Entonces, su detección se puede correlacionar con la absorción de la muestra y con sus características térmicas, lo que permite el empleo de este principio en una técnica de determinación de bajas concentraciones de sustancias, que no puedan ser detectadas por métodos convencionales.

El fenómeno mencionado se presenta en diferentes variantes. De acuerdo con el camino óptico de los haces de bombeo y de prueba, estaremos en presencia de: *deflexión fototérmica colineal*, cuando el gradiente del índice de refracción es creado en la misma dirección que se sensa; o *deflexión fototérmica transversal*, cuando el gradiente del índice de refracción es creado en una dirección y sentido en dirección perpendicular. También los haces de prueba y de bombeo pueden formar cierto ángulo entre ellos.

Este método ha sido aplicado dada su alta sensibilidad en mediciones de pequeñas absorciones en películas delgadas, sólidos, líquidos y gases. También han sido demostradas sus potencialidades en microscopía de imágenes y barrido. En nuestro caso se obtuvo que la mayor sensibilidad se alcanza para la variante colineal [1], por lo que fue la aplicada en la determinación de bajas concentraciones en muestras líquidas de diferentes tipos de colorantes.

## TEORÍA

El tratamiento teórico de este tipo de técnica ha estado sujeto, en la mayoría de los casos, a la configuración experimental desarrollada por cada autor. Por tanto, encontramos gran cantidad de soluciones teóricas específicas, no generales, que estudian las desviaciones de los haces debido al fenómeno de calentamiento en la muestra [2-4].

Cálculos o desarrollos generales para líquidos se hallan en el artículo de Jackson et al. [5], así como

en la monografía de Vargas y Miranda [6], y la de Gordon et al. [7]. En los artículos de Rosenzweig y Gersho [8], y de Murphy y Aamodt. [9], se observan fundamentalmente desarrollos para muestras sólidas. Además, para gases con flujos de alta y baja velocidad nos podemos remitir a Sell [10].

La absorción del haz láser de excitación (de bombeo) por parte de la muestra, produce un cambio en el índice de refracción en la zona ópticamente calentada, es decir, un gradiente del índice de refracción en la región perpendicular a la dirección de propagación del haz de excitación.

Al sensar la zona del gradiente del índice de refracción con un segundo haz de luz (de prueba), éste sufrirá una deflexión que está relacionada con la absorción óptica de la muestra, así como con otros parámetros.

Desde el punto de vista macroscópico puede suponerse que la zona del gradiente del índice de refracción actúa como una lente interpuesta en el camino del haz de prueba, haciendo que éste se desenfoque, estando en presencia del fenómeno de *lente térmica*; o que se deflexe en dependencia de la zona del gradiente que atraviese, y así estamos en presencia del fenómeno de *deflexión fototérmica*. En ambos casos, en el camino o eje óptico original del haz de prueba se obtendrá un cambio de intensidad del mismo. Además, en el caso de la deflexión fototérmica podrá medirse el ángulo de deflexión del haz de prueba.

Como fue señalado antes, se tienen dos variantes del fenómeno fototérmico:

**-Colineal o con cierto ángulo:** Cuando el gradiente del índice de refracción es creado y sentido en una misma dirección, que puede ser dentro de la muestra (Fig. 1, a y b).

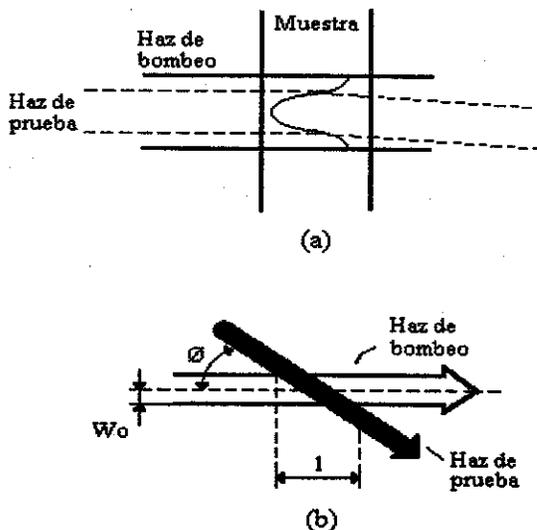


Fig. 1 (a) Deflexión fototérmica colineal.  
(b) Formando ángulo pequeño

**-Transversal:** Cuando el gradiente del índice de refracción es sentido en dirección perpendicular a su origen, que puede ser en la capa adyacente a la muestra (Fig. 2).

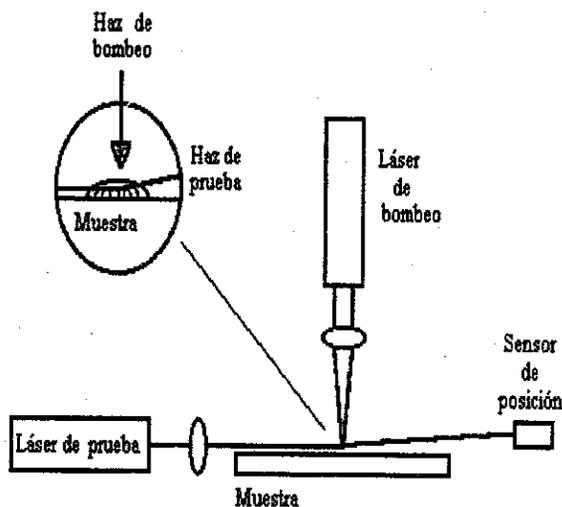


Fig.2 Deflexión fototérmica transversal.

Esto permite estudiar, además de muestras transparentes, muestras opacas y materiales con pobre calidad óptica.

Cualesquiera sean las características experimentales que condicionen la teoría, siempre se trata de determinar la deflexión que sufre el haz de prueba o su cambio de intensidad en el campo lejano, ya que esa magnitud es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe al haz de excitación, o a la cantidad de defectos estructurales, o a la movilidad de los portadores, etc., en dependencia del caso que se estudie.

Este asunto puede dividirse en dos partes:

Primero, encontrar la distribución de temperaturas en la muestra, resolviendo la ecuación parabólica de conducción del calor en cada región de interés, utilizando las condiciones de frontera adecuadas (Fig. 3).

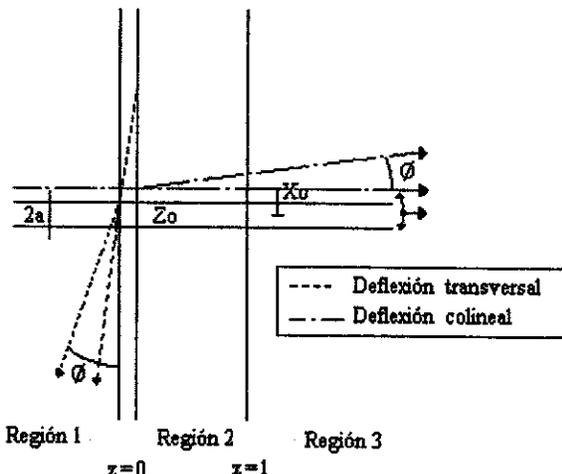


Fig. 3 Condiciones de frontera.

Segundo, debe calcularse el efecto de la distribución de temperaturas sobre el haz de prueba, es decir, calcular su ángulo de deflexión partiendo de que el índice de refracción es, en general, una función de la temperatura, la presión y la longitud de onda del láser.

Generalmente, puede despreciarse el aporte que sobre la deflexión del haz de prueba realizan las ondas acústicas que se forman en el medio calentado [5], pues sólo tendrán importancia experimental a muy altas frecuencias de iluminación de las muestras y alta potencia pico del haz de bombeo. Ambas cuestiones provocan la desaparición de la linealidad entre la señal fototérmica y las características termoópticas de la muestra, y que el desplazamiento del haz de prueba con respecto a su dirección inicial, al atravesar la zona calentada, sea considerablemente grande.

Así, se debe resolver un sistema inhomogéneo de ecuaciones en derivadas parciales del tipo parabólico en la zona de calentamiento (Fig. 3, región 2), y homogéneo en el resto de las zonas (regiones 1 y 3):

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{Q}{K} \quad (1)$$

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

donde:  $K$  es la conductividad térmica del medio,  $D = K/\rho C_p$  la difusividad térmica,  $\rho$  la densidad,  $C_p$  la capacidad calorífica a presión constante,  $T$  la temperatura, y  $Q(r,t)$  el calor depositado por unidad de volumen, oscilando a la frecuencia  $w$  sobre el medio absorbente.

$Q$  representa la fuente de radiación (energía), teniendo en cuenta su geometría y sus dependencias temporal y espacial.

Usualmente se realizan simplificaciones [2] o aproximaciones que facilitan los cálculos teóricos, tales como asumir que el haz láser de calentamiento es Gaussiano con  $TEM_{00}$ , y cuyo radio  $\omega_0$  es constante en todo el trayecto dentro de la muestra.

En la mayoría de los casos se asume haz Gaussiano,  $TEM_{00}$ ; pero se considera que el haz dentro de la muestra converge en un foco y después diverge, es decir, pasa previamente por una lente convergente que hace puntual al haz de bombeo dentro de la muestra. Eso permite sensar regiones muy pequeñas.

También se acepta por la generalidad de los autores el hecho de considerar que la única forma de transferencia de calor en la muestra es por

conducción. De esa manera, la distribución de la temperatura dentro de la muestra es función de la distancia radial desde el centro del haz y, naturalmente, del tiempo a partir del cual comienza la radiación a calentar la muestra. Esto simplifica considerablemente la operación matemática.

Nuestro análisis se basó en los cálculos realizados, para condiciones experimentales predeterminadas y comprobadas [1], lo que permitió concluir que la variante en la que se obtuvo mayor señal era la colineal, con la cual se desarrolló entonces la parte experimental del presente trabajo.

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

El esquema de la instalación experimental se muestra en la Fig. 4. El sistema fue construido usando dos variantes: excitando y sensando con láser de He-Ne (A); y excitando con láser de Ar y sensando con He-Ne (B).

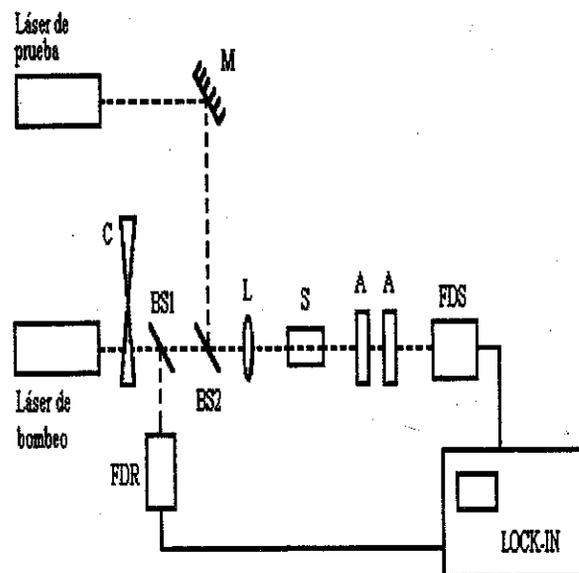


Fig.4 Instalación experimental de deflexión fototérmica colineal. C: chopper, M: espejo, BS1, BS2: divisores de haces, FDR: fotodiodo de señal de referencia, L: lente de enfoque, S: muestra, AA: analizadores (prismas de Glan Thompson), FDS: fotodiodo de señal analítica

En el caso (A) se usaron láseres de He-Ne de 8,05 mW de potencia para excitación y 0,18 mW para sensado, respectivamente. El haz de bombeo fue modulado en una onda cuadrada, simétrica, con un chopper mecánico Oriel. Aquí se utilizó la referencia del chopper. Para eliminar la señal de bombeo sobre el fotodetector se usaron polarizadores tipo Glan Thompson (Melles Griot, modelo 75095), y para disminuir interferencias externas a la radiación de prueba se utilizó un pinhole de aproximadamente 1 mm de diámetro. El haz de bombeo fue enfocado con una lente de 10 cm de distancia focal de manera que su cuello quedara en el centro de la muestra,

colocada en una cubeta de cuarzo de 1 cm de lado. El detector utilizado fue un fotodiodo de Si (Melles Griot C1116).

La medición absoluta de la magnitud de la señal fototérmica implica conocer previamente el coeficiente de absorción de la sustancia investigada, así como sus parámetros térmicos. Por consiguiente, en la práctica analítica es usual el empleo de curvas de calibración con muestras patrones, cuyos parámetros a investigar son conocidos a priori. Este es el modo usado cuando se quiere determinar la concentración. Entonces, la magnitud de la señal se mide experimentalmente en la instalación de trabajo.

Para calibrar el método descrito fueron usadas muestras patrones de  $I_2$  en  $CCl_4$  de concentraciones conocidas. En este caso se excitó y sensó con láseres de He-Ne. Los resultados, para la frecuencia de bombeo de 4 Hz, se muestran en la Fig. 5. Se observa linealidad en la respuesta del método, lo que permite el cálculo por interpolación de concentraciones desconocidas.

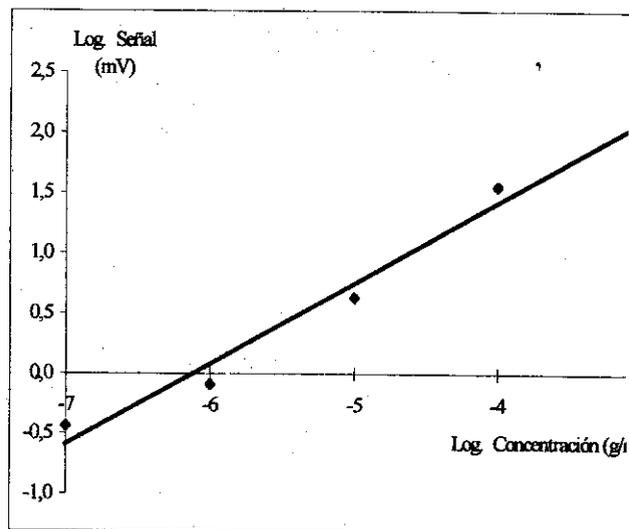


Fig. 5 Calibración de patrones de  $I_2$  en  $CCl_4$ .

Considerando la instalación calibrada y lista para su explotación, fueron obtenidas curvas de calibración para muestras de colorantes utilizados en

el teñido de textiles, obteniéndose que fueron sensibles a esta técnica el Azul Maxilón para el caso del He-Ne, y el Rosa B Maxilón para el caso del Ar, cuya absorción máxima respectiva corresponde a la longitud de onda del láser de excitación. Las Figs. 6 y 7 muestran los espectros de absorción de estos colorantes.

En el caso (B) la longitud de onda del láser de Ar fue 500 nm y 170 mW la potencia de trabajo; la longitud de onda del He-Ne fue 632,8 nm y la potencia 5 mW.

En ambos casos se realizó un estudio de la frecuencia de bombeo para establecer el valor más ventajoso a partir del criterio de máxima relación señal/ruido. Las Figs. 8 y 9 muestran esas dependencias. De ellas se obtienen que las frecuencias de bombeo adecuadas para las muestras de Azul Maxilón y Rosa B Maxilón son de 6-7 Hz y de 8-9 Hz, respectivamente.

Las Figs. 10 y 11 muestran las curvas de calibración para el Azul Maxilón y el Rosa B Maxilón. Su linealidad permite recomendar el uso de este método para el cálculo de bajas concentraciones o trazas de colorantes en residuos industriales.

## CONCLUSIONES

Se logró corroborar la factibilidad y versatilidad de la técnica de Espectroscopia Fototérmica, variante colineal, para la medición de pequeñas absorciones en muestras líquidas, lo cual permitió construir curvas de calibración por concentración para diferentes muestras de colorantes textiles.

Los resultados de la calibración de la señal fototérmica con la concentración permiten predecir que esta técnica no destructiva, en la que además se consumen pocas cantidades de sustancias ( $\approx 1$  ml de muestra es suficiente para cada prueba), puede constituir una vía adecuada para estudios de trazas en soluciones coloreadas donde el método colorimétrico no tenga sensibilidad para la detección.

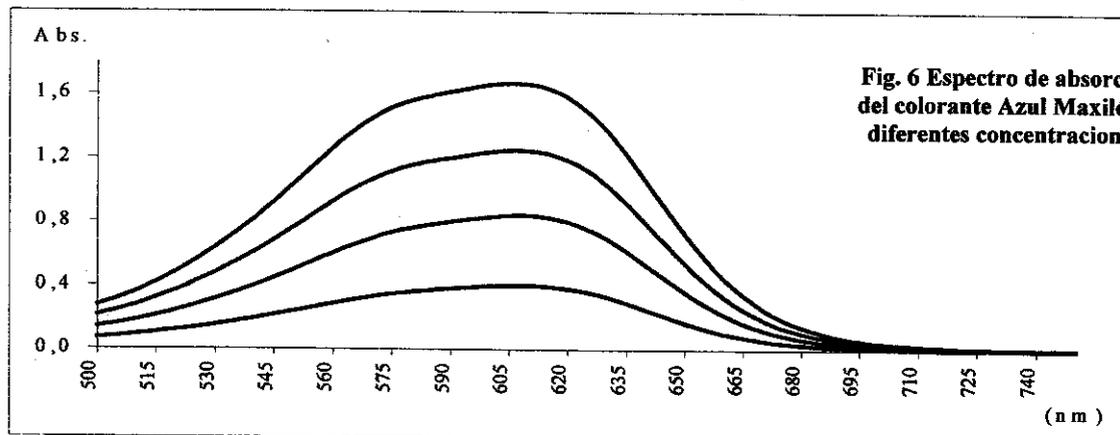


Fig. 6 Espectro de absorción del colorante Azul Maxilón a diferentes concentraciones.

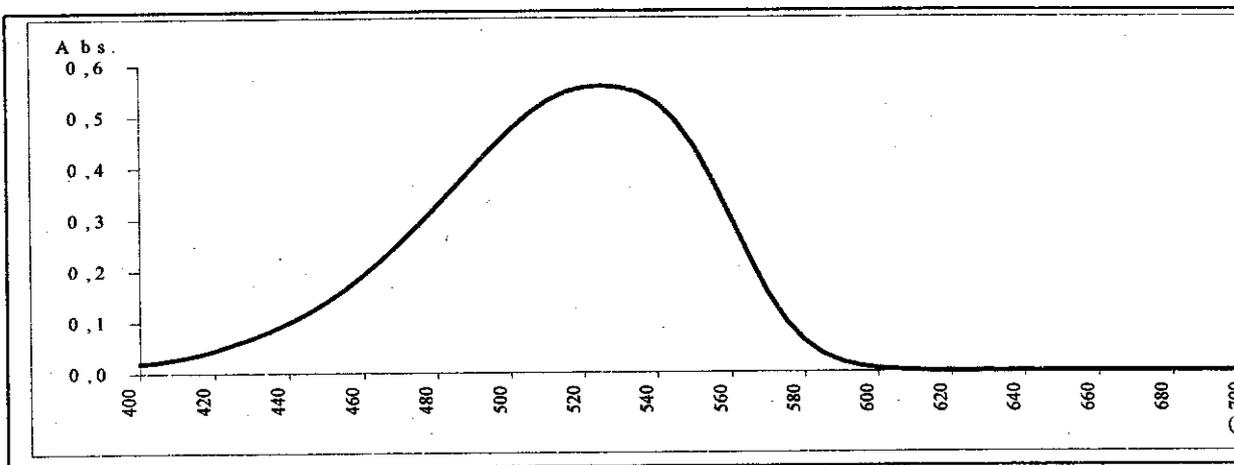


Fig. 7 Espectro de absorción del colorante Rosa B Maxilon ( $8 \times 10^{-6}$  g/ml).

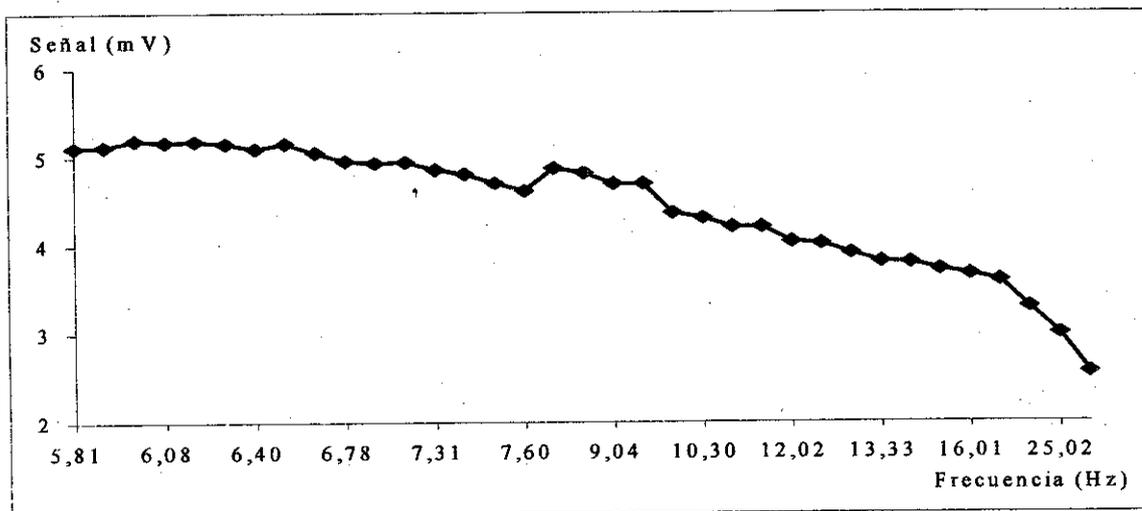


Fig. 8 Señal fototérmica vs. frecuencia de bombeo para el Azul Maxilon.

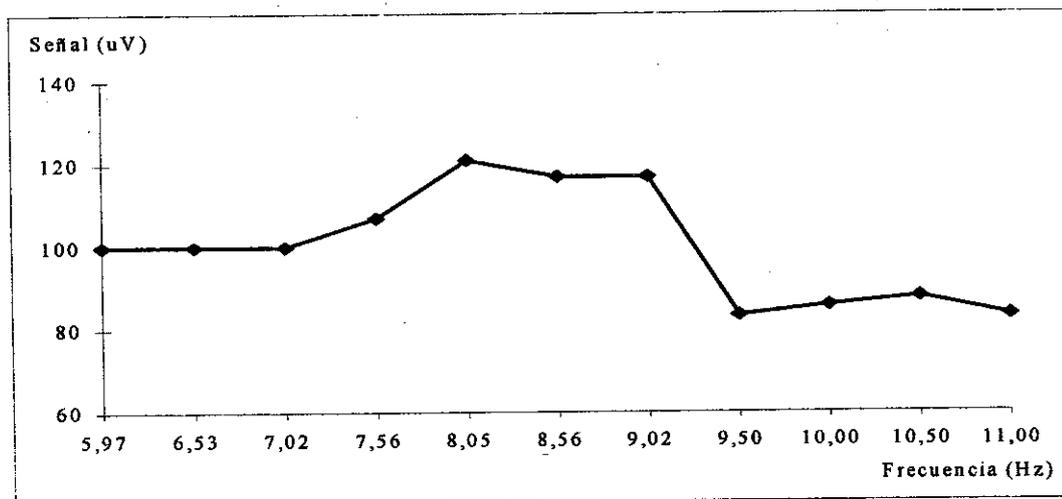


Fig.9 Señal fototérmica vs. frecuencia de bombeo para el Rosa B Maxilon

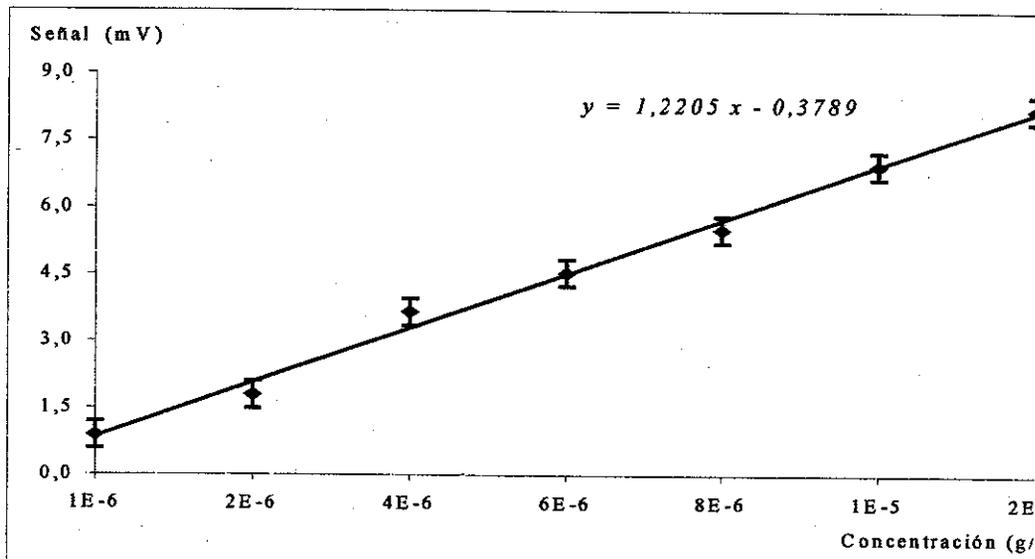


Fig. 10 Curva de calibración de la señal promedio del Azul Maxilón.

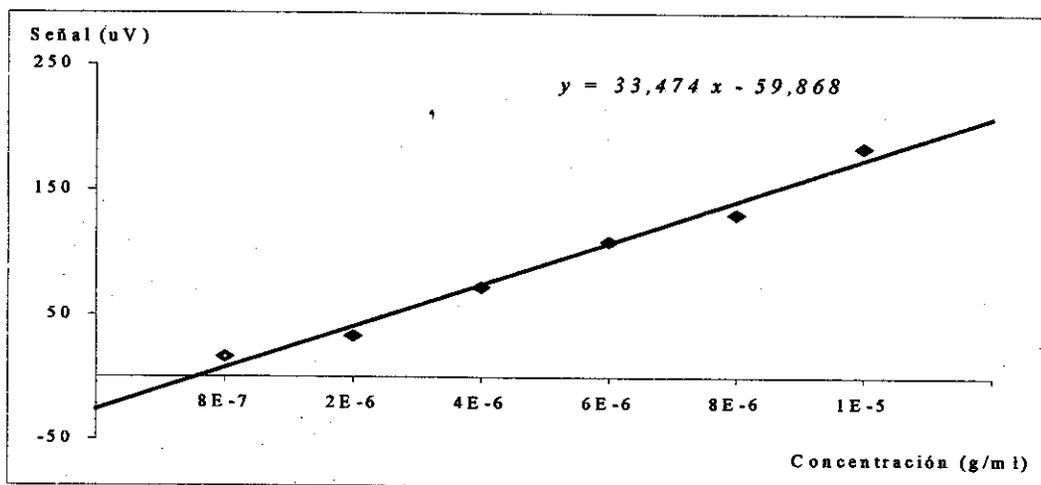


Fig. 11 Curva de calibración del Rosa B Maxilón.

#### REFERENCIAS

- [1] Escobar, A., A., Korenchenko P Larrea., L. García, y Cobas, M. (1993): *Método de espectroscopia de deflexión fototérmica para la determinación de bajas concentraciones en sustancias puras*. Rev. Ciencias Téc., Fís. y Mat. No. 13, 66.
- [2] Dovichi, N.J., T.G Nolan., and, W.A. Weimer (1984): *Theory for laser-induced photothermal refraction*. Anal. Chem. **56**, 1700.
- [3] McDonald, F.A. and Wetsel, G.C. (1978): J. Appl. Phys. **49**, 2313.
- [4] Mandalis, A. and S.S. Royce, (1979): J. Appl. Phys. **50**, 4331.
- [5] Jackson, W.B., N.M., Amer, , A.C Boccara., and, D. Fournier (1981): *Photothermal deflection spectroscopy and detection*. Appl. Opt. **20**, 1333.
- [6] Vargas, H. and L.C.M. Miranda, (1988): *Photoacoustic and related photothermal techniques*. Physics Reports (Review Section of Phys. Lett.) **161**, 44.

- [7] Gordon, J.P., R.C.C., Leite, R.S., Moore, Porto, S.P.S., and J.R. Whinnery, (1965): *Long transient effects in lasers with in-serted liquid samples*. J. Appl. Phys. **36**, 3.
- [8] Rosencwaig, A. and A. Gersho, (1976): *Theory of the photoacoustic effect with solids*. J. Appl. Phys. **47**, 64.
- [9] Murphy, J.C. and L.C. Aamodt, (1980): J. Appl. Phys. **51**, 4580.
- [10] Sell, J.A. (1984): *Quantitative photo-thermal deflection spectroscopy in a flowing stream of gas*. Appl. Opt. **23**, 1586.