



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da difusão de luz em amostras
aquosas de colágeno na presença de
nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 ,
 CaMoO_4 , BaMoO_4 e de pigmento de
cúrcuma.**

Francisleia Maria Lima Silva
Dissertação de Mestrado

TERESINA
Agosto de 2015

Francisleia Maria Lima Silva

Estudo da difusão de luz em amostras aquosas de colágeno na presença de nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 , BaMoO_4 e de pigmento de cúrcuma.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí, com o objetivo de receber o título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Welington de Sousa Lima
Co-orientadora: Profa. Dra. Cláudia Adriana de Sousa Melo

TERESINA-PI

Agosto de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S586e Silva, Francisleia Maria Lima
Estudo da difusão de luz em amostras aquosas de colágeno
na presença de nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 ,
 BaMoO_4 e de pigmento de cúrcuma / Francisleia Maria Lima
Silva. – 2015.
47 f.

Cópia de computador (printout)
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Física, Universidade Federal do Piauí, 2015.
“Orientador Prof. Dr. Francisco Welington de S. Lima”.

1. Laser. 2. Colágeno. 3. Nanopartículas. I. Título.

CDD 620.5

Estudo da difusão de luz em amostras aquosas de colágeno na presença de nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 , BaMoO_4 e de pigmento de cúrcuma.

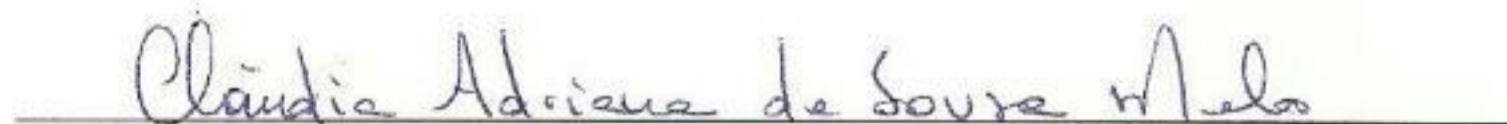
Francisleia Maria Lima Silva

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí, com o objetivo de receber o título de mestre.

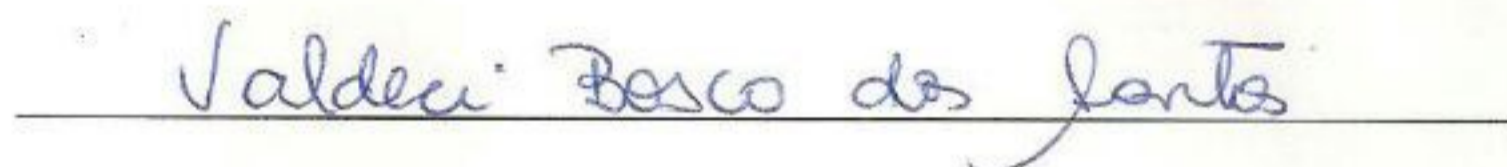
Banca examinadora:



Orientador: Prof. Dr. Francisco Wellington de Sousa Lima
Universidade Federal do Piauí



Co-orientador(a): Profa. Dra. Cláudia Adriana de Sousa Melo
Universidade Federal do Piauí



Membro Externo: Profa. Dra. Valdeci Bosco dos Santos
Universidade Federal do Piauí



Membro Interno: Prof. Dr. Irismar Gonçalves da Paz
Universidade Federal do Piauí

Teresina-PI, Agosto de 2015

Agradecimentos

Ao meu Deus pela capacitação para realizar este trabalho e pelo seu imenso amor por mim, minha alma sempre cantará QUÃO GRANDE É O MEU DEUS.

Aos meus pais Maria de Fátima F. Lima e Antônio Francisco Silva pela educação, cuidado, motivação, suporte financeiro e por todo amor, vocês são o melhor de mim, minhas vidas, meu tudo, meu chão...SEMPRE OS AMAREI...sou fruto dos seus esforços.

Aos meus AMADOS orientadores Profa. Dra. Cláudia Adriana de Sousa Melo e o Prof. Dr. Francisco Welington de Sousa Lima pelas reclamações, cobranças, pelos puxões de orelha, pela orientação, por todo o carinho e amor.

Aos Professores José Pimentel de Lima, Eduardo Costa Girão e Maria Leticia Vega pelas aulas ministradas que foram de fundamental importância para minha formação.

A minha irmã Francinara Maria Lima Silva e ao meu cunhado/irmão Jônathas Silva que são uns chatos, mas que eu amo de todo meu coração.

Ao meu pastor Tiago César Fernandes e sua esposa a pastora Priscilla Fernandes pelo carinho, zelo, cuidados, conselhos e pela intercessão.

Aos meus pequenos que me deram os melhores sorrisos quando as coisas estavam difíceis Issac Daniel, Davi Lucca, Emilly Vitória, Issabele Louise e Samuel, O SORRISO DE UMA CRIANÇA VALE MAIS DO QUE OURO.

Ao casal de pastores Aloísio Vieira e Maria de Jesus Vieira e toda a sua família pelo carinho, torcida, intercessão e amor.

As minhas amigas Swéllen, Márcia, Aurilene, Amaranes e Samara que apesar de longe sempre continuaram na torcida, vocês são mais que especiais, AMO VOCÊS.

A Profa. Mônica Maria pela amizade, conselhos, carinho e torcida.

Aos meus amigos de mestrado Rafael Leal (fafael), Francisco Carol Bonfin, Maycon Santos, Stanley Frota, Orlando, Natanael (vulgo Sutão), José Solano, Zé Valdo, Leonardo Melo,

Giovane Silva, João Vitor, Renata da Hora, Luana Liberato (Malévola), Giovando Marques, Nubia Ribeiro, Maria Isabel, Adriel e Wellinton Castro pelos momentos compartilhados e todo o carinho recebido, OS AMIGOS SÃO NOSSA RIQUEZA.

A Rutte e a Dona Eugênia pela amizade e pelos conselhos.

Ao Programa de Pós-Graduação de Física da Universidade Federal do Piauí pela formação.

*"Portanto, quer comais quer bebais, ou façais outra
qualquer coisa, fazei tudo para glória de Deus"*

(1 Coríntios 10:31)

Resumo

Atualmente a indústria cosmética tem investido bastante na produção e comercialização de produtos utilizando nanopartículas, isso se dar ao fato das nanopartículas possuírem um alto poder de penetração na pele chegando a camadas mais profundas que os produtos convencionais, potencializando assim o efeito desejado. Com o intuito de investigar o espalhamento da luz no tecido biológico na presença de nanopartículas e de pigmentos, realizamos um estudo comparativo do espalhamento da luz na presença ou ausência de nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 , BaMoO_4 e de pigmento de cúrcuma. Neste estudo, inicialmente simulamos um meio biológico utilizando uma amostra aquosa de colágeno, no qual adicionamos as nanopartícula e o pigmento. Para este fim, das análises montamos um aparato experimental que fornecesse o perfil de penetração da luz nas amostras nos permitindo verificar a redução de intensidade no caminho óptico do laser e no sentido perpendicular a este. Nossos resultados mostram que a presença de nanopartículas alteram a redução da intensidade do feixe luminoso. No entanto, quando introduzimos o pigmento de cúrcuma nas amostras contendo nanopartículas, observa-se que este pode aumentar ou diminuir a intensidade do espalhamento da luz. Mostramos que as nanopartículas de tungstato são meios espalhadores mais eficientes que as de molibdatos.

Palavras-chave: laser, TLDB, colágeno, meios espalhadores, nanopartículas.

Abstract

Nanotechnology is currently a technology largely used for various purposes. One of the industries that have invested heavily in this new technology is the cosmetic industry is due to loud penetration power of the nanoparticles on the skin reaching deeper layers than conventional products, thus potentializing the desired effect. With the purpose of investigate scattering of light in biological tissues is altered in the presence of nanoparticles and pigment we perform a comparative study of light scattering in the presence or absence of nanoparticles CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 , BaMoO_4 and curcum pigment. For this study initially we simulate a biological means using an aqueous sample of collagen, which added nanoparticles and curcum pigment. To perform the analysis set up an experimental apparatus we provide the penetration of the light in the samples so that analyse the decay lighth intensity in sample and scattering in perpendicular direction of the propagating the laser light. Our results show that decay intensity is different in presence of nanoparticles samples and curcum pigment interacts differently when combined with nanoparticles can increase or decrease the power of the light scattering in presence of nanoparticles. The nanoparticles of tungstate are more efficient that the molybdate.

Keywords: laser, TLDB, collagen, scattering means, nanoparticles.

Lista de Figuras

1.1	Comportamento da luz laser ao atravessar um tecido biológico, baseado no R.Stenier, <i>Laser-Tissue Interactions</i> , Springer, 2011.	p. 12
1.2	Definição de coeficiente de absorção por uma secção transversal de um meio absorvedor, baseado no R.Stenier, <i>Laser-Tissue Interactions</i> , Springer, 2011.	p. 13
1.3	Espectro que demonstra os coeficientes de absorção dos principais componentes do tecido biológico e a penetração versus o comprimento de onda.	p. 14
2.1	Tripla hélice do colágeno.	p. 18
2.2	Diagrama esquemático da produção da gelatina e do colágeno hidrolisado.	p. 19
2.3	(a) Curcuma (b) Rizomas de cúrcuma.	p. 20
2.4	Compostos do pigmento de cúrcuma.	p. 21
2.5	Micrografias das nanopartículas de (a) CaWO_4 e (b) BaWO_4 . (c) CaMoO_4 e (d) BaMoO_4	p. 22
2.6	Montagem experimental.	p. 24
2.7	Interface do Programa do programa	p. 24
2.8	Medida da (a) queda de intensidade da luz versus a penetração na amostra e do (b) espalhamento da luz a 90°	p. 25
3.1	Imagens das amostras de (a) Colágeno, (b) CaWQ , (c) BaWO_4 , (d) CaMoO_4 , BaMoO_4 , (e) Cúrcuma, (f) CaWO_4 +pig, (g) BaWO_4 +pig, (h) BaMoO_4 +pig, (i) CaMoO_4 +pig e (j) BaMoO_4 +pig iluminadas com laser.	p. 26
3.2	Gráfico da redução da intensidade, em níveis de cinza, versus a distância nas amostras estudadas.	p. 27
3.3	Gráfico logaritmo da redução da intensidade luminosa versus a distância da Fig.3.2	p. 27
3.4	Gráfico da Fig.3.2 apenas com as amostras tungstatos.	p. 28

3.5	Gráfico da Fig.3.2 apenas com as amostras molibdatos.	p. 29
3.6	Log-log da Fig.3.4.	p. 29
3.7	Log-log da Fig.3.5.	p. 30
3.8	Gráfico normalizado do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de colágeno e curcuma.	p. 31
3.9	Gráficos do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de tungstato.	p. 32
3.10	Gráficos do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de molibdatos.	p. 33
3.11	Medida da cintura (w) das curvas de espalhamento da luz a 90°.	p. 33
3.12	Valores da cintura (w) versos as linhas traçadas em todas as amostras.	p. 34
3.13	Valores da cintura (w) versos as linhas traçadas nas amostras contendo apenas nanopartículas.	p. 35
3.14	Valores da cintura (w) versos as linhas traçadas nas amostras contendo nanopartículas e pigmento de curcuma.	p. 36
3.15	Medida da inclinação da curva de redução do Log-log dos gráficos de espalhamento da luz a 90°.	p. 36
3.16	Valores de θ versos as linhas traçadas em todas as amostras.	p. 37
3.17	Valores de θ versos as linhas traçadas nas amostras contendo apenas nanopartículas.	p. 38
3.18	Valores de θ versos as linhas traçadas nas amostras contendo nanopartículas e pigmento de curcumas.	p. 38

Lista de Tabelas

2.1	Especificações das amostras	p. 23
3.1	θ_1 , θ_2 e θ_3 são os valores da inclinação da curva no regime 1, regime 2 e regime 3, respectivamente, da Fig.3.6.	p. 30
3.2	θ_1 , θ_2 and θ_3 são os valores da inclinação da curva no regime 1, regime 2 e regime 3, respectivamente, da Fig.3.7.	p. 31
3.3	Valores da cintura (w), em milímetros, das curvas de cada linha das amostras das Fig.3.8(a), Fig.3.8(b), Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e Fig.3.10(d)	p. 34
3.4	Valores de θ do Log-Log dos gráficos das Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e Fig.3.10(d)	p. 37

Lista de Abreviaturas

DNA – Ácido desoribonucléico

RNA – Acido ribonucléico

RNA – Acido ribonucléico

IR – Região do especto na faixa do infravermelho

UV – Região do especto na faixa do ultravioleta

REM – Radiação eletromagnética constituída de fótons

HIV – Do inglês *Human Immunodeficiency Virus*

RGB – Abreviatura do sistema de cores aditivas formado por Vermelho (Red), Verde (Green) e Azul (Blue)

nc – níveis de cinza

Sumário

Introdução	p. 10
1 Interação da Luz com o tecido biológico	p. 11
1.1 Absorção	p. 12
1.2 Espalhamento	p. 14
1.2.1 Espalhamento Rayleigh	p. 15
1.2.2 Espalhamento Mie	p. 15
1.3 Meios Turvos	p. 16
2 Materiais e Métodos	p. 18
2.1 Materiais	p. 18
2.1.1 Colágeno	p. 18
2.1.2 Cúrcuma	p. 20
2.1.3 Nanopartículas	p. 21
2.2 Métodos	p. 22
2.2.1 Extração da Oleorresina de Curcumina	p. 22
2.2.2 Preparação das amostras	p. 23
2.2.3 Montagem experimental	p. 23
2.2.4 Análise de imagens	p. 24
3 Resultados e Discussão	p. 26
3.1 Análises de transmissão da luz nas amostras	p. 26
3.2 Análises do Espalhamento da luz a 90°	p. 31
4 Conclusões	p. 39

Introdução

Com o advento da nanotecnologia e da produção de nanopartículas muitas aplicações se desencadearam na indústria cosmética com base nesta nova tecnologia. As nanopartículas possibilitaram novas aplicabilidades na indústria atendendo as exigências do mercado consumidor. A indústria cosmética viu na utilização das nanopartículas um meio de melhorar a eficiência de produtos aplicados na pele, isso se deve ao fato das nanopartículas possibilitarem uma maior penetração de produtos em camadas mais profundas da pele e da utilização das mesmas em protetores solares inorgânicos [1, 2, 3].

Neste trabalho buscamos investigar como a presença de nanopartículas de CaWO_4 , BaWO_4 , CaMoO_4 e BaMoO_4 e de pigmento de cúrcuma pode alterar o comportamento da luz em um meio biológico. Para realizar este trabalho inicialmente montamos um aparato experimental que nos possibilitasse obter a imagem da penetração da luz nas amostras estudadas. As imagens obtidas foram analisadas utilizando o software ImageJ.

O meio biológico utilizado neste trabalho foi uma amostra aquosa de colágeno, que segundo Lula Júnior, V.V. [4] apresenta um perfil de transmissão da luz semelhante ao do tecido biológico. Nesta amostras foram adicionadas nanopartículas e pigmento. As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo método de Pechini [5] e o pigmento utilizado neste trabalho foi extraído de rizomas de cúrcuma, o pigmento de cúrcuma.

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: no Capítulo 1 apresentamos uma descrição da interação da luz com o tecido biológico. No Capítulo 2 apresentamos a descrição dos materiais utilizados e da metodologia. No Capítulo 3 descrevemos e apresentamos os resultados obtidos da transmissão e do espalhamento a 90° da luz nas amostras estudadas. Por fim no Capítulo 4 apresentamos as conclusões e perspectivas do trabalho.

1 Interação da Luz com o tecido biológico

Ao entrar em contato com a matéria parte dos fótons que atingem a superfície do tecido biológico são refletidos na superfície e a outra parte são refratados para dentro do tecido com um ângulo diferente do ângulo de incidência, como podemos observar na Fig.1.1, obedecendo a *Lei de Snellius* descrita na Eq.1.1.

$$\frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2} = \frac{n_1}{n_2} = n_{12}, \quad (1.1)$$

onde α_1 é o ângulo de incidência, α_2 o ângulo refratado, e n_1 e n_2 são os índices de refração das superfícies definidos por;

$$n_1 = \frac{c}{v_1} \quad \text{e} \quad n_2 = \frac{c}{v_2}, \quad (1.2)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, v_1 e v_2 é a velocidade de propagação da luz no meio 1 e no meio 2 respectivamente [6, 7].

Os fótons que penetram o meio podem ser absorvidos, espalhados e/ou transmitidos. Na absorção os fótons desencadeiam reações fisio-químicas no meio. No espalhamento os fótons são desviados da direção da trajetória do feixe e na transmissão os fótons atravessam totalmente o meio no qual a luz foi incidida. A predominância dos efeitos de absorção, espalhamento e reflexão vão depender do tipo de material e do comprimento de onda da luz incidente [6, 7].

No tecido biológico podemos observar os fenômenos de reflexão, refração, absorção, espalhamento e transmissão (Fig.1.1). O tecido biológico é considerado heterogêneo e possui um índice de refração de aproximadamente 1,4. A absorção e o espalhamento são os principais responsáveis pela atenuação do feixe de luz incidido no tecido biológico [6, 7, 8].

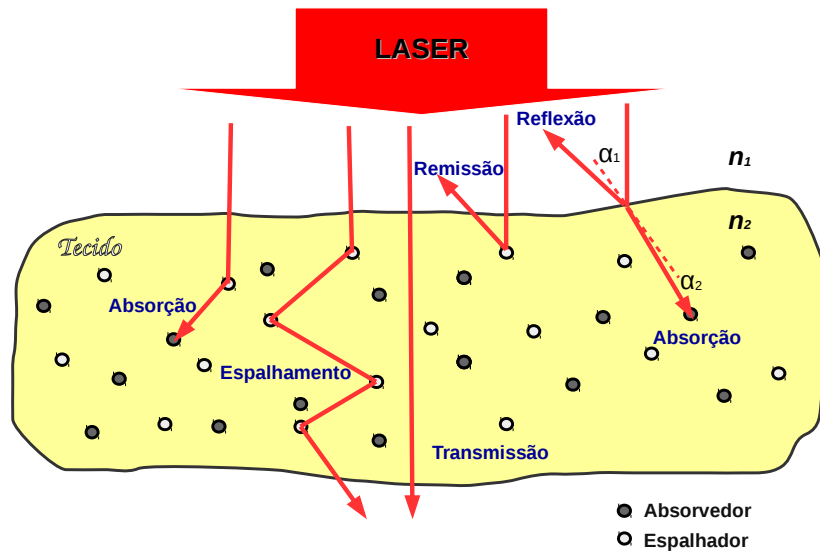


Figura 1.1: Comportamento da luz laser ao atravessar um tecido biológico, baseado no R.Stenier, *Laser-Tissue Interactions*, Springer, 2011.

1.1 Absorção

Na absorção a intensidade luminosa é atenuada, devido a interação da mesma com as moléculas presente no meio no qual ela é incidida. Na absorção parte da energia luminosa é convertida em massa de repouso, em calor e/ou vibrações moleculares. A capacidade de absorver a radiação eletromagnética está diretamente ligada a constituição dos átomos e moléculas do meio irradiado, do comprimento de onda da radiação, da espessura da camada absorvente e de parâmetros internos como temperatura e concentração de agentes absorvedores. Um meio material é considerado "opaco" quando a radiação de luz incidente é reduzida a praticamente a zero, e é considerado "transparente" quando a absorção é praticamente zero, estes termos são relativos dependendo do comprimento de onda incidente [7, 9, 10, 11, 12].

Para descrever a atenuação da intensidade luminosa relacionada a espessura são as leis comumente denominadas de *Lei de Lambert-Beer* expressa por:

$$I(d) = I_0 \exp(-\mu_a d), \quad (1.3)$$

onde d é o eixo óptico, $I(d)$ a intensidade para uma distância d , I_0 a intensidade de incidência, μ_a o coeficiente de absorvância no meio. O coeficiente de absorvância é dado por:

$$\mu_a = k \nu, \quad (1.4)$$

onde ν é a concentração de agentes absorvedores e k depende da concentração de outros parâmetros internos [7, 10, 11, 13].

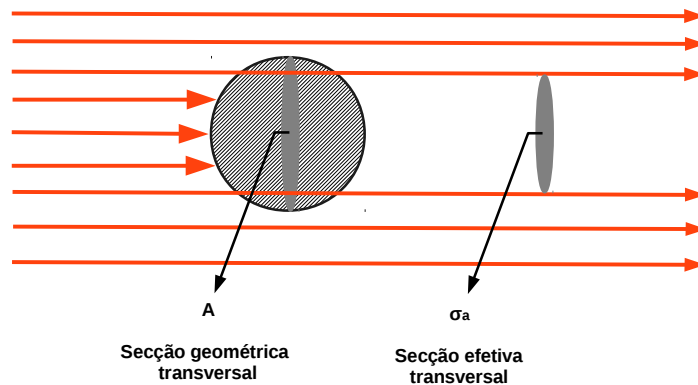


Figura 1.2: Definição de coeficiente de absorção por uma secção transversal de um meio absorvedor, baseado no R.Stenier, *Laser-Tissue Interactions*, Springer, 2011.

Para entendermos o mecanismo de absorção devemos inicialmente imaginar um meio absorvedor de uma geometria esférica com um corte transversal com uma área A sendo colocado paralelamente a um feixe de luz, como mostra a Fig.1.2. A sombra criada é uma secção transversal de $\sigma_a(\text{cm}^2)$, que na maioria das vezes é menor que a secção transversal geométrica $A(\text{cm}^2)$. Quando temos a presença de muitos cromóforos em uma solução de densidade $\rho_a(\text{cm}^{-3})$, o coeficiente de absorção é dado pela Eq.1.5 [6, 7], isto é,

$$\mu_a = \sigma_a \rho_a. \quad (1.5)$$

A média de profundidade de penetração da luz (l_a) em um meio material pode ser definida como sendo o inverso do coeficiente de absorção (μ_a), Eq.1.6 [6, 7, 8].

$$l_a = \frac{1}{\mu_a}. \quad (1.6)$$

Nos tecidos biológicos os componentes moleculares absorvedores são a porfina, a hemoglobina, a melanina, a flavina, a retinol, ácidos nucleicos, ácido desoxirribonucleico (DNA)/ácido ribonucleico (RNA). No tecido biológico, as moléculas de água absorvem na região do infravermelho (IR), já as proteínas bem como os pigmentos absorvem na região do ultravioleta (UV) e do visível do espectro. Os dois principais elementos responsáveis pela absorção da luz são a melanina e a hemoglobina (HbO_2). A melanina é o pigmento básico da pele e é considerado o cromóforo mais importante da epiderme. A hemoglobina é predominante em tecidos vasculares. Os picos de absorção delas está no 280 nm , 420 nm , 540 nm e 580 nm . Na faixa delimitada entre os comprimentos de onda de 600 nm e 1200 nm , faixa do espectro a luz penetra camadas mais profundas do tecido biológico permitindo assim o uso da luz para tratamentos de estruturas mais profundas, esta delimitação é denominada de "janela terapêutica" (Fig.1.3) [6, 7].

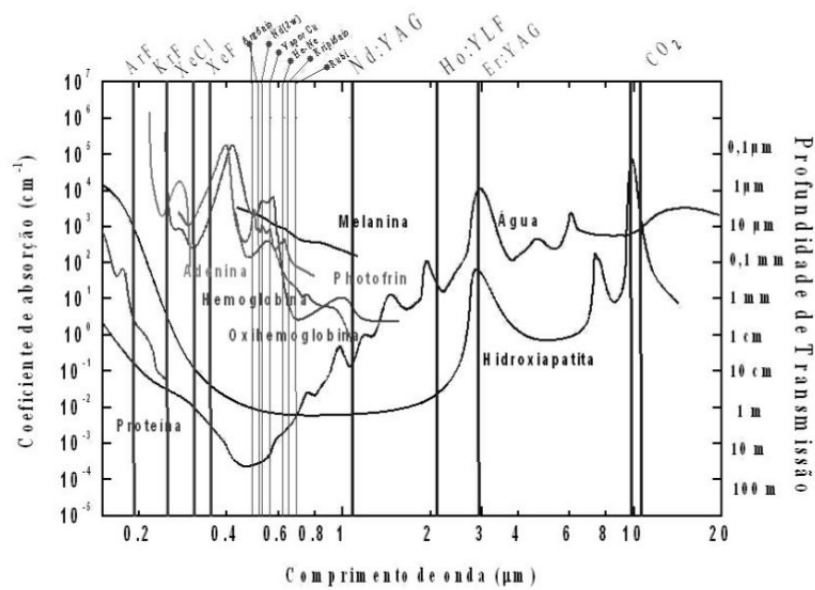


Figura 1.3: Espectro que demonstra os coeficientes de absorção dos principais componentes do tecido biológico e a penetração versus o comprimento de onda.

1.2 Espalhamento

O fenômeno no qual parte dos fótons que penetram um meio material é desviado da sua direção de propagação para outras direções é denominado de espalhamento da luz. Ele depende do tamanho, da forma e do índice de refração do centro espalhador, átomo ou molécula que interage com o fóton fazendo ele mudar de direção. O espalhamento depende do comprimento de onda incidente e é proporcional ao raio da partícula espalhadora. O espalhamento máximo ocorre em meios em que as partículas possuem diâmetros aproximadamente igual ao comprimento de onda da luz incidente [7, 14, 15].

O espalhamento da luz pode ser dividido em elástico e inelástico. No espalhamento elástico, a energia dos fótons incidentes e espalhados é a mesma, ou seja o fóton apenas muda de direção. No espalhamento inelástico, o fóton muda de direção e perde parte da sua energia para o meio. Para explicar o espalhamento elástico podemos usar o efeito Rayleigh e o Mie, que se diferenciam pelo tamanho da estrutura espalhadora, já para o inelástico podemos utilizar o efeito Compton e o Brillouin [6, 7, 9, 11].

A queda de intensidade devido ao espalhamento da luz é descrita por uma equação similar à da absorção (Eq.1.3).

$$I(d) = I_0 \exp(-\mu_s d), \quad (1.7)$$

onde μ_s é o coeficiente de espalhamento. O parâmetro inverso de μ_s é a distância média de penetração livre, l_s (Eq.1.8) [7, 14].

$$l_s = \frac{1}{\mu_s} \quad (1.8)$$

O espalhamento em tecidos biológicos sempre é a combinação dos espalhamentos Rayleigh e Mie.

1.2.1 Espalhamento Rayleigh

Espalhamento coerente no qual o fóton é absorvido e re-emitido pelo átomo em uma direção diferente da de incidência, neste caso a radiação é tratada como onda nos outros efeitos a radiação é considerada REM (radiação eletromagnética constituída de fótons). Neste tipo de espalhamento o tamanho da partícula é muito menor do que o comprimento de onda incidente ($d \ll \lambda$), é bastante isotrópico e depende unicamente da polarização e do comprimento de onda. A intensidade de luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda (λ^4) [6, 9].

A queda de intensidade luminosa no espalhamento Rayleigh é dada pela Eq.1.9.

$$I(R) = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \quad (1.9)$$

onde $I(R)$ é a intensidade de espalhamento, R raio da partícula, λ comprimento da onda incidente, r distância entre a amostra e o detector, n_1 índice de refração da partícula e n_2 o índice de refração do meio [6, 14].

1.2.2 Espalhamento Mie

O espalhamento Mie não é isotrópico e ocorre quando o tamanho da partícula é muito maior do que o comprimento de onda incidente ($d \gg \lambda$). Este tipo de espalhamento é predominante no tecido biológico. Caracterizado pelo fator de anisotropia, g ($0 \leq g \leq 1$), para o espalhamento isotrópico ($g=0$), para espalhamento frontal ($g=1$) e retroespalhamento para valores negativos de g . O fator de anisotropia em tecidos biológicos podem variar de 0,8 a 0,99. O fator de anisotropia em coordenadas polares é definida por

$$g \equiv \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi p(\theta) \cos \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi p(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (1.10)$$

onde $p(\theta)$ é a função de probabilidade de Henyey-Greenstein, normalizada para uma área 1, caracterizada pela média do cosseno de θ (Eq.1.11). Este modelo pode ser utilizado para várias aplicações, desde o espalhamento no tecido biológico ao espalhamento de nuvens de poeira interestrelar [6, 8, 15, 16].

$$p(\theta) = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g\cos\theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (1.11)$$

O fator de anisotropia reduz o coeficiente de espalhamento, no qual o novo coeficiente de espalhamento é definido na Eq.1.12 [6, 8, 15, 16],por

$$\mu_s^0 = \mu_s(1 - g). \quad (1.12)$$

O espalhamento Mie, diferente do Rayleigh tem uma dependência da intensidade da luz com o comprimento de onda dado por:

$$I \sim \frac{1}{\lambda^{-x}}, \quad (1.13)$$

com x variando de 0,4 a 0,5 [6].

1.3 Meios Turvos

São meios no qual ocorrem simultaneamente a absorção e o espalhamento da luz. O tecido biológico é considerado um meio turvo. O coeficiente de atenuação total é expresso por:

$$\mu_t = \mu_a + \mu_s, \quad (1.14)$$

é a distância média de penetração livre dos fótons, l_t (Eq.1.15) [7, 6], fica dada por

$$l_t = \frac{1}{\mu_t} = \frac{1}{\mu_a + \mu_s}. \quad (1.15)$$

Podemos então definir a fração de espalhamento sobre a atenuação total, esta razão é definida com *Albedo*, Λ , expressa na Eq.1.16 [6, 7].

$$\Lambda = \frac{\mu_s}{\mu_t} = \frac{\mu_s}{\mu_a + \mu_s} \quad (1.16)$$

Para valores de $\Lambda = 0$, a atenuação é devida exclusivamente a absorção, $\Lambda = 1$ é devida ao espalhamento, já para $\Lambda = 1/2$ a magnitude dos coeficientes de espalhamento e de absorção são a mesmas, $\mu_a = \mu_s$. [7]

A atenuação da intensidade luminosa devido ao espalhamento e a absorção, é definida pela combinação da Eq.1.3 e da Eq.1.7. Esta equação é bastante utilizada para descrever o decaimento da luz em tecidos biológicos e é conhecida como Lei de Lambert-Beer (Eq.1.17).

$$I(d) = I_0 \exp(-\mu_t d) \quad (1.17)$$

onde podemos definir na Eq.1.18 a atenuação total, μ_t , em relação a intensidade. [7, 15, 17]

$$\mu_t = -\frac{\ln \frac{I(d)}{I_0}}{d} \quad (1.18)$$

2 *Materiais e Métodos*

2.1 Materiais

2.1.1 Colágeno

É o termo utilizado para denominar o conjunto de 27 famílias de proteínas isoformas encontradas no tecido conjuntivo do corpo, como ossos, cartilagens, veias, pele, tendões e outros músculos. O colágeno é uma proteína fibrosa que possui cadeias polipeptídicas dos aminoácidos glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina. Essas cadeias se organizam de forma paralela formando as fibras de colágeno, responsáveis pela resistência e elasticidade da estrutura que está presente, Fig.2.1. O colágeno é a proteína mais abundante no organismo humano constituído 25% do total das proteínas presentes no corpo. A principal função do colágeno é de contribuir com a integridade e/ou auxiliar na fixação das células na matriz extracelular. O colágeno também possui propriedades mecânicas singulares além de ser quimicamente inerte [18, 19].

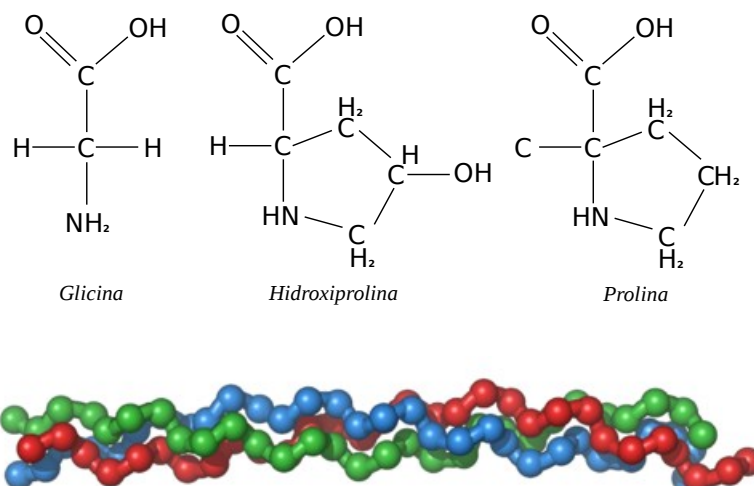


Figura 2.1: Tripla hélice do colágeno.

As moléculas de colágeno são constituídas de uma unidade tripeptídeo, glicina-X-prolina ou glicina-X-hidroxiprolina, onde o X pode ser qualquer um dos 20 aminoácidos-padrão, podendo ter três cadeias diferentes que se unem formando o procolágeno. Estabilizada por pontes

de hidrogênio, a molécula de colágeno possui 280 nm de comprimento. O colágeno possui estrutura molecular simples, sendo insolúvel em água em virtude da presença de aminoácidos hidrofóbicos [18, 19].

O colágeno pode ser obtido a partir de bovinos, suínos, peixes e etc. A obtenção de colágeno e dos seus derivados produzidos no Brasil é proveniente dos subprodutos da indústria da carne, isso é devido a grande produção brasileira para a exportação de carne [18, 20]. A Fig.2.2 mostra o esquema de obtenção de colágeno e derivados.

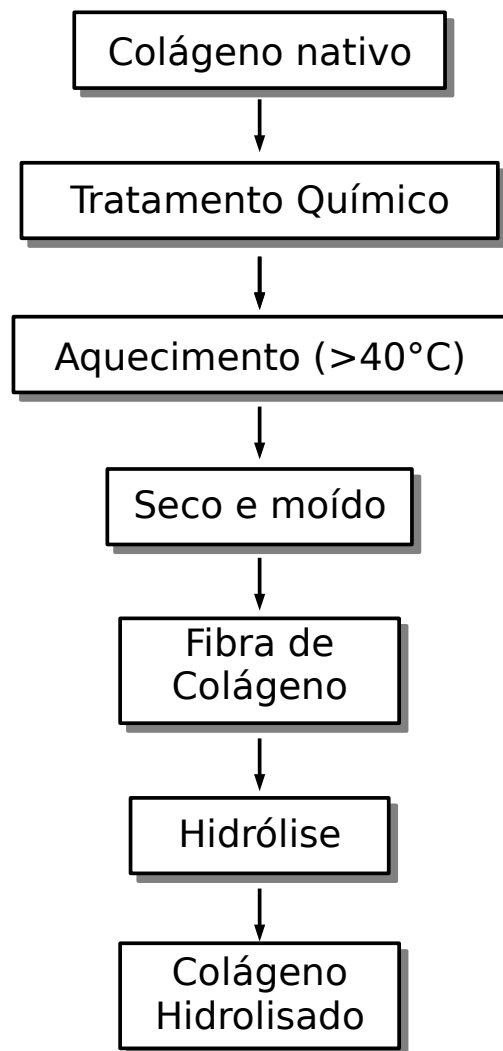


Figura 2.2: Diagrama esquemático da produção da gelatina e do colágeno hidrolisado.

O colágeno hidrolisado é composto de aminoácidos, possuindo um alto nível de glicina e prolina, que são aminoácidos essenciais para a estabilidade e a regeneração das cartilagens. A ingestão de colágeno hidrolisado melhora a firmeza da pele, protege de danos nas articulações, melhora o tratamento da osteoporose, previne o envelhecimento, anti-hipertensivo e protege contra a úlcera gástrica [20].

O colágeno é utilizado em aplicações como substituto de pele humana, vasos sanguíneos e ligamentos. Na biomedicina ele é bastante utilizado como veículos de fármacos, proteínas e genes [18].

Neste trabalho, utilizamos o Colágeno Hidrolisado Gelita, fornecido pela indústria brasileira Vital Naturallis de Produtos Naturais LTDA, para simular um meio turvo. De acordo com Lula Jr, V. V. et al[4], o colágeno hidrolisado possui comportamento semelhante ao tecido humano e é praticamente transparente a luz no comprimento de onda de 664 nm, ou seja na região espectral do vermelho [4].

2.1.2 Cúrcuma

O curcumin é um componente natural de coloração alaranjada extraído da cúrcuma (*Curcuma longa* L.), uma planta condimentar que pertence à família Zingiberaceae, originária da Ásia. A cúrcuma é uma planta herbácea e perene, atinge de 120 a 150 cm de altura, composta por um rizoma principal ou central. É uma planta periforme com ramificações secundárias laterais (Fig.2.3) [21, 22].

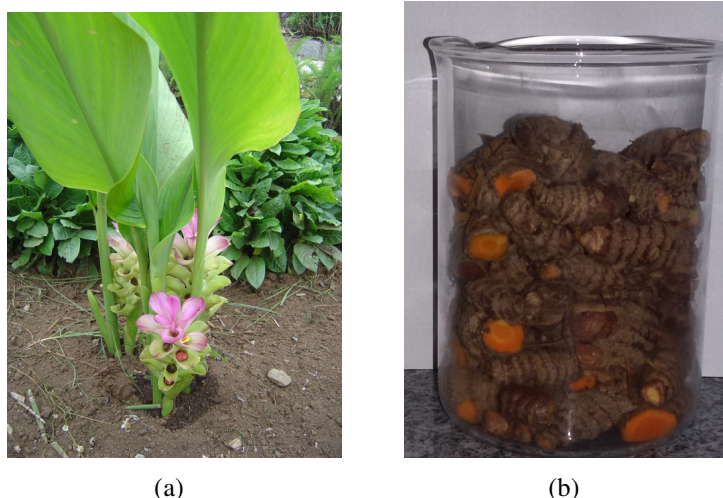


Figura 2.3: (a) Curcuma (b) Rizomas de cúrcuma.

O pigmento curcumin é composto de três pigmentos: curcumina, desmetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina, também conhecidas como cúrcuma I, cúrcuma II e cúrcuma III como podemos observar nas Fig.2.4(a), Fig.2.4(b) e Fig.2.4(c), respectivamente. Foi isolado pela primeira vez em 1815, e sua estrutura química foi determinada por Roughley e Whiting em 1975. É solúvel em etanol, acetona, alcalinos, ácido acético e clorofórmio. A concentração do pigmento nos rizomas variam de 2,8 a 8%. O espectro de absorção deste pigmento é na faixa de 420 a 425 nm e é instável em pH maior que 7,0, sofre degradação devido a luz e a temperatura (>100 °C) [21, 22, 23].

A curcumina também é bastante utilizada na medicina tradicional da Índia, China e Ia-

pal, como aromático e analgésico. As principais atividades biológicas da curcumina são antibacteriana, anticoagulante, antitumoral, anti-cancerogênico e anti-HIV [22, 23]. Estas propriedades têm atraído bastante atenção para o tratamento de várias doenças.

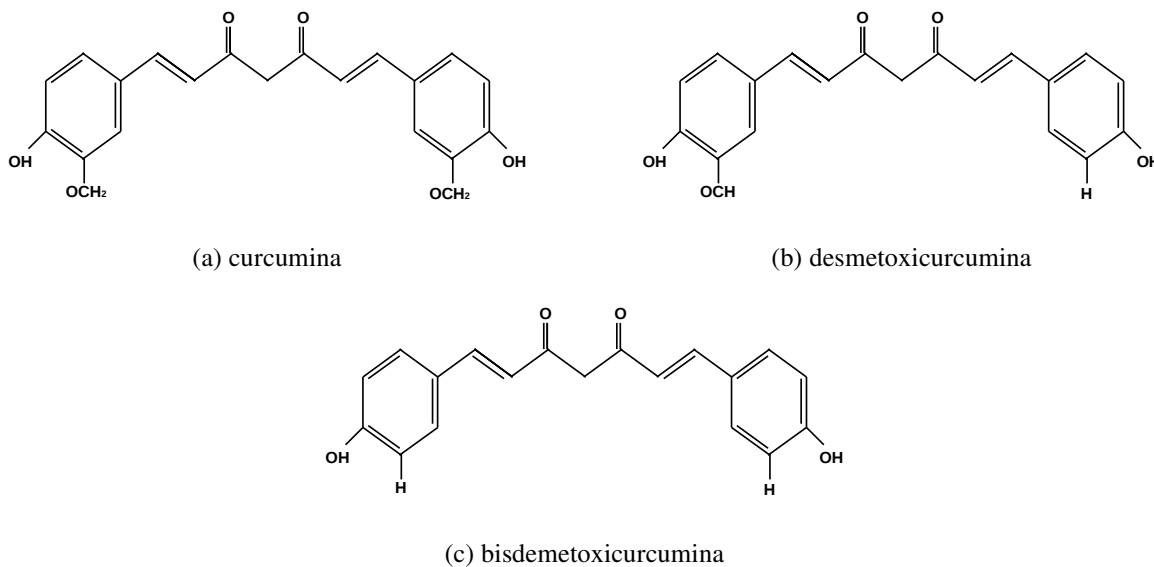


Figura 2.4: Compostos do pigmento de cúrcuma.

2.1.3 Nanopartículas

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram obtidas pela técnica de Pechini, também conhecido como método dos Precursores Poliméricos, patenteado em julho de 1967, por Magio Pechini. Este método propõe a formação de titanato de bário por reação de oxalato de titânio com cloreto de bário [5].

As Fig.2.5(a-d) mostram respectivamente, as micrografias das nanopartículas de tungstato de cálcio (CaWO_4), tungstato de bário (BaWO_4), molibdatos de cálcio (CaMoO_4) e molibdatos de bário (BaMoO_4). Essas nanopartículas possuem tamanhos de 30 a 60 nm.

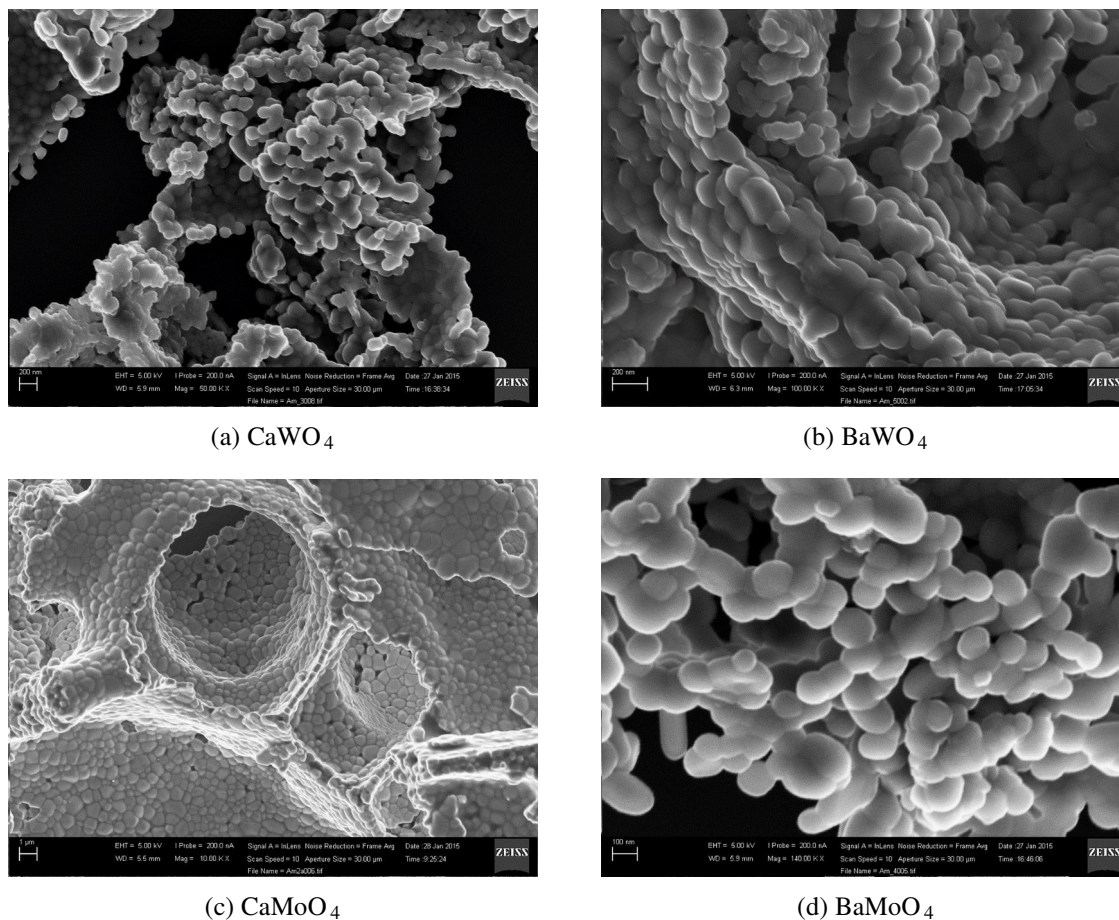


Figura 2.5: Micrografias das nanopartículas de (a) CaWO_4 e (b) BaWO_4 . (c) CaMoO_4 e (d) BaMoO_4 .

2.2 Métodos

A realização deste trabalho foi dividida em etapas: extração do pigmento, montagem experimental, preparação das amostras e análise das imagens.

2.2.1 Extração da Oleorresina de Curcumina

Para extrairmos o pigmento de cúrcuma inicialmente lavamos e cortamos em rodela os rizomas de cúrcuma. Depois de limpas, os rizomas cortados foram colocados para secar por um período de 24 horas em uma estufa de secagem a vácuo, marca Marconi modelo Q819V2, pré aquecida a uma temperatura média de $75 \pm 1^\circ\text{C}$. Após a secagem, os rizomas foram moídos em um moinho de cereais. O pó de cúrcuma obtido da moagem foi pesado, no qual obtemos 40 g de pó de cúrcuma. O pó de cúrcuma foi diluído em 240 ml de acetona, de forma que a concentração da solução foi de aproximadamente 0,17 g/ml. A solução obtida foi colocada em um sistema de refluxo. Este sistema foi montado utilizando uma manta aquecedora e um balão de fundo redondo, no qual a solução é depositada, condensador de ar acoplado ao balão

de fundo redondo. A solução permaneceu neste sistema por um período de 40 minutos a uma temperatura média de 80 °C. Depois do tempo determinado a solução foi retirada do sistema e filtrada em papel filtro. A solução obtida depois da filtragem foi isolada com papel alumínio e deixamos um período de seis dias para que evaporasse toda a acetona de forma que no final obtivéssemos apenas a oleorresina de curcumina, que consiste em uma pasta [24].

2.2.2 Preparação das amostras

Para realizarmos este experimento utilizamos uma amostra aquosa de colágeno no qual adicionamos pigmentos e nanopartículas. A amostra de colágeno foi utilizada como amostra de controle para as demais. As amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 2.1. A concentração utilizada nas amostras foi de 0,000067 g/ml de pigmento, 0,0067 g/ml de nanopartículas e 0,66 g/ml de colágeno. As amostras preparadas estão especificadas na Tab.2.1.

Tabela 2.1: Especificações das amostras

Amostra	Componente
Colágeno	Colágeno
Curcuma	Colágeno e pigmento de cúrcuma
CaWO ₄	Colágeno e nanopartículas de CaWO ₄
BaWO ₄	Colágeno e nanopartículas de BaWO ₄
CaMoO ₄	Colágeno e nanopartículas de CaMoO ₄
BaMoO ₄	Colágeno e nanopartículas de BaMoO ₄
CaWO ₄ +pig	Colágeno, nanopartículas de CaWO ₄ e pigmento de curcuma
BaWO ₄ +pig	Colágeno, nanopartículas de BaWO ₄ e pigmento de curcuma
CaMoO ₄ +pig	Colágeno, nanopartículas de CaMoO ₄ e pigmento de curcuma
BaMoO ₄ +pig	Colágeno, nanopartículas de BaMoO ₄ e pigmento de curcuma

Para cada tipo de amostra foram preparadas três réplicas. As amostras foram preparadas utilizando água deionizada como soluto em nossas soluções. As amostras contendo os pigmentos foram preparadas de forma diferente isso se deve ao fato do pigmento de cúrcuma não ser solúvel em água, logo se fez necessário uma dissolução do pigmento em etanol.

2.2.3 Montagem experimental

A montagem experimental utilizada em nosso trabalho foi baseada no arranjo de Melo, et. al. e do utilizado por Sousa, M. , que consiste na análise das amostras sendo irradiadas com a luz laser. Esta técnica é eficiente para o estudo da difusão de luz em tecidos biológicos [13, 17].

Para a montagem experimental usou-se um trilho retangular no qual foi montado um aparato com um laser de HeNe, marca PHYWE, modelo M1508-0, potência de 0.5mW e comprimento de onda de 632,8 nm, uma câmera CCD, compósito de acrílico para depositar a amostra, uma

câmera CCD e suportes. Também foi usada uma caixa revestida internamente de preto para isolar todo o sistema.

Inicialmente posicionamos sobre o trilho o laser de He-Ne com o seu feixe incidindo perpendicularmente sobre a amostra, a câmera CCD foi posicionada na parte superior da amostra alinhada de forma que captasse a imagem da trajetória do feixe como mostra a Fig.2.6(a). Para cada amostra foram captadas três imagens. Todo o sistema montado foi coberto com uma caixa revestida internamente de preto para que a luz ambiente não interferisse em nossas medidas. A montagem de todo experimento pode se observado na Fig.2.6(b).

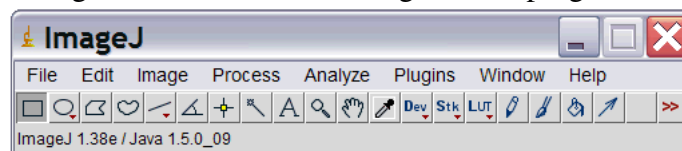


Figura 2.6: Montagem experimental.

2.2.4 Análise de imagens

Para analisar as imagens obtidas no experimento utilizamos o software ImageJ, do inglês Image Processing and Analysis in Java (Processamento e Análises de Imagens em Java), é um programa de processamento de imagens multidimensionais e de fonte aberta criado por Wayne Rasband. Este programa possui muitas funcionalidades de análise e processamento de imagem é bastante utilizado para análise de imagens. A interface deste programa pode ser observada na Fig.2.7 [25].

Figura 2.7: Interface do Programa do programa



Fonte: <http://rsb.info.nih.gov/ij/features.html>.

Para analisar as imagens inicialmente as mesmas foram convertidas do formato de RGB para 8 bits, que consiste na conversão das cores da imagens em níveis de cinza (nc). Depois traçamos as retas verticalmente e analisamos as intensidades de cada pixel em cima da nossa reta. O programa fornece as intensidades em tons de cinza de 0 a 255. A análise das imagens obtidas foram realizadas de duas formas: a primeira forma consiste em traçar uma reta em

cima da trajetória do feixe de forma que obtivéssemos a queda de intensidade da luz de acordo com a sua penetração na amostra como mostra a Fig.2.8(a), a segunda forma foi traçar cinco retas paralelas entre si e perpendiculares ao feixe de incidência de forma que obtivéssemos o espalhamento da luz a 90° da nossa amostra, como mostra a Fig.2.8(b).

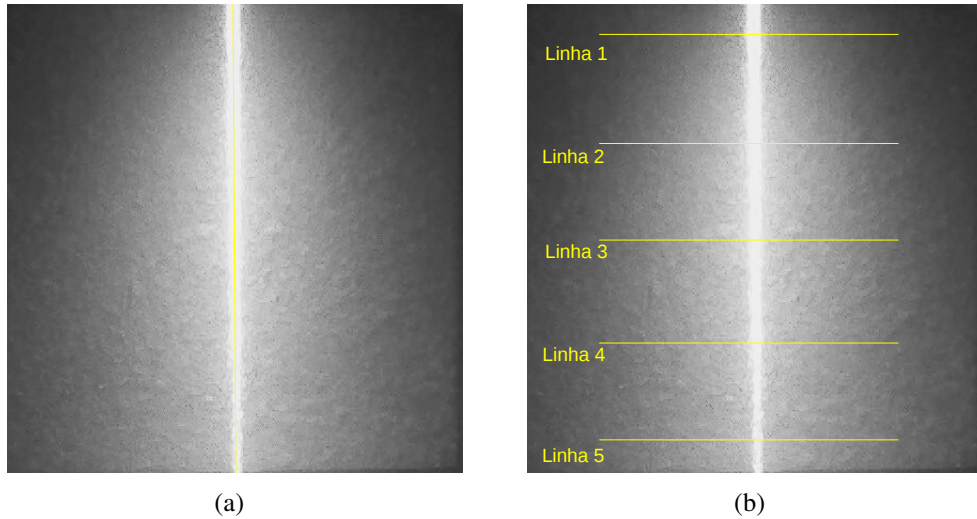


Figura 2.8: Medida da (a) queda de intensidade da luz versus a penetração na amostra e do (b) espalhamento da luz a 90° .

3 *Resultados e Discussão*

As imagens das amostras estudadas podem ser observadas na Fig.3.1. Nestas imagens foram analisadas tanto a transmissão da luz quanto o espalhamento da luz a 90° em relação ao eixo de incidência do feixe do laser.

Comparando as Fig.3.1(a) e Fig.3.1(f) podemos observar que a presença do pigmento de curcúmina não altera significativamente a difusão da luz, mas que a mesma sofre alterações significativas na presença de nanopartículas como podemos observar nas Fig.3.1(b), Fig.3.1(c), Fig.3.1(d), Fig.3.1(e), Fig.3.1(g), Fig.3.1(h), Fig.3.1(i) e Fig.3.1(j).

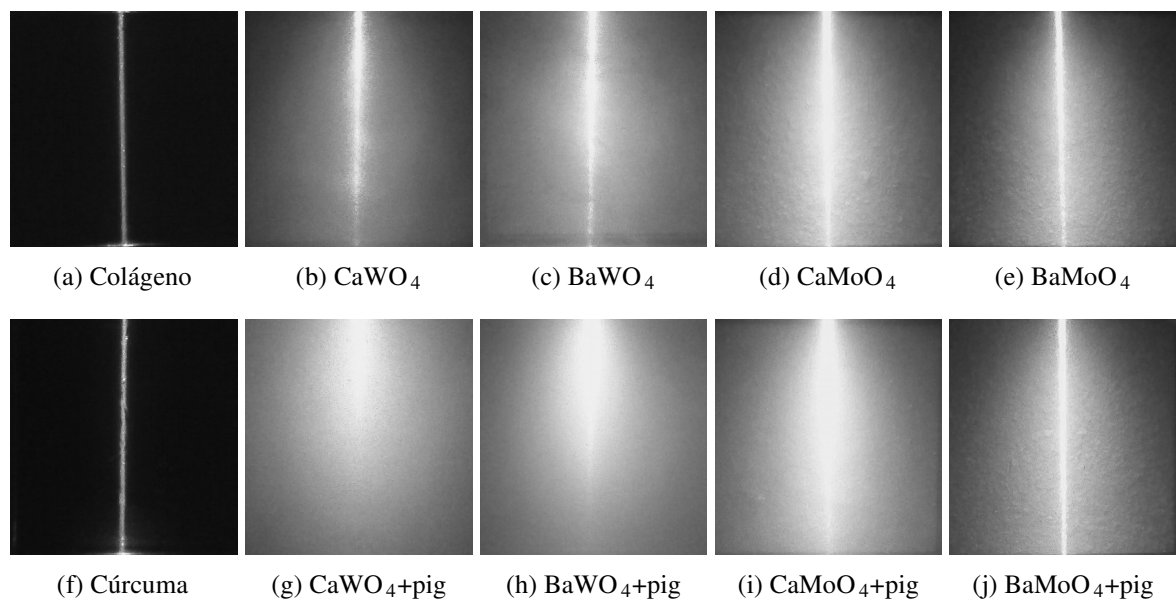


Figura 3.1: Imagens das amostras de (a) Colágeno, (b) CaWO_4 , (c) BaWO_4 , (d) CaMoO_4 , (e) BaMoO_4 , (f) Cúrcuma, (g) CaWO_4 +pig, (h) BaWO_4 +pig, (i) CaMoO_4 +pig e (j) BaMoO_4 +pig iluminadas com laser.

3.1 *Análises de transmissão da luz nas amostras*

A Fig.3.2 mostra a curva característica do redução da intensidade luminosa quando a luz penetra nas amostras. Neste gráfico podemos perceber que as amostras de colágeno e cúrcuma apresentam um comportamento similar ao descrito pela Lei de Lambert-Beer (Eq.1.17). De

forma que podemos afirmar que a amostra de colágeno realmente simula um meio biológico e que o pigmento de cúrcuma não altera o comportamento da curva de redução da intensidade luminosa quando adicionado na amostra de colágeno, contudo as amostras contendo nanopartículas possuem um redução de intensidade luminosa diferente.

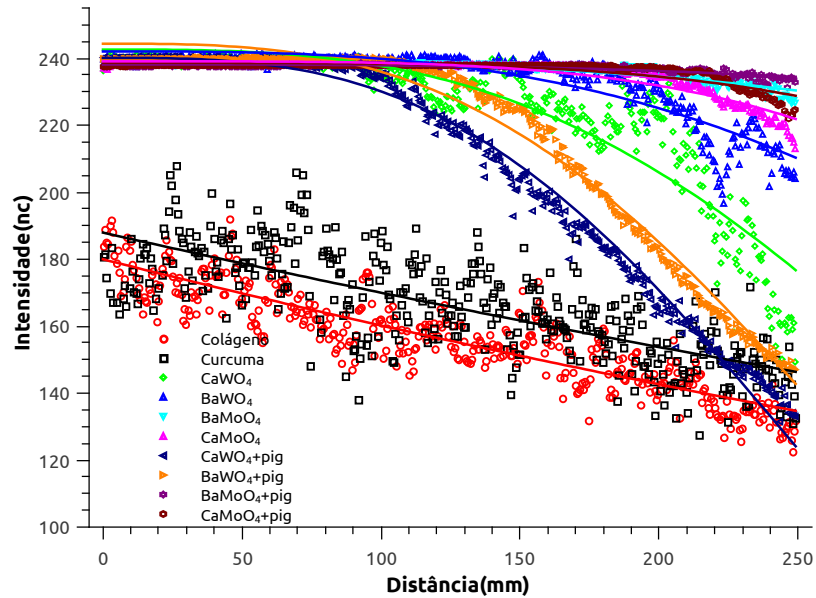


Figura 3.2: Gráfico da redução da intensidade, em níveis de cinza, versus a distância nas amostras estudadas.

Comparando as amostras contendo as nanopartículas na Fig.3.2, podemos observar que as amostras contendo nanopartículas de tungstato possuem uma maior redução de intensidade luminosa do que as amostras contendo nanopartículas de molibdato.

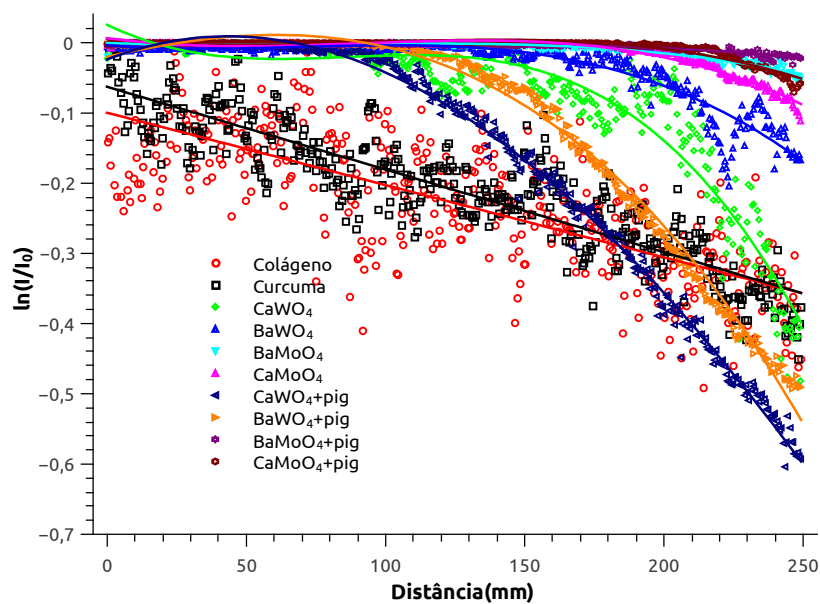


Figura 3.3: Gráfico logaritmo da redução da intensidade luminosa versus a distância da Fig.3.2

A Fig.3.3 foi construída a partir do logaritmo da redução da intensidade luminosa versus a distância. Neste gráfico podemos observar que as amostras de colágeno e cúrcuma apresentam uma redução linear confirmando assim uma redução exponencial de primeira ordem, como sugerido pela Eq.1.17, já as amostras contendo nanopartículas foram ajustadas com uma equação polinomial de terceira ordem, desta forma podemos sugerir que a redução da intensidade luminosa nas amostras contendo nanopartículas pode ser ajustada com equação exponencial expressa na Eq.3.1.

$$y = y_0 \exp \left(-\frac{x^3}{t_1} - \frac{x^2}{t_2} - \frac{x}{t_3} \right) \quad (3.1)$$

A Eq.3.1 corresponde ao modelo teórico da redução de intensidade luminosa proposto baseado nas análises dos gráficos das Fig.3.2 e Fig.3.3.

As Fig.3.4 e Fig.3.5 mostram separadamente o comportamento da redução de intensidade luminosa versus a distância das amostras contendo nanopartículas de tungstato e molibdato, respectivamente. A construção destes gráficos se fez necessária para melhor avaliar as diferentes amostras de tungstato e molibdato.

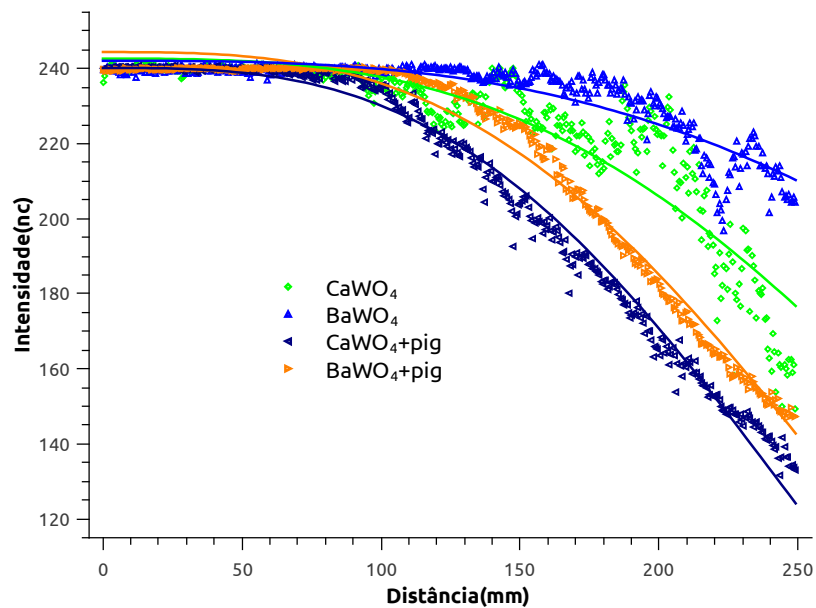


Figura 3.4: Gráfico da Fig.3.2 apenas com as amostras tungstato.

Comparando as amostras com e sem o pigmento de cúrcuma no gráfico da Fig.3.4, podemos observar que a presença do pigmento aumenta o poder de espalhamento da luz nas amostras contendo tungstato, evidenciado por uma maior redução de intensidade luminosa nestas amostras. Na comparação entre as nanopartículas podemos observar que as amostras contendo nanopartículas de tungstato de cálcio são mais eficientes que as amostras contendo tungstato de bário.

Na Fig.3.5 podemos observar que ao contrário das amostras de tungstatos a presença do pigmento de cúrcuma diminui o poder de espalhamento da luz nas amostras contendo molibdatos. Neste gráfico também podemos observar que as nanopartículas de CaMoO_4 são centros espalhadores mais eficientes que as nanopartículas de BaMoO_4 e que as amostras BaMoO_4 e CaMoO_4 +pig possuem um redução de intensidade de luz aproximadamente iguais.

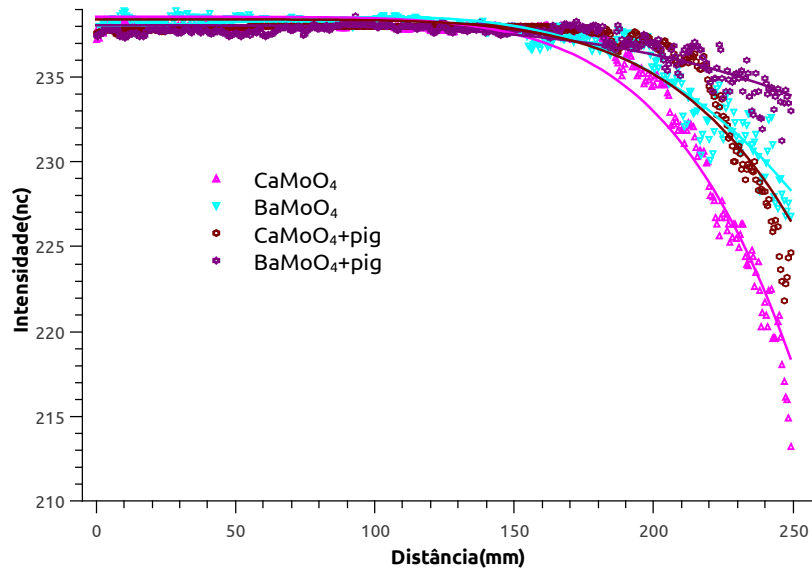


Figura 3.5: Gráfico da Fig.3.2 apenas com as amostras molibdatos.

As Fig.3.6 e Fig.3.7 corresponde ao gráfico log-log das Fig.3.4 e Fig.3.5, respectivamente.

Na Fig.3.6 podemos observar os três regimes nas amostras contendo as nanopartículas de tungstatos, onde o Regime 1 corresponde a distância de 0-4,5mm, o Regime 2 a distância de 4,5-5,2 mm e o Regime 3 a distância de 5,2-5,6 mm. Os valores de inclinação correspondendo a Fig.3.6 estão especificadas na Tab.3.1.

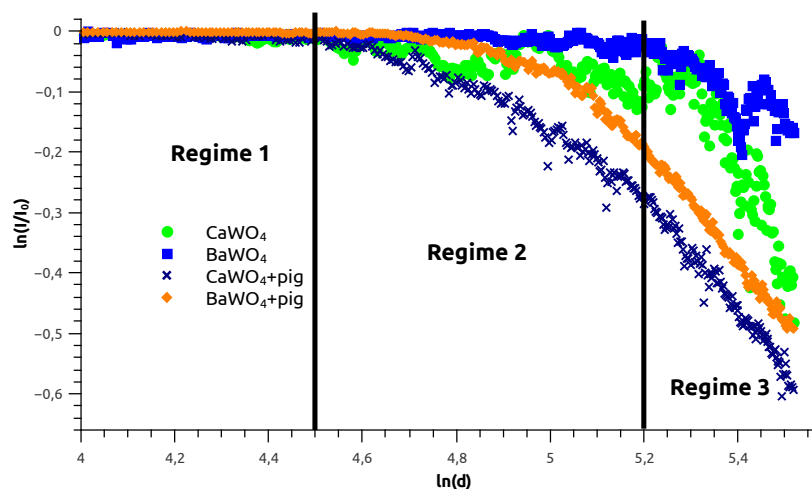


Figura 3.6: Log-log da Fig.3.4.

Na Tab.3.1 podemos observar que a redução da intensidade da luz no Regime 1 é o mesmo

para todas as amostras. O Regime 2 apresenta um regime de transição. No Regime 3 a queda de intensidade luminosa obedece a uma lei de potência, onde as amostras CaWO_4+pig e BaWO_4+pig , possuem aproximadamente o mesmo expoente devido a presença do pigmento de cúrcuma, já nas amostras CaWO_4 e BaWO_4 a redução da intensidade luminosa é mais intenso na amostra contendo as nanopartículas de tungstato de cálcio do que na de tungstato de bário. Isso mostra que o pigmento de cúrcuma interage de forma diferentes com as nanopartículas, de forma que nas amostras contendo nanopartículas e pigmento a redução da intensidade é igual e quando temos as amostras contendo nanopartículas a redução da intensidade são diferentes sendo mais intensa na amostra de CaWO_4 .

Tabela 3.1: θ_1 , θ_2 e θ_3 são os valores da inclinação da curva no regime 1, regime 2 e regime 3, respectivamente, da Fig.3.6.

Amostras	θ_1	θ_2	θ_3
	$\theta_1 0 - 4,5\text{mm}$	$4,5 - 5,2\text{mm}$	$5,2 - 5,6\text{mm}$
CaWO_4	$0,14 \cdot 10^{-2}(2)$	$1,00 \cdot 10^{-1}(8)$	$1,27(3)$
BaWO_4	$0,03 \cdot 10^{-2}(2)$	$0,28 \cdot 10^{-1}(2)$	$0,46(1)$
CaWO_4+pig	$0,25 \cdot 10^{-2}(3)$	$3,88 \cdot 10^{-1}(7)$	$1,01(1)$
BaWO_4+pig	$0,05 \cdot 10^{-2}(1)$	$2,59 \cdot 10^{-1}(9)$	$0,97(1)$

Os regimes nas amostras contendo molibdatos podem ser observados na Fig.3.7, onde o Regime 1 corresponde a distância de 0-5,1 mm, o Regime 2 a distância de 5,1-5,3 mm e o Regime 3 a distância de 5,3-5,6 mm. Comparando os regimes das amostras de tungstatos e de molibdatos podemos perceber que o Regime 1 das amostras de molibdatos é mais duradouro que nas amostras de tungstatos. O Regime 2 nas amostras de molibdatos corresponde a uma distância de 0,2mm, já nas amostras de tungstatos corresponde a uma distância de 0,7 mm. Os valores de inclinação correspondendo a Fig.3.7 estão especificadas na Tab.3.2.

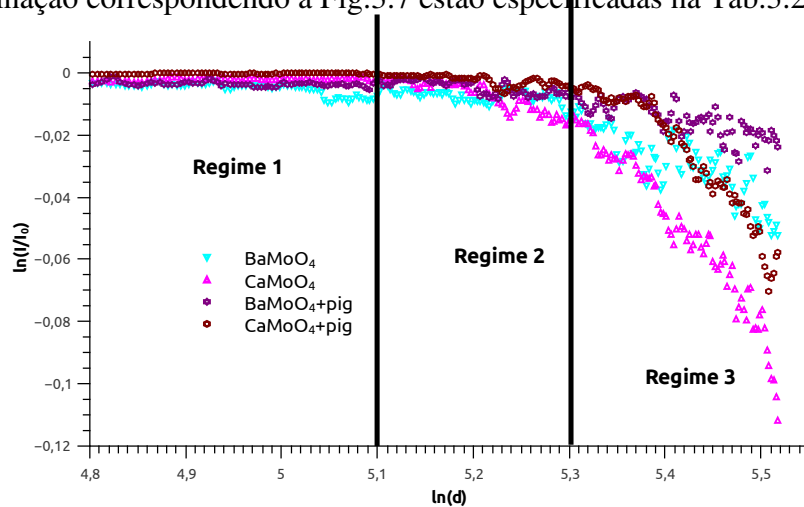


Figura 3.7: Log-log da Fig.3.5.

Na Tab.3.2 podemos observar pelos valores listados que apesar da diferença na duração dos Regimes das amostras de molibdatos serem diferentes das amostras de tungstato. O Regime 1

corresponde a um estado estacionário, o Regime 2 de transição e o Regime 3 obedece uma lei de potência, da mesma maneira que nas amostras de tungstatos. Podemos observar que no Regime 3 comparando as amostras CaMoO_4 e $\text{CaMoO}_4+\text{pig}$, e as amostras BaMoO_4 e $\text{BaMoO}_4+\text{pig}$, a redução da intensidade luminosa é mais intensa nas amostras que não contém pigmento. Podemos afirmar que o pigmento de cúrcuma diminui o poder de espalhamento das nanopartículas de molibdatos, isso pode ser evidenciando com parando os valores de θ_3 destas amostras.

Tabela 3.2: θ_1 , θ_2 and θ_3 são os valores da inclinação da curva no regime 1, regime 2 e regime 3, respectivamente, da Fig.3.7.

Amostras	θ_1	θ_2	θ_3
	$\theta_1 0 - 5,1 \text{mm}$	$5,1 - 5,3 \text{mm}$	$5,3 - 5,6 \text{mm}$
CaMoO_4	$0,09 \cdot 10^{-3}(9)$	$0,76 \cdot 10^{-1}(4)$	$2,79 \cdot 10^{-1}(7)$
BaMoO_4	$0,69 \cdot 10^{-3}(3)$	$0,16 \cdot 10^{-1}(4)$	$1,31 \cdot 10^{-1}(5)$
$\text{CaMoO}_4+\text{pig}$	$0,37 \cdot 10^{-3}(6)$	$0,19 \cdot 10^{-1}(3)$	$1,85 \cdot 10^{-1}(8)$
$\text{BaMoO}_4+\text{pig}$	$0,32 \cdot 10^{-3}(1)$	$0,28 \cdot 10^{-1}(2)$	$0,57 \cdot 10^{-1}(3)$

3.2 Análises do Espalhamento da luz a 90°

O espalhamento da luz perpendicular ao caminho óptico da luz, foi realizado analisando cinco pontos diferentes das amostras. Nestes gráficos observamos o alargamento das curvas de forma que podemos verificar como a luz é espalhada nas amostras. Podemos observar que as amostras de colágeno e cúrcuma, Fig.3.8(a) e Fig.3.8(b), não apresentam um alargamento da curva de acordo com a penetração da luz nas amostras, de forma que a queda de intensidade da luz está relacionada com a absorção.

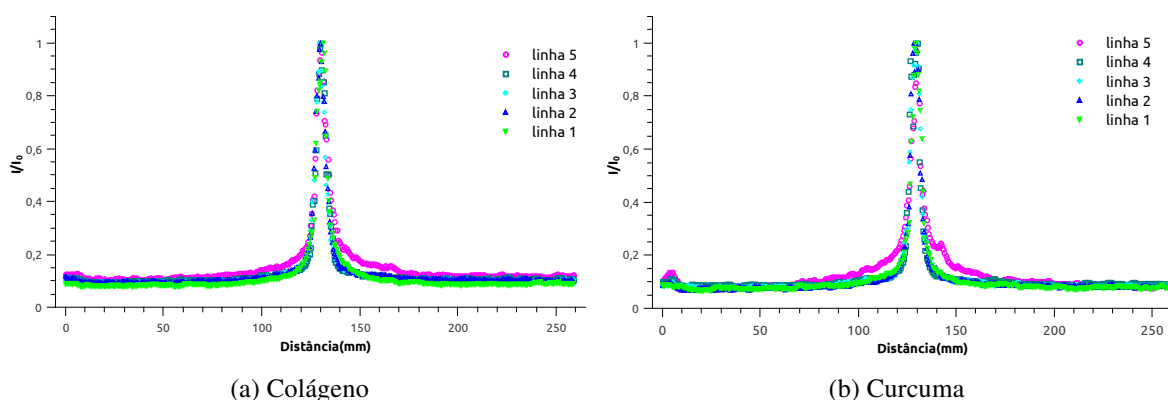


Figura 3.8: Gráfico normalizado do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de colágeno e curcuma.

Para o espalhamento da luz a 90° nas amostras de CaWO_4 , CaWO_4+pig , BaWO_4 e BaWO_4+pig , Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c) e Fig.3.9(d), verificamos que o efeito foi maior na amostra

CaWO_4 em comparação com a amostra BaWO_4 , indicando uma relação com a forma das nanopartículas, pois ambos materiais possuem o mesmo tamanho. Ao analisar as amostras CaWO_4 e CaWO_4+pig e as amostras BaWO_4 e BaWO_4+pig , podemos afirmar que o efeito de espalhamento a 90° é intensificado quando adicionamos a cúrcuma a solução de nanopartículas e colágeno, tal efeito foi bem mais evidente nas amostras de CaWO_4 , indicando uma interação entre estas moléculas, com a possível formação de aglomerados ou ligações.

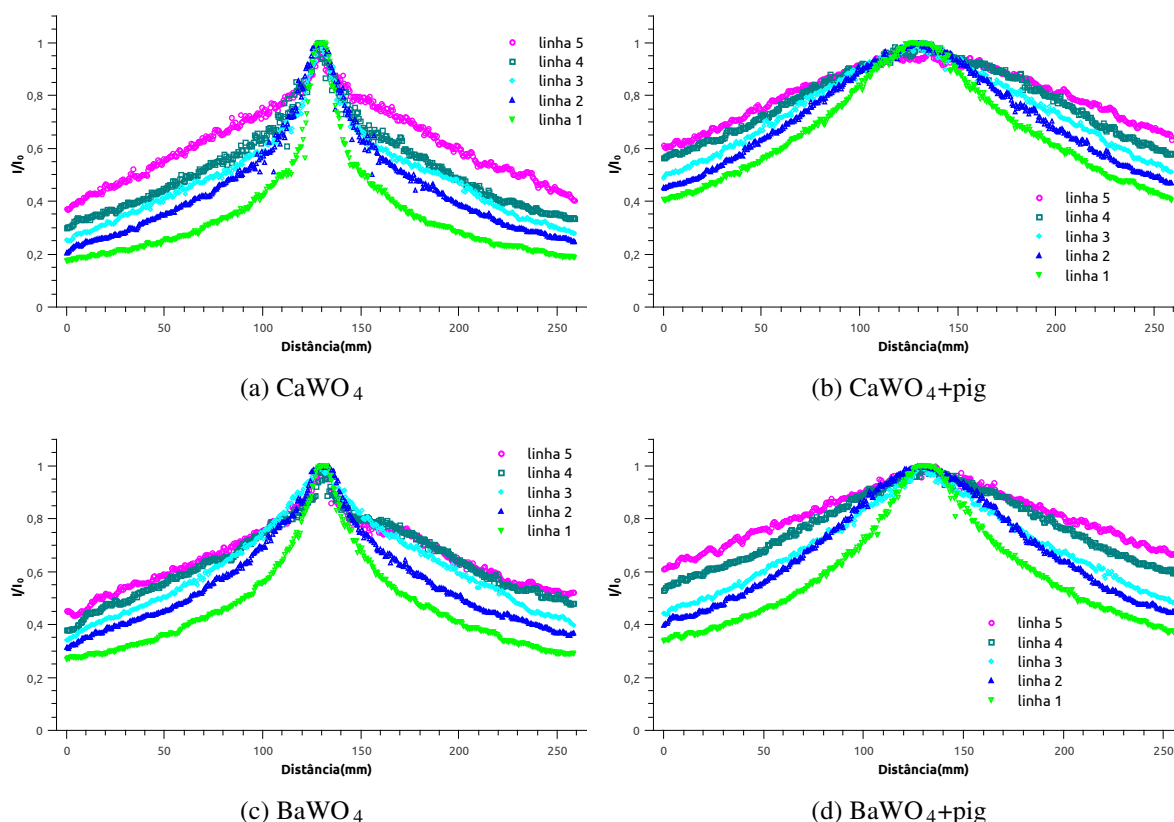


Figura 3.9: Gráficos do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de tungstato.

As Fig.3.10(a-d) mostram o espalhamento da luz a 90° nas amostras de CaMoO_4 , $\text{CaMoO}_4+\text{pig}$, BaMoO_4 e $\text{BaMoO}_4+\text{pig}$, respectivamente. Nestes gráficos verificamos que a amostra de BaMoO_4 possui um maior efeito de espalhamento da luz a 90° que a amostra CaMoO_4 , esta diferença está relacionada com a forma das nanopartículas já que elas possuem mesmo tamanho. Analisando as amostras CaMoO_4 e $\text{CaMoO}_4+\text{pig}$ e as amostras BaMoO_4 e $\text{BaMoO}_4+\text{pig}$, podemos observar que o pigmento interage de uma maneira distinta nas amostras, de forma que ao adicionarmos a cúrcuma o espalhamento a 90° grau é intensificado na amostra contendo nanopartículas de CaMoO_4 enquanto que nas amostras contendo nanopartículas de BaMoO_4 o efeito é inverso.

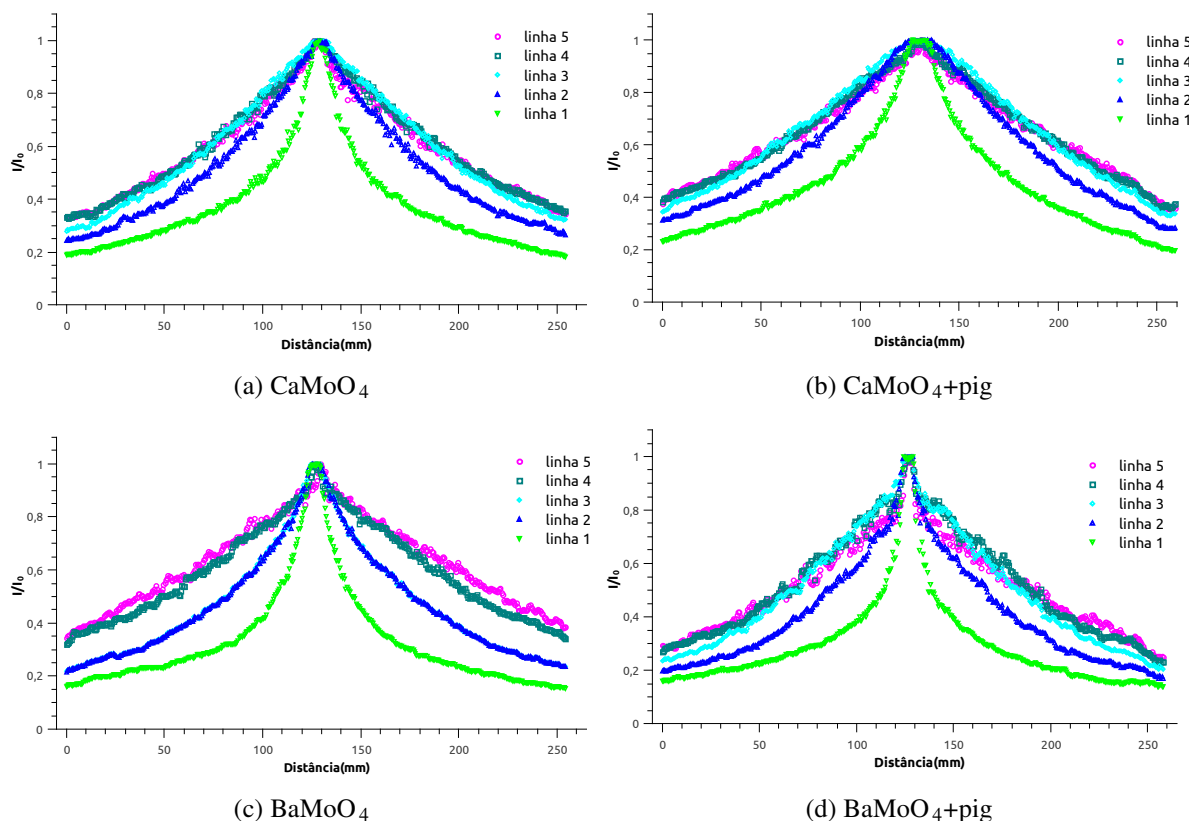


Figura 3.10: Gráficos do espalhamento da luz a 90° em cinco pontos diferentes das amostras de molibdatos.

Para realizar uma análise mais detalhada do aumento do espalhamento da luz a 90° medimos a cintura das curvas (w) em cada linha dos gráficos das Fig.3.8(a), Fig.3.8(b), Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e da Fig.3.10(d) na altura do valor normalizado de 0,6, como mostra a Fig.3.11. Os valores medidos de w para cada curva estão especificados na Tab.3.3.

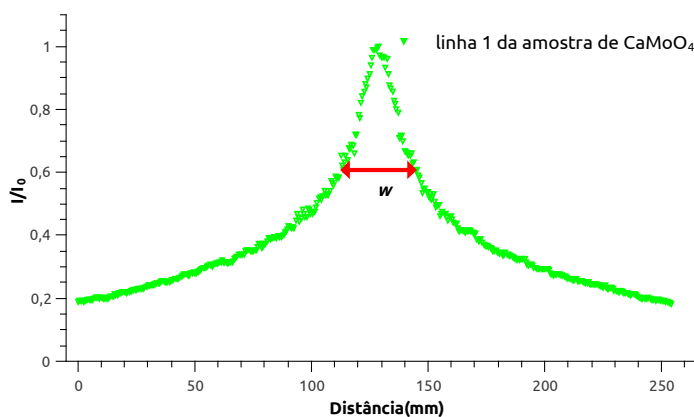


Figura 3.11: Medida da cintura (w) das curvas de espalhamento da luz a 90° .

Analisando os valores de w , especificados na Tab.3.3 podemos observar que as amostras de cúrcuma e colágeno possuem aproximadamente o mesmo valor de w para todas as linhas de

Tabela 3.3: Valores da cintura (w), em milímetros, das curvas de cada linha das amostras das Fig.3.8(a), Fig.3.8(b), Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e Fig.3.10(d)

Amostras	linha 1	linha 2	linha 3	linha 4	linha 5
colágeno	5,53 (20)	5,34 (25)	4,70 (17)	5,08 (13)	5,16 (31)
curcuma	5,54 (4)	4,45 (15)	5,53 (11)	5,24 (4)	4,92 (52)
CaWO ₄	23,72 (21)	51,71 (114)	58,00 (118)	73,52 (63)	137,80 (436)
BaWO ₄	49,83 (19)	92,66 (27)	126,13 (28)	127,64 (224)	134,04 (294)
CaMoO ₄	33,58 (436)	86,45 (1003)	115,99 (845)	119,43 (836)	115,42 (126)
BaMoO ₄	28,72 (514)	66,49 (735)	66,87 (748)	122,69 (1039)	133,91 (1261)
CaWO ₄ +pig	140,24 (269)	174,46 (300)	192,12 (180)	227,13 (370)	255,46 (188)
BaWO ₄ +pig	101,69 (426)	151,42 (309)	167,72 (126)	227,75 (157)	250,57 (160)
CaMoO ₄ +pig	53,78 (713)	112,15 (606)	142,76 (433)	142,61 (304)	144,67 (802)
BaMoO ₄ +pig	17,45 (82)	56,78 (752)	86,52 (462)	91,94 (162)	82,19 (105)

forma que podemos afirmar que essas amostras não possuem um poder de espalhamento da luz. As demais amostras apresentam uma variação dos valores da cintura da curva da linha 1 a linha 5, para melhor compreender como ocorre a variação de w foi construído o gráfico de w versus a a distância, Fig.3.12.

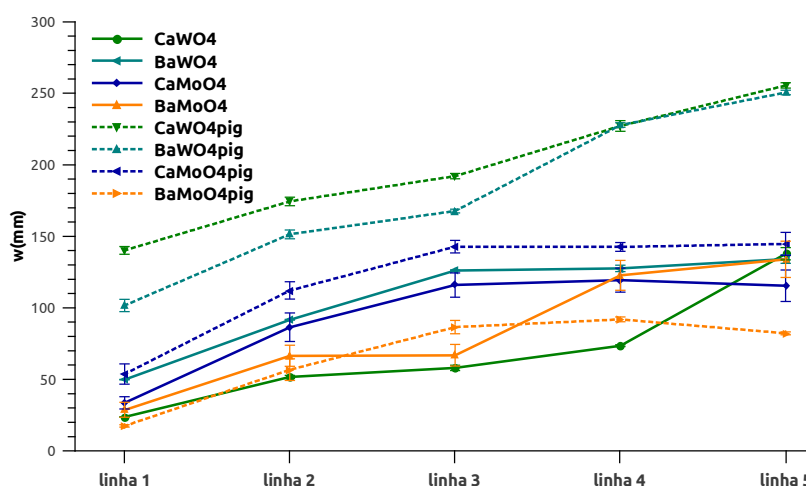


Figura 3.12: Valores da cintura (w) versus as linhas traçadas em todas as amostras.

Na Fig.3.12 podemos observar que as amostras que possuem maiores valores de w são as amostras CaWO₄+pig e BaWO₄+pig, logo podemos confirmar que nestas amostras o espalhamento da luz é mais eficiente comparado com as demais amostras. Comparando as amostras com e sem pigmento podemos observar que as amostras com pigmento possui maiores valores de w comparado com as mesmas amostras apenas com as nanopartículas com exceção da amostra de BaMoO₄ que comparada com a amostra BaMoO₄+pig podemos perceber que o valor de w apresenta um decréscimo na linha 1, linha 2, linha 4 e linha 5, logo podemos verificar que a presença do pigmento diminui a eficiência do espalhamento a 90° da amostra contendo

nanopartículas de BaMoO_4 .

Para melhor compreender como os valores de w aumentam ao longo das linhas dividimos o gráfico da Fig.3.12 em dois gráficos, um contendo apenas as amostras com nanopartículas e o outro as amostras contendo nanopartículas e pigmento, Fig.3.13 e Fig.3.14, respectivamente.

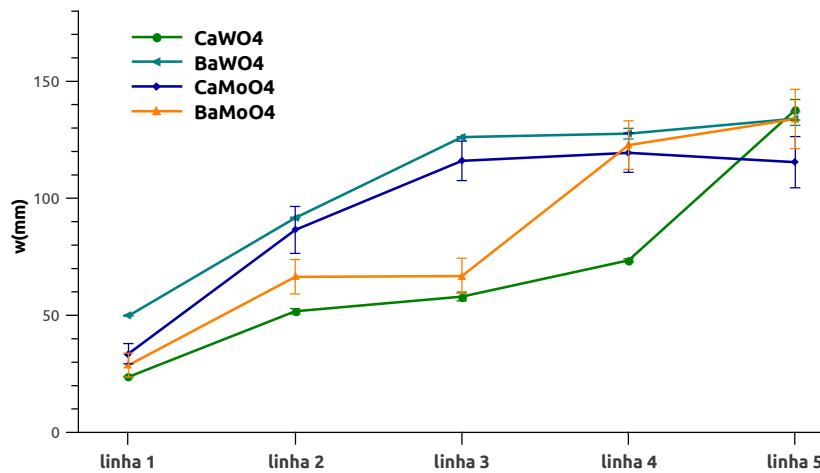


Figura 3.13: Valores da cintura (w) versus as linhas traçadas nas amostras contendo apenas nanopartículas.

No gráfico da Fig.3.13 observamos que as amostras de BaWO_4 e CaMoO_4 possuem um aumento aproximadamente linear de w da linha 1 a linha 3, ou seja até o centro da amostra, já da linha 3 a linha 5 temos um comportamento estacionário de forma que o espalhamento se estabiliza a partir do centro da amostra.

Na curva da amostra CaWO_4 (Fig.3.13) podemos observar que o valor de w na linha 2 é o dobro do seu valor da linha 1. Da linha 2 a linha 4 temos um crescimento linear com uma variação pequena nos valores de w , já da linha 4 para linha 5 observamos o mesmo comportamento da linha 1 a linha 2, esses valores podem ser verificados na Tab.3.3 podemos então afirmar que o espalhamento da luz aumenta de acordo com a penetração da luz na amostra sendo maior na profundidade de 268,33 mm.

Na amostra BaMoO_4 (Fig.3.13) observamos que o aumento dos valores de w tem um aumento da linha 1 a linha 2, possuem os mesmos valores na linha 2 e na linha 3, depois sofre um aumento da linha 3 a linha 4 depois permanece constante até a linha 5, como podemos verificar na Tab.3.3.

Na Fig.3.14 podemos observar a curva do crescimento dos valores de w nas amostras contendo nanopartículas e pigmento. Analisando as curvas das amostras $\text{CaMoO}_4+\text{pig}$ e $\text{BaMoO}_4+\text{pig}$ possuem o mesmo comportamento das amostras BaWO_4 e CaMoO_4 , sendo que os valores de w na amostra $\text{CaMoO}_4+\text{pig}$ são maiores que na amostra $\text{BaMoO}_4+\text{pig}$, podemos novamente afirmar que este aumento de espalhamento está diretamente relacionado com a presença do átomo de Ca. As amostras BaWO_4+pig e CaWO_4+pig possuem comportamento semelhantes

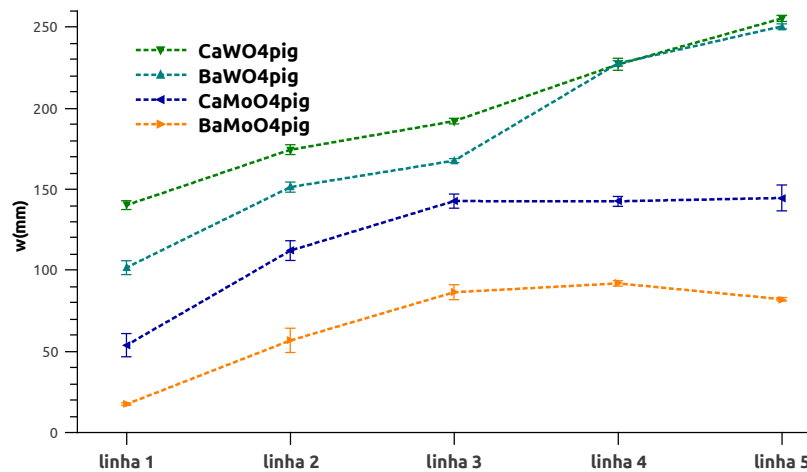


Figura 3.14: Valores da cintura (w) versus as linhas traçadas nas amostras contendo nanopartículas e pigmento de curcuma.

no crescimento do valor de w que não possui um crescimento linear da linha 1 a linha 5, mas podemos observar que os valores de w na linha 4 e na linha 5 são iguais caracterizando um mesmo redução de luz a partir da profundidade de 212,91 mm nessas amostras.

Para avaliar melhor o espalhamento da luz a 90° das amostras calculamos o ângulo de inclinação (θ) da curva dos gráficos Log-log das Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e Fig.3.10(d). Na Fig.3.15 mostramos como medimos o valor de θ no log-log dos gráficos de espalhamento da luz a 90° e na Tab.3.4 especificamos os valores de θ das amostras estudadas.

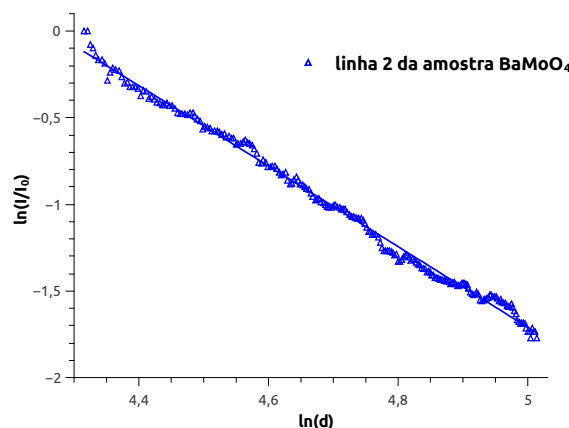


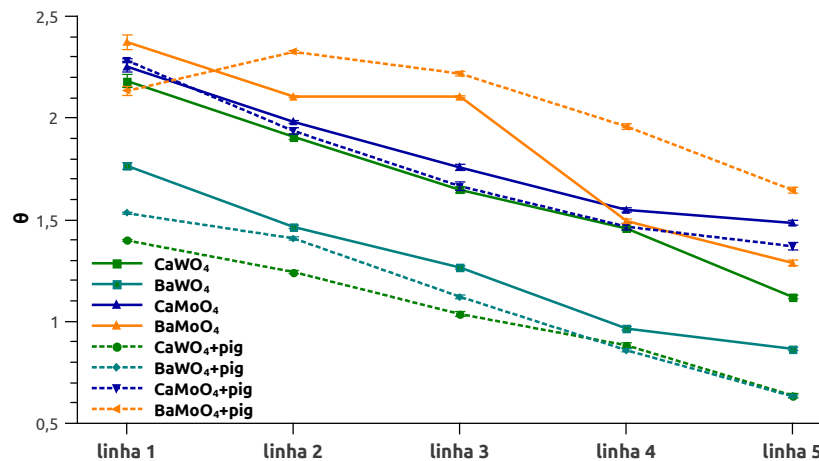
Figura 3.15: Medida da inclinação da curva de redução do Log-log dos gráficos de espalhamento da luz a 90° .

Comparando os valores de θ listados na Tab.3.4 e na na Fig.3.16 das amostras estudadas, podemos observar que os valores de θ são menores nas amostras que não contém pigmento, com exceção das amostra de BaMoO₄ que possui valores menores comparado com a amostra BaMoO₄+pig. O valor de θ na Fig.3.16 e Fig.3.18 será desconsiderado pois a queda de in-

Tabela 3.4: Valores de θ do Log-Log dos gráficos das Fig.3.9(a), Fig.3.9(b), Fig.3.9(c), Fig.3.9(d), Fig.3.10(a), Fig.3.10(b), Fig.3.10(c) e Fig.3.10(d)

Amostras	linha 1	linha 2	linha 3	linha 4	linha 5
CaWO₄	2,182 (32)	1,908 (14)	1,647 (15)	1,457 (10)	1,120 (9)
BaWO₄	1,764 (16)	1,465 (9)	1,265 (8)	0,966 (9)	0,866 (9)
CaMoO₄	2,252 (26)	1,981 (7)	1,757 (15)	1,548 (10)	1,485 (12)
BaMoO₄	2,372 (36)	2,105 (5)	2,105 (5)	1,493 (11)	1,288 (14)
CaWO₄+pig	1,398 (5)	1,243 (8)	1,037 (12)	0,883 (13)	0,636 (10)
BaWO₄+pig	1,532 (5)	1,408 (8)	1,121 (8)	0,859 (9)	0,632 (7)
CaMoO₄+pig	2,282 (10)	1,936 (16)	1,665 (21)	1,466 (16)	1,370 (18)
BaMoO₄+pig	–	2,325 (7)	2,218 (11)	1,958(14)	1,645 (14)

tensidade a 90° desta amostra possui duas quedas de intensidade com valores de inclinação de $2,21 \pm 3,29 \cdot 10^{-2}$ e $2,17 \pm 3,44 \cdot 10^{-2}$ para o primeiro e o segundo regime, respectivamente.

Figura 3.16: Valores de θ versos as linhas traçadas em todas as amostras.

No gráfico da Fig.3.17 podemos observar que a diminuição dos valores de θ da linha 1 a linha 5 é aproximadamente linear, exceto para a amostra BaMoO₄ que possui o mesmo valor de θ para as linha 2 e linha 3, como pode ser verificado na Tab.3.4, e da linha 3 a linha 4 e da linha 4 a linha 5 possui redução diferente. A amostras CaWO₄, BaWO₄ e CaMoO₄ possuem um redução dos seus valores aproximadamente linear, sendo que amostra CaWO₄ possui um maior redução do valor de θ da linha 4 a linha 5.

Na Fig.3.18 podemos observar que as amostras CaWO₄+pig e BaWO₄+pig possuem um regressão linear da linha 1 a linha 5, onde podemos observar que os valores de θ na linha 4 e na linha 5 possuem valores iguais nessas amostras como podemos observar na Tab.3.4. A amostra de BaMoO₄+pig possui um redução linear da linha 2 a linha 5, na linha dois o redução da intensidade possui dois regimes como já foi explicado, já a amostra CaMoO₄+pig possui o mesmo comportamento que a amostra CaWO₄.

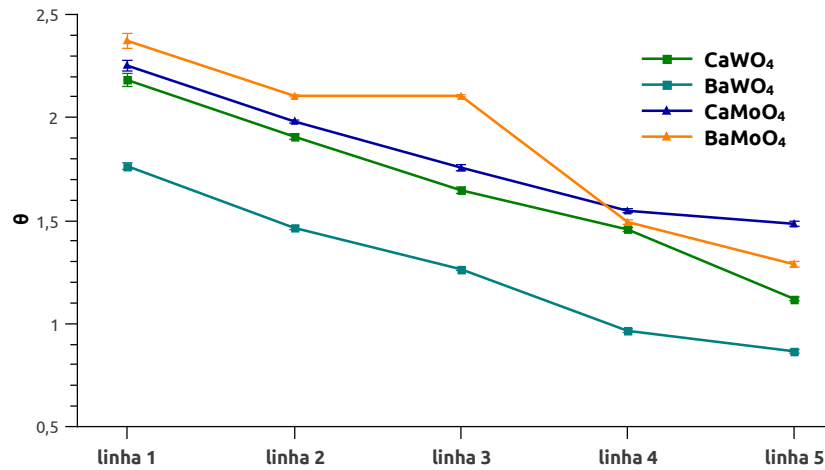


Figura 3.17: Valores de θ versos as linhas traçadas nas amostras contendo apenas nanopartículas.

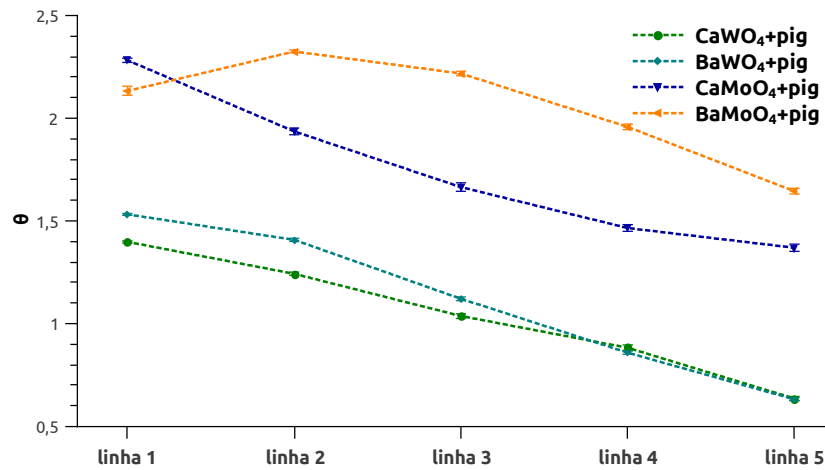


Figura 3.18: Valores de θ versos as linhas traçadas nas amostras contendo nanopartículas e pigmento de cúrcuma.

As análises dos valores de w e θ foram realizadas para melhor compreender o espalhamento da luz nas amostras de forma quantitativa, no qual podemos observar que cada amostra possui uma forma diferente de espalhar a luz na direção perpendicular do sentido de propagação do laser. Analisando estes valores podemos observar que as amostras contendo o pigmento de cúrcuma possui maiores valores de w e menores valores de θ em relação as amostras apenas com adição de nanopartículas, com exceção das amostras de BaMoO₄ que apresentou menores valores de w e e maiores valores de θ em relação a amostra BaMoO₄+pig. Logo podemos afirmar que presença do pigmento nas amostras contendo nanopartículas de CaWO₄, BaWO₄ e CaMoO₄ aumenta a eficiência do espalhamento da luz a 90° nestas amostras já na amostra contendo BaMoO₄ diminui esta eficiência.

4 *Conclusões*

Neste trabalho podemos concluir que a redução da intensidade da luz na amostra de colágeno obedece a lei de Lambert-Beer de forma que esta amostra simulou bem um meio biológico. Já as amostras contendo nanopartículas possui uma redução de intensidade de luz que obedece uma exponencial de um polinômio de terceira ordem. As amostras de tungstato são centros espalhadores mais eficientes que as amostras de molibdatos. As nanopartículas de tungstato de cálcio é mais eficiente que as amostras de tungstato de bário, da mesma forma as nanopartículas de molibdatos de cálcio são mais eficientes comparadas as nanopartículas de molibdato de bário, logo podemos relacionar esse comportamento com os átomos de cálcio e bário, já que as nanopartículas possuem tamanhos aproximadamente iguais.

O pigmento de cúrcuma interage de forma positiva e negativa nas amostras. Para as amostras contendo nanopartículas de tungstato o pigmento aumenta a eficiência dessas amostras como centros espalhadores, já nas amostras de molibdatos o pigmento diminui essa eficiência. A queda da intensidade luminosa ocorre em três regimes distintos que podem ser definidos como estacionário, transição e o que obedece uma lei de potência. O regime estacionário nas amostras de molibdatos possui uma maior duração comparada com as amostras de tungstatos, os regimes de transição e que obedecem a uma lei de potência são mais duradouros nas amostras de tungstatos que nas amostras de molibdatos. Para uma profundidade maior que 212,91 mm o espalhamento da luz nas amostras de nanopartículas de tungstatos adicionados de pigmento possui um decaimento unitário, nesta mesma profundidade podemos observar que o pigmento dobra a eficiência das nanopartículas de tungstato de cálcio como meio espalhador de luz.

As análises dos valores de w e θ foram realizadas para melhor explicar o espalhamento da luz a 90° . Nestas análises podemos perceber que o pigmento aumenta o espalhamento da luz nas amostras contendo tungstato de cálcio, tungstato de bário e molibdato de cálcio, já nas amostras de molibdato de bário observamos uma pequena diminuição na eficiência do espalhamento a 90° .

Referências Bibliográficas

- [1] MB Baril, GF Franco, RS Viana, and SMW Zanin. Nanotecnologia aplicada aos cosméticos. *Visão Acadêmica*, 13(1):45–54, 2012.
- [2] TS de Araújo and SO de Souza. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. *câncer*, 4:5, 2008.
- [3] Renata M. Daudt, Juliana Emanuelli, Irene C. Kulkamp-Guerreiro, Adriana R. Pohlmann, and Silvia S.Guterres. A nanotecnologia como estratégia para o desenvolvimento de cosméticos. *Ciência e cultura*, 65(3):28–31, 2013.
- [4] Valter V. Lula Júnior, Rosângela Itri, and Nasser Ali Daghasanli. Transmissão da luz em modelos de colágeno para estudo de mecanismos de interação em fototerapia. In *PDPD/UFABC*.
- [5] Maggio P Pechini. Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same, January 25 1966. US Patent 3,231,328.
- [6] Rudolf Steiner. *Laser-Tissue Interactions*, volume 3, pages 23–36. Springer, 2011.
- [7] Markolf H Niemz. *Laser-tissue interactions: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] *Tissue: light scattering methods and instruments for medical diagnosis*. SPIE, 3 edition, 2014.
- [9] Elisabeth Mateus Yoshimura. Física das radiações: interação da radiação com a matéria. *Revista Brasileira de Física Médica*, 3(1):57–67, 2009.
- [10] F Cammarata and M Wautelet. Medical lasers and laser-tissue interactions. *Physics education*, 34(3):156–161, 1999.
- [11] André Luiz Oliveira Ramos. Validação de simulação por monte carlo da interação do laser vermelho e infravermelho com emulsão lipídica para estudos de dosimetria de luz em tecido biológico. Master’s thesis, Instituto de Física de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [12] Lisa Carroll and Tatyana R Humphreys. Laser-tissue interactions. *Clinics in dermatology*, 24(1):2–7, 2006.
- [13] Marcelo V. Souza. Estudo e desenvolvimento de simuladores de tecido humano para utilização em fototerapia. Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [14] Juliana Flor, Marian Rosaly Davolos, and Marcos Antonio Correa. Protetores solares. *Química Nova*, 30(1):153, 2007.

- [15] Marcelo V.P. Sousa, Renato Prates, Ilka kato, Caetano P. Sabino, Luis C. Suzuki, Martha S. Ribeiro, and Elisabeth M. Yoshimura. Laser scattering by transcranial rat brain illumination. In *Proceedings SPIE Vol. 8427, 842728*.
- [16] Judith R. Mourant, James P. Frey, Andreas H. Hielscher, Angelia A. Eick, and Dan Shen an Tamara M Johnson. Mechanisms of light scattering from biological cells relevant to noninvasive optical-tissue diagnostics. *Applied Optics*, 37(16):3586–3593, June 1998.
- [17] C.A.S. Melo et al. Characterization of light penetration in rat tissues. *Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery*, 19(4):175–179, 2001.
- [18] Tatiane Ferreira da Silva and Ana Lúcia Barretto Penna. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, 71(3):530–539, 2012.
- [19] *Biologia celular e molecular*, chapter 12. 7 edition, 2000.
- [20] Rosa Cristina Prestes, Simone Maria Golunski, Geciane Toniazzo, anielia Pinto Kempka, and Marco Di Luccio. Caracterização da fibra do colágeno, gelatina e colágeno hidrolizado. *Revista Brasileira*, 15(4):375–382, 2013.
- [21] Arthur Bernardes Cecílio Filho, Rovilson José de Souza, Leila Trevizan Braz, and Marcelo Tavares. Cúrcuma: Planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. *Ciência Cultural*, 30(1):171–175, 2000.
- [22] Ishita Chattopadhyay, Kaushik Biswas, Uday Bandyopadhyay, and Ranajit K. Banerjee. Turmeric and curcumin: Biological actions and medical application. *Current Science*, 87(1):44–53, july 2004.
- [23] C.A.C. Araújo and L.L. Leon. Biological activities of curcuma longa l. *Mem Inst Oswaldo Cruz*, 96(5):723–728, July 2001.
- [24] CRM Silva Filho, Antonio G de Souza, Marta M da Conceição, Thiago G da Silva, Tania MS Silva, and Ana PL Ribeiro. Avaliação da bioatividade dos extratos de cúrcuma (curcuma longa l., zingiberaceae) em artemia salina e biomphalaria glabrata. *Rev. Bras. Farmacologia*, 19(4):919–923, 2009.
- [25] Wright Cell Imaging Facility. *Manual ImagemJ*. Toronto Western Research Institute.