



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

CLEIDSON RAMOS OMIDO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÂMARA FOTOTÉRMICA COM
TRANSDUTOR TRANSPARENTE PARA MONITORAMENTO DE
ÁGUA EM ETANOL COMBUSTÍVEL**

Ilha Solteira

2014

CLEIDSON RAMOS OMIDO

DESENVOLVIMENTO DE UMA CÂMARA FOTOTÉRMICA COM
TRANSDUTOR TRANSPARENTE PARA MONITORAMENTO DE ÁGUA
EM ETANOL COMBUSTÍVEL

Orientador: Prof. Dr. Claudio Kitano.

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia–UNESP - Campus de Ilha Solteira para obtenção do título de doutor em Engenharia Elétrica.

Área de conhecimento: Automação.

Ilha Solteira

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- O55d Omido, Cleidson Ramos.
Desenvolvimento de uma câmara fototérmica com transdutor transparente para monitoramento de água em etanol combustível / Cleidson Ramos Omido.
-- Ilha Solteira: [s.n.], 2014
127 f. : il.
- Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Automação
- Orientador: Cláudio Kitano
Inclui bibliografia
1. Espectroscopia. 2. Fototérmica. 3. Etanol. 4. Água. 5. Combustível.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Desenvolvimento de uma câmara fototérmica com transdutor transparente para monitoramento de água em etanol combustível

AUTOR: CLEIDSON RAMOS OMIDO

ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO KITANO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA, Área: AUTOMAÇÃO, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CLAUDIO KITANO

Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO

Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANDERSON RODRIGUES LIMA CAIRES

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade Federal Da Grande Dourados

Prof. Dr. SAMUEL LEITE DE OLIVEIRA

Instituto de Física / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 07 de fevereiro de 2014.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

*"Ninguém cruza nosso caminho por acaso e nós não entramos na vida
de alguém sem nenhuma razão."*

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Reginaldo Omido e Abigail Mazarelo Ramos pelos primeiros passos no mundo acadêmico;

À minha esposa Rosa, pela paciência, estímulo, compreensão e por ser esta pessoa maravilhosa que compartilha comigo todos os dias de nossas vidas.

Às minhas filhas Agnes (*in memoriam*), Ariane e Thiemi. Os maiores presentes de Deus na minha vida.

Ao meu irmão Agleison, companheiro de estudos, viagens e desabafos. Certamente sem sua presença e otimismo não terminaria esta jornada.

Aos meus irmãos Agnaldo e Reginaldo Junior. Parceiros de uma vida.

Ao prof. Dr. Mauro Henrique de Paula (*in memoriam*) pela amizade desfrutada durante sua vida e sem dúvida o responsável por iniciarmos essa jornada.

Ao prof. Dr. Aparecido Augusto de Carvalho por desde o início ter acreditado e acompanhado o nosso trabalho.

Ao prof. Dr. Claudio Kitano, por todo auxílio na orientação desta Tese, sempre disponível a auxiliar e orientar durante todos os problemas que ocorreram ao longo dessa jornada.

Ao prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira, pela amizade e disposição de auxiliar sempre. Samuel, nome de origem Hebraica que significa ‘Foi chamado pelo Senhor’. Tenho certeza que foi o ‘anjo amigo’ que Deus nos enviou num momento de grandes perdas, dúvidas e incertezas do futuro, sem o seu suporte seria impossível à conclusão deste trabalho. Para sua esposa Luciana por nos receber sempre com carinho nas vezes em que sua casa foi uma extensão do laboratório.

Ao prof. Dr. Valdir Souza Ferreira, amigo de longas datas que, desde o princípio deste projeto, esteve sempre presente quando solicitado.

À J.R.Veloso, Marcus Vinicius (Marcão) e João Carlos (prof. Joka), irmãos que a vida me deu, pelo incentivo, ajuda e ombro amigo sempre quando necessário.

À tia Nivone e Girofel pelo incentivo, auxílio, carinho e estímulo de todos esses anos.

Aos amigos do CMCG (Colégio Militar de Campo Grande) Leôncio, Cecília e Dutra pelo estímulo, apoio e torcida durante esses anos.

Aos amigos do Laboratório de Óptica e Fotônica da UFMS, Silvano (Conam), Keurison (Tite), Juliete (Chica), Ricardo, Luiz Henrique, Samuel (aluno), Thamyres e Murillo pela ajuda no laboratório e também pelos momentos de muitas gargalhadas durante estes anos. Um aviso à todos...se queimar ou quebrar a partir de agora...”não fui Eu!!!”. Valeu amigos!

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvida uma câmara fototérmica para quantificar o teor de água em álcool etílico hidratado combustível. A câmara fototérmica para amostras líquidas é feita em alumínio, utilizando como transdutor um cristal de Tantalato de Lítio (LiTaO_3) recoberto com ITO (*Índium Tin Óxide*). O cristal fica em contato com a amostra líquida enquanto esta recebe uma radiação modulada de um diodo laser. Inicialmente, para caracterização da câmara fototérmica, foram realizadas várias configurações experimentais, variando a posição, inclinação e distância do feixe do laser em relação ao cristal do transdutor. A dependência do sinal fototérmico também foi avaliada para diferentes concentrações de água em etanol alterando-se a frequência de pulsação do feixe de luz incidente, potência de excitação da fonte laser e a temperatura das amostras. Foram recolhidas amostras de seis postos de gasolina na cidade de Campo Grande-MS e quantificado o teor de água nos biocombustíveis pela câmara fototérmica e por titulação Karl Fisher, que é o método recomendado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Os resultados obtidos demonstraram que as menores concentrações que a câmara fototérmica pode detectar com certa margem de segurança são de 0,75 e 0,90%(m/m) para potências do laser de 345 e 135 mW, respectivamente. A câmara fototérmica apresentou também uma boa aproximação na quantificação de água em etanol em comparação com o método Karl Fisher, com erros médios de aproximadamente 1 e 2% para potências da fonte de 345 e 135mW, respectivamente.

Palavras-chave – Espectroscopia. Fototérmica. Etanol. Água. Combustível.

ABSTRACT

In this study, a photothermal chamber was developed to quantify the water content in hydrated ethyl alcohol fuel. The photothermal chamber for liquid samples is made of aluminum, using a crystal of Lithium Tantalate (LiTaO_3) coated with ITO (Indium Tin Oxide) as a transducer. The crystal remains in contact with the liquid sample while it receives a modulated radiation from a laser diode. Initially, to characterize the photothermal chamber, various experimental configurations were performed, varying the position, the inclination and the distance of laser beam regarding the transducer crystal. The dependence of the photothermal signal was also evaluated for different concentrations of water in ethanol by changing the pulse frequency of the incident light beam, the excitation power of the laser and the temperature of the samples. Samples from six gas stations were collected in Campo Grande-MS and the water content in biofuels was quantified by the photothermal chamber and by the Karl Fisher titration, which is the method recommended by ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). The results showed that the lowest concentrations that the photothermal camera can detect with certain safety margin are 0.75 and 0.90% (m/ m) for laser power of 345 and 135 mW, respectively. The photothermal camera also showed a good approximation for the quantification of water in ethanol compared to the Karl Fisher method, with mean error of approximately 1 and 2% to the power source of 345 and 135mW, respectively.

Keywords – Photothermal. Spectroscopy. Ethanol. Water. Fuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação hipotética de um cristal. (a) Centrossimétrico. (b) Não centrossimétrico.	26
Figura 2 - (a) Célula unitária da estrutura perovskita. (b) Octaedros BX_6 em torno do íon A.	26
Figura 3 - Esquema do poliedro em torno do íon A.	27
Figura 4 - Esboço das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Da esquerda para direita têm-se as estruturas: romboédrica, monoclínica, tetragonal e cúbica.	28
Figura 5 - Convenção de eixos: direção da espessura (3), das laterais (1 e 2) e direções rotacionais (4,5 e 6).	30
Figura 6 - Denominação dos coeficientes piezoelétricos.	31
Figura 7 - Classificação das estruturas cristalinas.	32
Figura 8 - Variação da polarização em função da temperatura para um material piezoelétrico.	33
Figura 9 - Vibrações moleculares. Legenda: (+) vibração para dentro do plano; (-) vibração para fora do plano.	38
Figura 10 - Níveis de energia do oscilador com as possíveis transições para o oscilador harmônico.	40
Figura 11 - Níveis de energia com as possíveis transições para o oscilador anarmônico.	41
Figura 12 - Níveis de energia vibracional e transições associadas para uma molécula diatômica. (a) Níveis de energia para o modelo do oscilador harmônico. (b) Níveis de energia para o oscilador anarmônico.	43
Figura 13 - Níveis vibracionais da molécula de SO_2 .	45
Figura 14 - Representação esquemática à interação luz-matéria.	46
Figura 15 - Fenômenos fototérmicos gerados por incidência de uma radiação modulada.	47
Figura 16 - Esquema da obtenção do sinal fotoacústico.	49
Figura 17 - Esquema de uma célula fototérmica.	50
Figura 18 - Esquemas das montagens experimentais relacionados aos modelos parabólico, aberrante casado e aberrante descasado.	54
Figura 19 - Esquema da posição geométrica dos feixes no modo descasado.	55
Figura 20 - Esquema da montagem experimental da técnica Efeito Miragem.	60
Figura 21 - Refração da luz provocada pelo gradiente do índice de refração.	61
Figura 22 - Esquema unidimensional do sistema fotopiezoelétrico.	63
Figura 23 - Geometria unidimensional do modo PPE, usado por Chirtoc e Mihilescu.	67
Figura 24 - Representação do circuito equivalente. (a) Detector. (b) Amplificador.	67
Figura 25 - Circuito equivalente do detector e amplificador.	68
Figura 26 - Configuração inversa da PPE.	69
Figura 27 - Espectro da refletância e transmitância de um filme de ITO para várias densidades de cargas.	71
Figura 28 - Detecção Piezoelétrica.	72

Figura 29 - Esquema da montagem do modelo matemático para a PZT-PAS.	73
Figura 30 - Visão estereoscópica (para ser vista com os olhos cruzados) da estrutura do niobato de lítio. Cinza claro: oxigênio; esferas escuras menores: lítio; esferas escuras maiores: nióbio. Os octaedros de oxigênio e os triângulos são indicados por barras.	75
Figura 31 - Visão estereoscópica (para ser vista com os olhos cruzados) da topografia de ligação em torno de nióbio (esferas escuras maiores) e íons de lítio (esferas escuras menores) em niobato de lítio. Cinza claro: íons de oxigênio.	76
Figura 32 - Diagrama esquemático do modelo tridimensional proposto por Horita et al.	77
Figura 33 - (a) V_1 é devido à geração de calor do transdutor e a amostra. (b) V_2 é devido à geração de calor no próprio transdutor. (c) V_3 é devido à geração de calor no transdutor afetado pela reflexão múltipla.	78
Figura 34 - Fotos da câmara de líquidos. (a) Frontal. (b) Superior.	80
Figura 35 - Representação do corte transversal da CL.	81
Figura 36 - Esquema da montagem experimental.	82
Figura 37 - (a) Vista frontal da CL e (b) as leituras obtidas com a incidência do laser nas regiões delimitadas.	82
Figura 38 - (a) Máximos (extremos) e mínimos (incidência normal) do sinal fototérmico. (b) Esquema da rotação provocada na CL.	83
Figura 39 - Foto da montagem experimental utilizada no estudo do sinal fototérmico em função da distância da CL em relação ao laser.	84
Figura 40 - Esquema da montagem experimental utilizada neste trabalho.	86
Figura 41 - Gráfico da dependência do sinal fototérmico com a frequência de modulação do laser para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.	87
Figura 42 - Dependência do sinal fototérmico com a potência do laser para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.	88
Figura 43 - Variação do sinal fototérmico em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.	89
Figura 44 - Espectro de absorção IR do etanol e da água.	90
Figura 45 - Espectro das amostras de 0 a 100% (v/v). (a) Próximo de 1050 cm^{-1} . (b) Próximo de 1650 cm^{-1} .	91
Figura 46 - Espectro das amostras de 0 a 20%(v/v):em torno de (a) 1050 cm^{-1} e (b) 1650 cm^{-1} .	92
Figura 47 - Valores máximos da absorbância em torno de 1050 e 1450 cm^{-1} em função da concentração para: (a) 0-100% (v/v) e (b) 0-20% (v/v).	93
Figura 48 - Diagrama de grupos funcionais e suas regiões de absorção no infravermelho próximo.	96
Figura 49 - Estrutura molecular do glicerol, etanol e metanol.	97
Figura 50 - Sinal fototérmico versus concentração de glicerol para várias misturas.	98
Figura 51 - Espectro de absorção da água e etanol na região do infravermelho próximo.	99
Figura 52 - Sinal fototérmico em função da concentração de água, de 0 a 100%(v/v) usando potências da fonte laser de (a) 345 mW e (b) 135 mW.	100
Figura 53 - Sinal fototérmico função da concentração de água variando de 0 a 20%(v/v) obtidos usando potências da fonte laser de (a) 345 mW e (b) 135 mW.	101
Figura 54 - Espectro do biocombustível e do etanol PA na região infravermelho próximo.	104

Figura 55 - Sinal fototérmico em função do número de leituras para potências do laser de (a) 135 mW e (b) 345 mW.	107
Figura 56 - Curva de calibração do sinal fototérmico em função da concentração de água para uma potência de 345 mW, $R^2 = 0,9950$. As barras de erro são menores que os símbolos.	108
Figura 57 - Curva de calibração do sinal fototérmico em função da concentração de água para uma potência de 135mW. $R^2 = 0,9956$. As barras de erro são menores que os símbolos.	108
Figura 58 - Espectro de várias concentrações de água em etanol para concentração variando de 0 a $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ em incrementos de $0,008 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$.	111
Figura 59- Espectros de transmitância de VIS-NIR em filmes finos com diferentes teores de ITO e ITMO.	112
Figura 60 - Comportamento das moléculas de água e etanol com relação às distribuições das cargas.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tensor de segunda ordem compactado em tensor de primeira ordem.	31
Tabela 2 - Intervalo dos espectros das regiões do Infravermelho dados em nm e cm^{-1} .	36
Tabela 3 - Tabela de casos particulares apresentados por Mandelis e Zver.	66
Tabela 4 - Casos particulares do sinal piezoelétrico.	74
Tabela 5 - Valores dos sinais fototérmicos em função da distância “d” do laser até a CL.	85
Tabela 6 - Valores obtidos em laboratório de análise para a concentração de água nas amostras dos biocombustíveis adquiridos em postos de combustível.	103
Tabela 7 - Valores da concentração de água das amostras preparadas em laboratório.	105
Tabela 8 - Comparação entre o método fototérmico e Karl Fisher.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
AOTF	Acousto-Optic Tunable Filter (Filtros óptico-acústicos sintonizáveis)
CL	Câmara para Líquidos
EP	Encoded Photometric (Fotômetro codificado)
EWf	Evanescent-Wave Field (Sensor de campo evanescente)
FAR	Far Infrared (Infravermelho distante)
FGB	Fiber Bragg Grating (Fibra de Bragg)
FT	Transformada de Fourier
HCA	Hierarchical Cluster Analysis (Análise de agrupamento hierárquico)
ITO	Indium Tin Óxide
LPG	Long-Period Gratings (Fibra óptica com redes de longo período)
MIR	Middle Infrared (Infravermelho médio)
NIR	Near Infrared (Infravermelho próximo)
OBD	Optical Beam Deflection (Deflexão do feixe óptico – Efeito Miragem)
PA	Photoacoustic (Fotoacústica)
PCA	Principal Component Analysis (Análise de componentes principais)
PCR	Principal Component Regression (Regressão a componentes principais)
PLS	Partial Least Squares (Mínimos quadrados parciais)
PPE	Photo-Pyroelectric (Fotopiroelétrico)
PZ	Piezoelectric (Fotopiezoelétrica)
R ²	Adjusted R Square (Quadrado do coeficiente de correlação)
RG	Rosencwaig e Gersho
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAW	Surface Acoustic Waves (Ondas acústicas superficiais)
SPR	Surface Plasmon Resonance (Ressonância de plasmon de superfície)
TL	Thermal Lens (Lente térmica)

LISTA DE SÍMBOLOS

T_{ij}, T_p	Componente de tensão mecânica
c_{ijkl}, c_{pq}	Constante de rigidez elástica
s_{ijkl}, s_{pq}	Constante de flexibilidade elástica
S_{ij}, S_q	Tensor deformação
d_{ijk}, d_{ip}	Constante piezoelétrica (deslocamento/tensão elétrica)
$D_{ij},$	Componente de deslocamento elétrico
ϵ_{ijkl}	Constante de permissividade
$\mathfrak{B}_{ijkl},$	Inverso da Permissividade
e_{ijk}, e_{ip}	Constante piezoelétrica (carga elétrica/área)
$E_{i,j,k}$	Componente do campo elétrico
g_{ijk}, g_{ip}	Constante piezoelétrica (área/carga elétrica)
h_{ijk}, h_{ip}	Constante Piezoelétrica (tensão elétrica/deslocamento)
$S(\text{sobrescrito})$	Na deformação constante
$T(\text{sobrescrito})$	Na tensão constante
$E(\text{sobrescrito})$	No campo elétrico constante
$D(\text{sobrescrito})$	No deslocamento elétrico constante
P'_s	Polarização espontânea
p	Coefficiente piroelétrico
T	Temperatura
E_f	Energia do fóton
ν	Frequência da onda
h	Constante de Planck
\bar{c}	Velocidade da luz no vácuo
λ	Comprimento de onda
$\bar{\nu}$	Número de onda
V_{el}	Energia potencial elástica
\hbar	Constante de força da mola
M	Massa
μ^{massa}	Massa reduzida da molécula
n'	Número quântico ($n'=1,2,\dots$)
$G(\bar{\nu})$	Níveis de energia em função do número de ondas

χ_e ,	Constante de anarmocidade
\bar{a}	Constante de dissociação da molécula
D_e	Energia de dissociação molecular
\tilde{r}	Distância média entre os núcleos de dois de átomos
N	Número de átomos
L_i, ℓ_i	Espessura
I	Intensidade da radiação
I_0	Intensidade da radiação incidente
ω	Frequência angular
t	Tempo
c	Calor específico.
k	Condutividade térmica.
Q	Calor gerado pela amostra
σ	Coefficiente complexo de difusividade térmica
α	Difusividade térmica.
ρ	Densidade do meio .
β	Coefficiente de absorção óptica
η	Eficiência em converter energia luminosa em calor
μ_i	Comprimento de difusão térmico do meio i
$\delta P_{\text{pressão}}$	Flutuação da pressão acústica
θ	Campo de Temperatura
γ	Razão entre os calores específicos
P	Potência da onda
P_e	Potencia total do feixe de excitação
w_{op}	Raio da cintura do feixe de prova
w_e	Raio do feixe de excitação na amostra
w_{1p}	Raio do feixe de prova
$\vec{\nabla}n$	Gradiente do índice de refração
n	Índice de refração
$d\vec{l}$	Deslocamento do feixe luminoso
Φ	Mudança de fase do feixe de luz
D_t	Ângulo de deflexão transversal

D_n	Ângulo de deflexão normal
t_c	Constante de tempo térmica
$\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$	Versores
l_i	Coordenada da espessura do meio i
Q	Carga elétrica acumulada em uma superfície
V	Diferença de potencial elétrico
C	Capacitância
ϵ	Constante dielétrica
ϵ_0	Permissividade do vácuo
A	Área
$T_p(w_0, x)$	Flutuação da temperatura em um filme piroelétrico
\mathcal{R}	Refletância da superfície metalizada do piroelétrico
R	Resistência elétrica
τ_e	Constante de tempo elétrica
e_i	Efusividade térmica do material i .
α_t''	Coefficiente linear de expansão térmica
δ_{ij}	Delta de Kronecker
ν'	Razão de Poisson

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1.	VANTAGENS DO ETANOL	18
1.2.	AS DESVANTAGENS DO ÁLCOOL	18
1.3.	OBJETIVO DA TESE	19
1.4.	ESTADO DA ARTE	19
1.5.	APRESENTAÇÃO DO TEXTO	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	EFEITO PIROELÉTRICO E PIEZOELÉTRICO	24
2.2.1.	O Sal de Rochelle	24
2.1.2.	Efeito Piezoelétrico	28
2.1.3.	Efeito Piroelétrico	32
2.2	ESPECTROSCOPIA	34
2.2.1	A Teoria Vibracional no Infravermelho	36
<i>2.2.1.1</i>	<i>Molécula Diatômica – Modelo do Oscilador Harmônico</i>	<i>38</i>
<i>2.2.1.2</i>	<i>Molécula Diatômica – Oscilador Anarmônico</i>	<i>41</i>
<i>2.2.1.3</i>	<i>Molécula Poliatômica – Oscilador Harmônico</i>	<i>43</i>
<i>2.2.1.4</i>	<i>Molécula Poliatômica – Oscilador Anarmônico</i>	<i>44</i>
2.3	ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA	45
2.3.1	Técnica Fotoacústica	48
2.3.2	Técnica Termo-óptica	52
<i>2.3.2.1</i>	<i>Lente Térmica</i>	<i>52</i>
<i>2.3.2.2</i>	<i>Gradiente de Índice de Refração e Mudança de Fase do Feixe da Prova</i>	<i>56</i>
2.3.3	Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PSD) – Efeito Miragem	59

2.3.4	Técnica Fotopiroelétrica (PPE)	63
2.3.5	Espectroscopia Fototérmica Piezoelétrica	71
2.3.6	Transdutores de Tantalato de Lítio e Niobato de Lítio	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS	80
3.1	A CÂMARA PARA AMOSTRAS LÍQUIDAS	80
3.1.1	Construção da Câmara de Líquidos	80
3.1.2	Caracterização da Câmara de Líquidos	81
<i>3.1.2.1</i>	<i>Distância e Inclinação da CL</i>	<i>81</i>
<i>3.1.2.2</i>	<i>Dependência do Sinal com a Potência do Laser, Frequência de Modulação e Temperatura do Líquido</i>	<i>86</i>
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	89
4	QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL POR MEIO DA CÂMARA DE LÍQUIDOS	95
4.1	ANÁLISES DAS VIBRAÇÕES EM 1450 nm	95
4.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ETANOL PA COM ÁGUA	98
4.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ETANOL COMBUSTÍVEL	103
4.4	COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS: CL E KARL FISHER	106
5	CONCLUSÃO	113
5.1	CONCLUSÕES NA CARACTERIZAÇÃO DA CL	113
5.2	CONCLUSÕES DO USO DA CL PARA QUANTIFICAÇÃO E MONITORAMENTO DE ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL	114
5.3	PERSPECTIVAS FUTURAS	114
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
	APÊNDICE	125

1 INTRODUÇÃO

O etanol como combustível alternativo para veículos com motores de combustão interna tem sido proposto desde o século XIX. Em 1826, Samuel Morey, desenvolveu o primeiro veículo americano movido a base de etanol para substituir o óleo de baleia que estava cada vez mais caro nos EUA (GOETTEMÖELLER; GOETTEMÖELLER, 2007). Em 1860, na Alemanha, Nikolaus Otto, utilizou álcool etílico como combustível em um motor de combustão interna, e assim, nasceu o primeiro carro bi-combustível. Em 1896, Henry Ford projetou seu primeiro carro, o "quadriciclo", para funcionar com etanol puro. Em 1908, Ford lançou o famoso Ford Modelo T, o primeiro veículo bi-combustível de uso comercial no mundo pois funcionava com gasolina ou álcool. Ford era um árduo defensor do etanol como combustível. O preço mais barato da gasolina, a proibição do comércio de álcool no período da Lei Seca nos Estados Unidos (1920-1933), além da falta de incentivo fiscal, fez com que o derivado de petróleo acabasse prevalecendo na indústria automobilística nascente (GOETTEMÖELLER; GOETTEMÖELLER, 2007; SOLOMON; KRISHNA, 2011).

O cenário mudou em outubro de 1973, durante a guerra Árabe-Israel, uma vez que os membros árabes da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) chocaram o mundo com o embargo de fornecimento de petróleo às nações ocidentais (SOLOMON; KRISHNA, 2011). Perron (1988) analisando a crise afirmou: “Apenas dois eventos (choques) tiveram um efeito permanente sobre as diversas variáveis macroeconômicas: O grande ‘*crash*’ de 1929 e o choque petrolífero de 1973”. A partir de 1973, os países perceberam que não poderiam ficar na dependência exclusiva dessa matriz energética, reacendendo o interesse mundial por fontes alternativas de energia, levando vários Estados a buscarem soluções mais adequadas frente às peculiaridades nacionais (SOLOMON; KRISHNA, 2011).

No Brasil, a experiência de utilizar o etanol como aditivo à gasolina iniciou-se oficialmente em 1931 (LA ROVERE; PEREIRA; SIMÕES, 2011), numa época em que praticamente toda gasolina utilizada no país era importada. A crise internacional de 1973 aumentou os gastos com importação, de US\$ 600 milhões em 1973 para US\$ 2,5 bilhões em 1974, passando a importação de combustível a contribuir fortemente com a dívida externa brasileira e para a escalada da inflação (BRASIL, 2008).

Diante dessa situação, o Brasil buscou desenvolver um plano de independência energética e lançou, em 1975, o Programa Nacional do Álcool – Pró-Álcool (RAMÍREZ TRIANA, 2011). O principal objetivo deste programa era o desenvolvimento de veículos movidos exclusivamente a álcool hidratado e o grande desafio era garantir o abastecimento desses veículos em qualquer região do Brasil (WELLS; FARO, 2011). Em 1979, foi produzido no país o primeiro veículo (Fiat 147) industrializado com um motor utilizando exclusivamente etanol como combustível (LA ROVERE; PEREIRA; SIMÕES, 2011).

1.1 VANTAGENS DO ETANOL

O combustível de origem fóssil, além de ser produzido a partir de fontes não renováveis, tem seu custo dependente da política externa dos países produtores. Além disso, o processo de combustão desses combustíveis produz gases tóxicos, os quais são liberados para o meio ambiente, dentre eles: o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). Estes gases, além de nocivos, são responsáveis pelo fenômeno de efeito estufa, pois podem interceptar enorme quantidade de calor na atmosfera causando o aquecimento global e a chuva ácida (TAN; LEE, 2011).

O etanol, ao contrário, provém de uma fonte renovável de energia e é biodegradável, podendo ser produzido a partir da cana de açúcar, beterraba, milho e outros cereais (QU et al., 2012) e, portanto, sendo menos ofensivo ao ambiente por emitir menos poluentes (BEAUCHAINE; BRIGGS, 2007). Além disso, o etanol pode ser produzido a partir de biomassa, os quais incluem resíduos agrícolas, resíduos de madeiras, etc. não interferindo desta forma nos preços dos alimentos. Por isso é chamado de etanol de 2ª geração, dando novo incentivo a sua produção e distribuição (KIM; KIM, 2013).

1.2 AS DESVANTAGENS DO ÁLCOOL

Etanol é miscível tanto em substâncias não-polares (como hidrocarbonetos) quanto em polares (como a água) (CORADIN et al., 2010). Por ser miscível em contaminantes facilita sua

adulteração. Por outro lado, por ser higroscópico, o etanol pode absorver água do ar atmosférico e, portanto, o seu armazenamento, transporte e distribuição precisa ser monitorado. O método mais comum de adulteração é a adição de água em quantidade maior do que aquela regulamentada pelos órgãos de controle, resultando em um produto fora de especificação que é, assim, inadequado para utilização como combustível (FIGUEIREDO et al., 2012).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece que o teor de água em álcool combustível não pode exceder 4.9% (% vol.) ou 7,4% (% massa), sendo que a metodologia padrão para a verificação é a titulação pelo método Karl Fisher (BRASIL, 2011). Porém, esse método é de difícil monitoramento em tempo real, pois requer extração, tratamento químico do material e mão de obra especializada (BUENO; PAIXÃO, 2011). Neste cenário, novas técnicas, rápidas, precisas e de baixo custo para detectores de adulteração precisam ser propostas e desenvolvidas.

1.3 OBJETIVO DA TESE

O objetivo desta Tese é de desenvolver uma câmara fototérmica com janela piroelétrica transparente, para quantificação de água em álcool etílico hidratado combustível.

1.4 ESTADO DA ARTE

No momento, grande parte das indústrias usam técnicas laboratoriais para a determinação da concentração de água em etanol, tais como a cromatografia e métodos de espectroscopia no infravermelho (FUJIWARA et al., 2010). Esta última, em particular, se destaca pela medição rápida e exata de constituintes líquidos imersos em outros.

Matsubara, Kawata e Minami (1988) desenvolveram um sensor SPR (do inglês: *Surface Plasmon Resonance*). Para isso, eles incidiram radiação eletromagnética em um prisma que estava em contato com uma fina camada metálica e a amostra. Utilizando-se da propriedade da mudança do índice de refração da mistura etanol-água, puderam determinar concentrações de até 10% de água em etanol. Em 2011, Srivastav, Verma, Gupta (2011) melhoram o sistema proposto por Matsubara, montando um sensor SPR utilizando fibras ópticas onde foram

depositadas finas camadas de metais, e, monitorando o feixe incidente e emergente na fibra, verificavam a mudança do índice de refração da mistura água/etanol com as concentrações. O sensor possuía uma resposta linear na gama de 0-10% de teor de água no etanol.

Zhu et al. (1993) e Vellekoop et al. (1994) apresentaram sensores baseados em medidas de ondas acústicas. O princípio de detecção de sensores acústicos se baseava no monitoramento da velocidade e da atenuação das ondas causadas por perturbações na superfície da material em que elas se propagam (ondas de Lamb), no caso, as misturas das diferentes concentrações de água em etanol presentes na mistura. Esses sensores somente são adequados para medir baixas concentrações de água em etanol, mas não a concentração de etanol em água. Acima de 10% a relação unívoca entre o sinal de saída e a concentração de água em etanol deixa de ser válida, e os sensores apresentam o problema de ambiguidade de leitura. Para o teor de água no etanol, métodos de regressão não-lineares são empregados e os erros relativos médios de previsão são 1,67% e 2,77% (ZHU et al., 1993), respectivamente.

Filtros óptico-acusticos sintonizáveis (AOTF - do inglês: *Acousto-Optic Tunable Filter*) a base de célula de Bragg foram relatados em 2001 (GUCHARDI, 2001), tendo como proposta a vantagem da robustez e a elevada taxa de varredura espectral. Resultados da determinação de água em etanol foram apresentados, concordando-se com a espectroscopia Hadamard de feixe dual, usada para medição de absorbância no infravermelho próximo (NIR - do inglês: *Near Infrared*) com calibração multivariável (DA SILVA; PASQUINI, 2001).

Mendes et al. (2003), usando um espectrômetro com transformada de Fourier no infravermelho médio (FT-MIR) e espectroscopia FT-Raman, associados a modelos de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS - do inglês: *Partial Least Squares*), determinaram o teor de água em etanol combustível. Em 2005, Cho et al. (2005) construíram um espectrômetro miniaturizado operando no infravermelho médio (MIR - do inglês: *Middle Infrared*) que utilizava como detector um fotodiodo InGaAs, e, como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio-halogênico; possuía também uma grade de difração com ranhuras de fixação, e foi fabricado para o uso combinado de litografia e tecnologias de micro-moldagem. PLS foi empregada para a construção do modelo de calibração e do desempenho de previsão para determinar conteúdo de água (faixa entre 1 e 19%) em etanol.

Beauchaine e Briggs (2007) utilizaram um fotômetro codificado (EP - do inglês: *Encoded Photometric*) juntamente com análise multivariada de regressão a componentes

principiais (PCR - do inglês: *Principal Component Regression*), com o intuito de determinar o teor de umidade em amostras de álcool para concentrações de etanol superiores a 90%(v/v).

Ogura et al. (2009) diferenciaram concentrações distintas (20, 40, 60, 80, 100%(m/m)) de água em etanol com um sensor interdigital que monitorava ondas acústicas superficiais (SAW - do inglês: *Surface Acoustic Waves*), nas quais as informações inseridas nos coeficientes da matriz de espalhamento são lidas por um analisador de redes de micro-ondas.

Raikar et al. (2007), apresentaram um sistema com base em rede de Bragg em fibra óptica (GBF - do inglês: *Fiber Bragg Grating*) para a medição da concentração de uma solução de etanol, sendo que a fibra óptica era mantida num tubo de ensaio imersa em solução de água/etanol e um feixe de luz incidia no interior da fibra. Alteração na concentração da solução que envolve a fibra pode ser detectada observando as alterações no comprimento de onda de Bragg em diferentes concentrações. Essas mudanças foram percebidas em concentrações de 10, 20, 30 40 e 50% de água em etanol.

Possetti et al. (2009) aplicaram sensores de fibra óptica com redes de longo período (LPG - do inglês: *Long-Period Gratings*) para a determinação da concentração de etanol em água. Porém, os índices de refração das misturas apresentam comportamento não-linear quando amostras com proporções de etanol em água estavam entre 60% a 100%, Conseqüentemente, o transdutor LPG vai apresentar um resultado ambíguo e este comportamento pode ser prejudicial para o desempenho do transdutor quando o dispositivo se destinar a ser utilizado na análise de álcool etílico combustível hidratado.

Um sensor em fibra óptica que explora o princípio de reflexão de Fresnell foi apresentado em 2010, o qual operava para concentrações de água em etanol em toda a faixa, de 0 a 100% (FUJIWARA et al., 2010). Para superar o problema da ambigüidade na resposta do sensor, os autores propuseram operar com dois comprimentos de onda e com a aplicação de um algoritmo específico aos dados medidos.

Como último exemplo da classe de sensores de fibra óptica baseados no monitoramento do índice de refração, cita-se o sensor de campo evanescente (EWF - do inglês: *Evanescent-Wave Field*) (FABIAN et al., 2009; XIONG; SISLER, 2010). Tais sensores foram utilizados para medir a concentração de etanol na água, na faixa entre 0 e 10%(m/m). Acima desse limite ocorre um comportamento não linear.

Bueno e Paixão (2011) avaliaram a possibilidade de diferenciar concentrações de água em etanol, de 10 a 25%(v/v), por meio de um sensor capacitivo com eletrodos interdigitais de diferentes materiais. As medições eram analisadas com o auxílio de ferramentas quimiométricas: análise de componentes principais (PCA - do inglês: *Principal Component Analysis*) e análise de agrupamento hierárquico (HCA - do inglês: *Hierarchical Cluster Analysis*).

Métodos ultrassônicos também têm sido aplicados para identificar adulteração em etanol combustível através de medições acústicas (FIGUEIREDO et al., 2012). Determinadas características de propagação da onda no fluido podem variar com a concentração de água em etanol, como por exemplo, a velocidade de propagação do ultrassom. Monitorando as alterações provocadas nas características de propagação da onda consegue-se identificar a concentração de água na mistura. No entanto, conforme citado por seus próprios autores, o sinal não é estável, por isso os resultados não foram confiáveis o suficiente para considerar este parâmetro bom para determinar a adulteração de etanol combustível.

Omido et al. (2013) apresentaram um método fototérmico baseado em um sensor piroelétrico capaz de mensurar concentrações de água em etanol na faixa de 0 a 100%. O método foi capaz de quantificar porcentagens de 0,75%(m/m) de água em etanol com uma certa margem de segurança. O método apresenta uma grande vantagem por apresentar uma técnica não destrutiva, de fácil manejo e de baixo custo quando comparado a outros métodos de quantificação. O referencial teórico e o procedimento experimental dessa técnica serão apresentados nesta Tese.

1.5 APRESENTAÇÃO DO TEXTO

No Capítulo 2 será abordado todo o processo físico e químico envolvido no funcionamento da câmara fototérmica para líquidos (CL). Os fenômenos de piroeletricidade, piezoeletricidade e as principais técnicas de espectroscopia fototérmica serão discutidos nessa seção. A espectroscopia na região do infravermelho e a teoria vibracional serão abordadas para melhor compreensão da geração e análise do sinal fototérmico obtido pela CL.

No Capítulo 3 apresentam-se detalhes dos componentes da constituição da CL, sua caracterização frente a diferentes configurações experimentais (distância da fonte de radiação,

inclinação do feixe laser, etc.), e uma análise do regime de operação (frequência, potência, etc.) dessa nova técnica para fim de se quantificar concentrações de água em etanol. Também é investigado o comportamento das moléculas de água e etanol quando em solução.

Dedica-se o Capítulo 4 para apresentar os resultados e discussões na utilização da CL para quantificar o teor de água em etanol em amostras de biocombustíveis adquiridos em postos de combustível na cidade de Campo Grande-MS. Finalmente, no Capítulo 5, é apresentada a conclusão e considerações para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Didaticamente este capítulo pode ser dividido em duas partes, sendo que a primeira tem por objetivo apresentar as teorias dos principais fenômenos que ocorrem no funcionamento da câmara de líquidos, discutir a interação da matéria com a radiação eletromagnética, os efeitos piroelétrico e piezoelétrico. Na segunda parte, evidencia-se as principais técnicas de espectroscopia fototérmica, na qual aspectos históricos são abordados e modelos matemáticos são apresentados, sem a preocupação de se aprofundar em cada tema, apenas com o objetivo de mostrar as principais contribuições de cada modelo/pesquisador na construção das teorias desses fenômenos.

2.1 EFEITO PIROELÉTRICO E PIEZOELÉTRICO

2.1.1 O Sal de Rochelle

A primeira descrição do efeito piroelétrico pode ser encontrada no livro "*On Stones*" escrito por Teofrasto (aproximadamente 372-287 a.C.) que, em 314 a.C., observou que a turmalina mineral atraía pedaços de carbonato de sódio e palha quando aquecida. Em 1497, um livro impresso intitulado "*Hortus Sanitatis Major*" contém vários capítulos que descrevem minerais que muito provavelmente possuíam propriedades piroelétricas (MANDELIS, 2011).

Em 1665, na cidade francesa de Rochelle, o farmacêutico Elli Seignetti preparou o composto $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{4H}_2\text{O}$, que ficou conhecido como sal de Rochelle. Este composto passou quase 200 anos sendo utilizado apenas por suas propriedades purgativas leves (CROSS; NEWNHAM, 1987). Em 1824, Sir David Brewster, estudando o sal de Rochelle, entre outros cristais, usou o termo piroeletricidade em um artigo intitulado "*Observations of Pyro-Electricity of Minerals*", citando a propriedade física de eletrização por aquecimento em alguns minerais. Etimologicamente, o nome é derivado da palavra grega " $\pi\upsilon\rho$ " (fogo) (MANDELIS, 2011; MESQUITA, 2011).

Em 1878, William Thomson (Lord Kelvin), e, Woldemar Voigt, em 1897, associaram um campo elétrico com o efeito piroelétrico e desenvolveram uma teoria para os processos físicos que estavam envolvidos no fenômeno da piroeletricidade (MANDELIS, 2011).

Pierre Curie e seu irmão Jacques Curie, estudando a piroeletricidade no sal de Rochelle na década de 1880, perceberam que aplicando uma tensão mecânica provocariam uma polarização elétrica no sal de Rochelle, resultando na descoberta da piezoeletricidade (MESQUITA, 2011). Em 1918, as propriedades do sal de Rochelle atraíram Walter G. Cady, que buscava respostas às demandas urgentes da guerra submarina durante a Primeira Guerra Mundial. O interesse foi provocado a partir dos estudos de Paul Langevin, da Sorbonne, que mostrou em 1917 que os cristais piezoelétricos poderiam ser usados para gerar ondas de alta frequência na água do mar (CROSS; NEWNHAM, 1987).

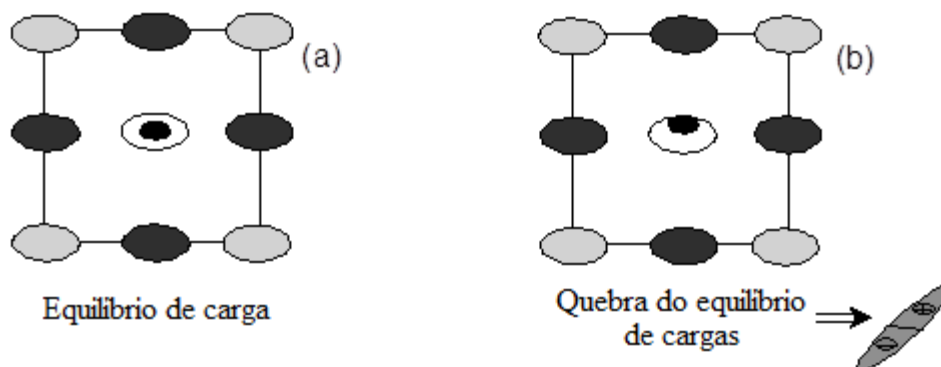
Em 1921, J. Valasek, a pedido de seu supervisor, W. F. G. Swann, iniciou um estudo comparando as propriedades magnéticas dos corpos ferromagnéticos e as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. Verificou que, com um campo elétrico externo, poderia inverter as polarizações espontâneas do material. Pela primeira vez estava sendo descrito o fenômeno da ferroeletricidade, que inicialmente recebeu o nome de corrente de Seignetti (VALASEK, 1921). O termo ferroeletricidade passou a ser utilizado amplamente apenas na década de 40, pelo fato desses materiais apresentarem um ciclo de histerese similar ao das substâncias ferromagnéticas (CROSS; NEWNHAM, 1987).

Após a descoberta de Valasek, poucos trabalhos foram realizados sobre o novo fenômeno, devido a pouca reprodutibilidade do sal de Rochelle na fase ferroelétrica. A falta de um modelo teórico e nenhuma aplicabilidade tecnológica imediata, foram alguns dos motivos do desinteresse da época. Este quadro se alterou a partir de 1940 com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de Titanato de Bário (BaTiO_3) que, devido a simplicidade da estrutura do tipo perovskita, permitiu maior compreensão do fenômeno, sinalizando a utilidade desses materiais em componentes eletrônico (CROSS; NEWNHAM, 1987; MESQUITA, 2011).

A ferroeletricidade em cristais está associada com o desequilíbrio de cargas elétricas no interior de uma célula. Na Figura 1(a) vê-se um cristal com equilíbrio de cargas na simetria da célula (as esferas claras e escuras representam íons), sendo que desta forma não há dipolos elétricos associados a esta formação. Se houver um deslocamento no centro da simetria, como mostrado na Figura 1(b), ocorre um desequilíbrio das cargas elétricas, dando origem a um

dipolo elétrico em uma certa direção. Esta polarização pode ser espontânea ou forçada por um campo ou uma força externa.

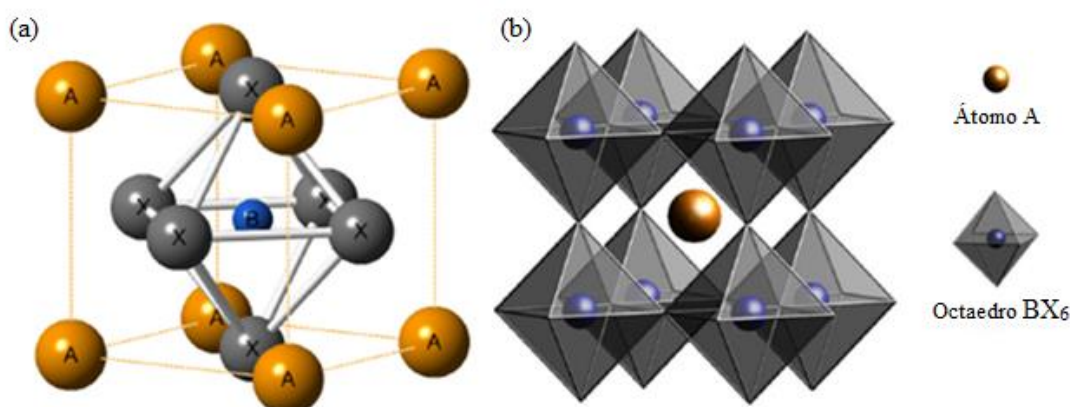
Figura 1 - Representação hipotética de um cristal. (a) Centrossimétrico. (b) Não centrossimétrico.



Fonte: Dados do próprio autor.

Considere-se a estrutura perovskita ideal (vide Figura 2) pertencente ao grupo espacial cúbico com uma estequiometria do tipo ABX_3 , sendo A e B cátions metálicos e X ânions não metálicos. Os íons A nos vértices do cubo podem ser átomos monovalentes, divalentes ou trivalentes de raio maior que o do átomo B. O átomo B ocupando o centro do cubo pode ser um átomo trivalente, tetravalente ou pentavalente. A estrutura da célula unitária pode ser visualizada na Figura 2(a), sendo que os ânions X ocupam o centro das faces do cubo formado com os átomos A, que podem ser visualizados na Figura 2(b) como unidades de octaedros BX_6 .

Figura 2 - (a) Célula unitária da estrutura perovskita. (b) Octaedros BX_6 em torno do íon A.

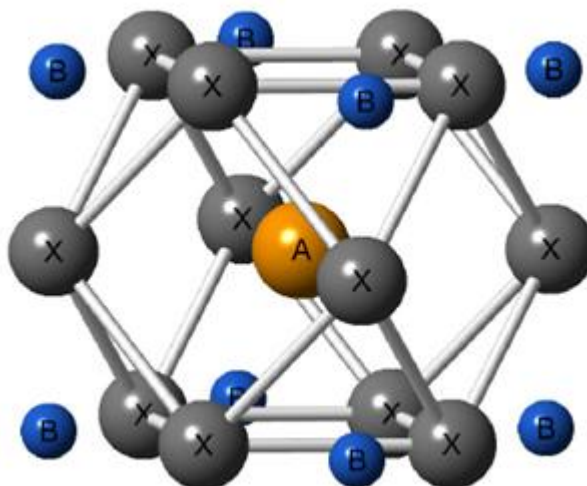


Fonte: Barbosa, (2011).

Nesta representação pode-se ver os octaedros BX_6 que, ao compartilhar seus vértices formando uma estrutura tridimensional, possuem cavidades dodecaedrais que são ocupadas

pelos íons A, sendo que estes ficam no centro dos doze íons B, que constituem os vértices dos dodecaedros, como mostrado na Figura 3.

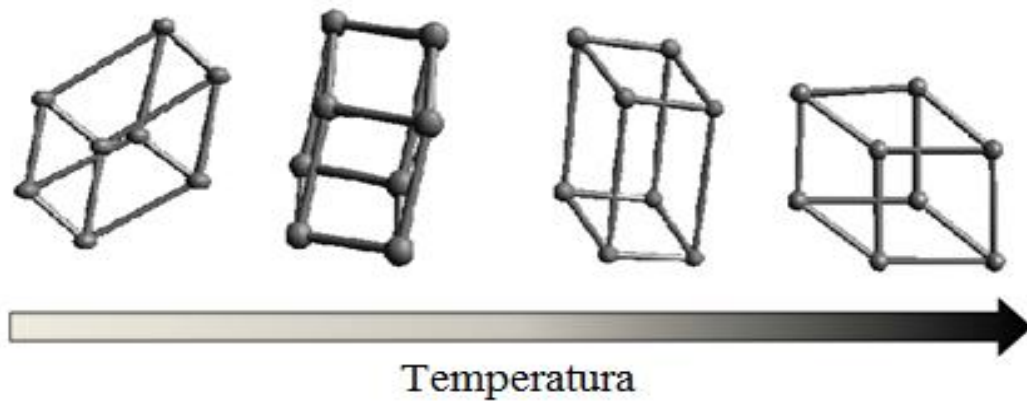
Figura 3 - Esquema do poliedro em torno do íon A.



Fonte: Barbosa, (2011).

Essa estrutura perovskita ideal possui alta simetria, mas outras estruturas de menor simetria podem ser obtidas a partir da variação de parâmetros como temperatura e pressão. Numa célula unitária o deslocamento atômico do centro de simetria dá origem a um dipolo elétrico a uma certa orientação. Na Figura 4 mostra-se, para temperaturas inferiores a temperatura de Curie, materiais de estrutura perovskita apresentando estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica na fase ferroelétrica, e, conforme a direção do deslocamento atômico, a mudança da orientação da polarização (MESQUITA, 2011).

Figura 4 - Esboço das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Da esquerda para direita têm-se as estruturas: romboédrica, monoclínica, tetragonal e cúbica.



Fonte: Adaptado de Oliveira, (2011).

2.1.2 Efeito Piezoelétrico

Piezoelasticidade (ou efeito piezoelétrico direto) pode ser definido como a capacidade de alguns materiais se tornarem eletricamente polarizados quando sujeitos a algum tipo de deformação mecânica. Associada a essa polarização elétrica, cria-se um campo elétrico no interior do material e uma tensão elétrica poderá ser mensurada entre seus terminais (BALLATO, 1995). Pode-se também ocorrer de uma maneira inversa: do material ser submetido a um campo elétrico externo e uma deformação mecânica ser gerada, alterando suas dimensões, estabelecendo assim o efeito piezoelétrico inverso (KITTEL, 1996). Devido a sensibilidade da atividade piezoelétrica, pode-se contrair ou expandir um cristal que apresenta essa propriedade apenas invertendo-se o sentido do campo elétrico aplicado sobre o mesmo.

Quando um material sofre deformações, surgem na sua estrutura forças elásticas tentando restabelecer o equilíbrio. Desta forma, se estabelece uma relação entre o tensor, denominado de ‘tensão mecânica’ (T_{ij}) e o tensor deformação (S_{ij}), sendo que a relação entre eles é dada pela Lei de Hooke (IEEE Standard on Piezoelectricity, 1988):

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl}, \quad (1)$$

e sua relação inversa:

$$S_{ij} = s_{ijkl}T_{kl}, \quad (2)$$

sendo c_{ijkl} a constante elástica de rigidez e s_{ijkl} a constante elástica de flexibilidade, para i, j, k e l iguais a 1, 2 e 3.

As Equações (1) e (2) não descrevem completamente as relações de deformação e tensão em um material piezelétrico, pois elas não relacionam as variáveis mecânicas T_{ij} e S_{ij} com as variáveis elétricas. Em um material piezoelétrico devem-se relacionar também o campo elétrico (E) com o deslocamento elétrico (D). Para relacionar e manter a linearidade entre o campo elétrico aplicado com as deformações e tensões mecânicas correspondentes, expressam-se as relações constitutivas como (IEEE Standard on Piezoelectricity, 1988):

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k, \quad (3)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ik}^T E_k, \quad (4)$$

ou

$$S_{ij} = s_{ijkl}^D T_{kl} + g_{kij} D_k, \quad (5)$$

$$E_i = -g_{ikl} T_{kl} - \mathfrak{B}_{ik}^T D_k, \quad (6)$$

ou

$$T_{ij} = c_{ijkl}^D S_{kl} + h_{kij} D_k, \quad (7)$$

$$E_i = -h_{ikj} S_{kl} + \mathfrak{B}_{ik}^S D_k, \quad (8)$$

ou

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k, \quad (9)$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k, \quad (10)$$

para i, j, k e $l = 1,2,3$. Os tensores $g_{kij}, e_{ikl}, h_{kij}d_{ikl}$ representam constantes piezoelétricas, s_{ijkl} representa constante elástica de flexibilidade e \mathfrak{B}_{ik} representa constante de impermeabilidade ($\mathfrak{B}_{ik} = \frac{1}{\varepsilon}$, sendo ε_{ik} a permissividade do meio). Os sobrescritos D, E, T e S indicam que o deslocamento elétrico, campo elétrico, tensão mecânica e deformação são mantidas sob condições constantes ou nulas, respectivamente.

Estas últimas formas das equações constitutivas, embora exatas, são empregados em aproximações que são válidas em certas circunstâncias limitantes. A utilidade de qualquer um destes pares de equações constitutivas depende do fato que, certas variáveis do lado direito de cada expressão são aproximadamente nulas em circunstâncias apropriadas. Consequentemente, o conjunto que deve ser utilizado em uma determinada circunstância, depende crucialmente da especificação geométrica, mecânica e elétrica do material (IEEE Standard on Piezoelectricity, 1988).

As constantes c_{ijkl} e s_{ijkl} são tensores de 4ª ordem e possuem $3^4 = 81$ elementos, sendo que estes elementos poderiam ser representados como uma matriz 9x9. De modo a escrever os tensores elásticos e piezoelétrico sob a forma de um conjunto de matriz, uma nova notação será introduzida no lugar da notação de tensor. Estas simplificações encontram-se compiladas na Figura 5 e na Tabela 1, considerando-se os corpos elasticamente isotrópicos.

Figura 5 - Convenção de eixos: direção da espessura (3), das laterais (1 e 2) e direções rotacionais (4,5 e 6).

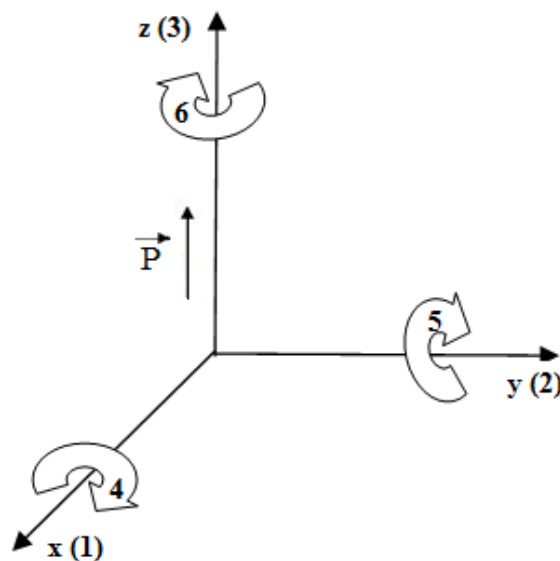


Tabela 1 - Tensor de segunda ordem compactado em tensor de primeira ordem.

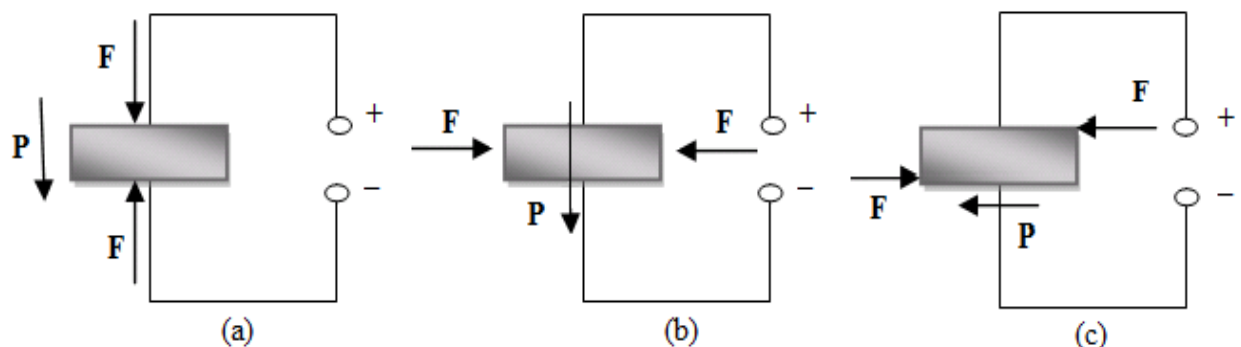
	Tensões normais			Tensões de cisalhamento		
i,j	1,1	2,2	3,3	2,3=3,2	1,3=3,1	1,2=2,1
Xixj	xx	Yy	zz	yz	xz	xy
Índice reduzido	1	2	3	4	5	6

Fonte: Adaptado de Estevam, (2008).

Assim, substitui-se $ij = m$ e $kl = n$, e o tensor c_{ijkl} , é convertido em c_{mn} , o mesmo acontecendo para a constante s_{ijkl} , que se torna s_{mn} .

A Figura 6 constitui um exemplo didático de como se deve interpretar a designação desses coeficientes. Os exemplos que se seguem são sempre referidos em relação à convenção de eixos da Figura 5. O coeficiente d_{33} deve ser utilizado na situação em que a força aplicada está na direção 3, e é aplicada na mesma direção da superfície de medição de carga (Figura 6(a)). O coeficiente d_{31} é estabelecido quando a carga é medida na superfície 3, e a força é aplicada perpendicularmente à direção de polarização (Figura 6(b)). E o coeficiente d_{15} indica que a carga é medida nos eletrodos colocados perpendicularmente aos eletrodos de polarização e que a tensão mecânica aplicada é de torção (Figura 6(c)). A unidade de medida dos coeficientes piezoelétricos é expressa em C/N (Coulomb por Newton) (ESTEVAM, 2008).

Figura 6 - Denominação dos coeficientes piezoelétricos.



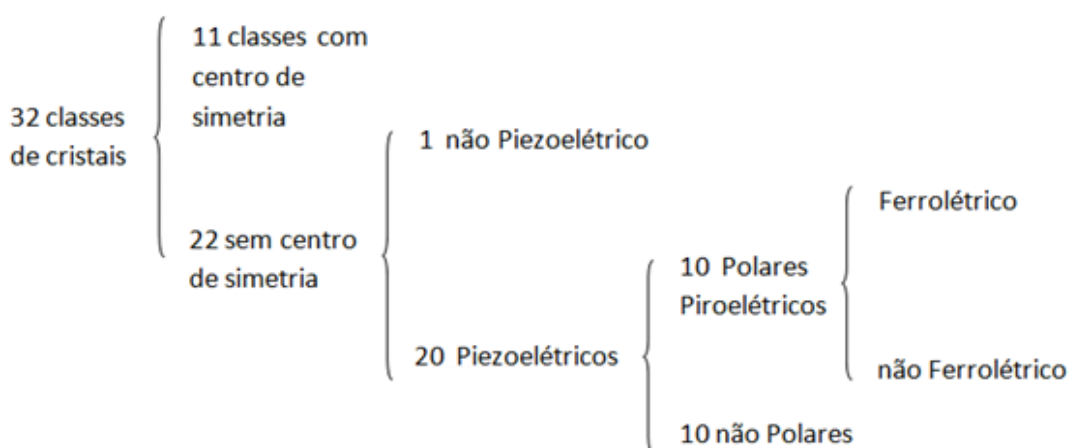
Fonte: Adaptado de Estevam, (2008).

2.1.3 Efeito Piroelétrico

O efeito piroelétrico é o fenômeno onde os cristais exibem uma dependência da sua polarização elétrica espontânea em função da mudança de temperatura, fazendo com que o material produza cargas superficiais em uma direção particular em resposta à taxa de variação da temperatura (CARVALHO, 1987). Cada uma das extremidades é carregada com um tipo de carga, positiva ou negativa, o que transforma o cristal num dipolo, criando um potencial elétrico entre estas extremidades.

Para que um cristal apresente atividade piroelétrica é necessário que na célula unitária se processe um momento de dipolo elétrico, o que significa um deslocamento de cargas positivas em relação às cargas negativa. Ou seja, materiais piroelétricos apresentam mudanças na polarização interna resultante de pequenas mudanças de temperatura (SAKAMOTO; SHIBATTA-KAGESAWA; MELO, 1999). Existem dois subgrupos de piroelétricos: piroelétricos lineares, para os quais a polarização espontânea não pode ser revertida por meio da aplicação de um campo elétrico (como o, ZnO, CDS, CdSe, turmalina, sulfato de lítio, sacarose, etc.), e ferroelétricos (como o, BaTiOs, LiTaO₃, triglycine sulfato (TGS), etc.), para os quais ela pode ser revertida (HADNI, 1981). As classes de cristais simétricos são mostradas na Figura 7. Embora todo material ferroelétrico apresente atividade piezoelétrica, nem todo material piezoelétrico é ferroelétrico. Com relação à piroeletricidade, pode-se afirmar que todo material piroelétrico é também piezoelétrico, enquanto que nem todo piezoelétrico é piroelétrico (LANG; DAS-GUPTA, 2001).

Figura 7 - Classificação das estruturas cristalinas.



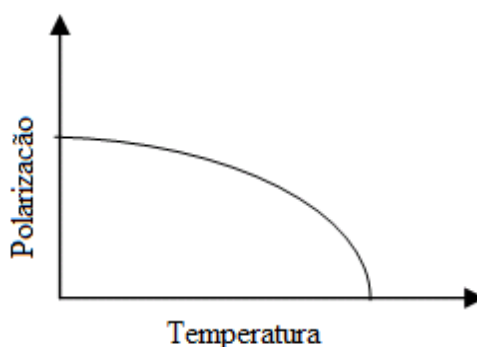
As polarizações produzidas pelas tensões mecânicas decorrentes da variação da temperatura do material podem produzir efeitos piroelétricos secundários ou efeitos piroelétricos falsos (SOUZA, 1995). Estes efeitos podem ser divididos em efeitos piroelétricos falsos de primeira espécie, quando o efeito é produzido por aquecimento não uniforme, ou em efeitos piroelétricos falsos de segunda espécie, quando o efeito é produzido por aquecimento uniforme (CARVALHO, 1987).

Quando um cristal piroelétrico sofre uma mudança de temperatura, uma carga de superfície é produzida numa determinada direção como resultado da alteração na sua polarização espontânea com a temperatura. Sendo a variação da temperatura uniforme ao longo do cristal uniforme, a variação do módulo do vetor polarização espontânea ($\Delta P'_s$) em função da temperatura T será dada por (LIU; LONG, 1978).

$$\Delta P'_s = p\Delta T, \quad (11)$$

sendo p o coeficiente piroelétrico. Na Figura 8 apresenta-se a dependência da polarização com a temperatura. O coeficiente piroelétrico é o gradiente da curva, $p = \frac{\partial P'_s}{\partial T}$, para uma temperatura T .

Figura 8 - Variação da polarização em função da temperatura para um material piroelétrico.



Fonte: Adaptado de Souza, (1995).

Um detector piroelétrico consiste de uma fina camada de um elemento piroelétrico polarizado, com eletrodos metálicos normais ao vetor polarização. Por exemplo, quando varia a temperatura do piroelétrico, após receber a radiação incidente, há uma variação na polarização desse elemento. Essa variação de polarização aparece como cargas no capacitor formado pelo elemento piroelétrico e seus eletrodos. Para evitar que as cargas geradas pela variação do vetor

polarização e as cargas espúrias sejam neutralizadas, a radiação incidente deve ser modulada ou pulsada. A resposta dos detectores piroelétricos são mais rápidas que outros detectores térmicos, uma vez que os piroelétricos são proporcionais a variação de temperatura, e os outros, proporcionais a própria temperatura (LIU; LONG., 1978).

2.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Espectroscopia óptica, de uma maneira geral, consiste no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta técnica é largamente empregada na Química, Física, Engenharias, Astronomia, e várias outras áreas. Sua utilização é muito abrangente, pois fornece informações desde a constituição química das estrelas, comportamento do nosso universo, e até informações sobre as propriedades nucleares, atômicas e moleculares da matéria. Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria (molécula, por exemplo), pode ocorrer uma transição entre estados energéticos. Essas transições dependem da energia transportada pela radiação e das moléculas que absorverão estas energias. Abaixo estão relacionados as energias e os vários tipos de transições que podem ocorrer (DUFOUR, 2009):

- a) Raios-X – Transições eletrônicas - esta energia pode provocar mudanças nos elétrons das camadas internas de átomos e moléculas.
- b) Ultravioleta – Transições eletrônicas - é a zona correspondente à transições eletrônicas envolvendo elétrons, dentre os quais, aqueles que estão localizados nos orbitais de valência.
- c) Visível – Transições eletrônicas - é outra zona onde transições eletrônicas podem ocorrer, por exemplo, em moléculas que apresentam um grande número de ligações duplas conjugadas tais como carotenóides, clorofilas, e porfirinas, as quais absorvem a energia nesta região. As suas propriedades de absorção podem ser usadas para avaliar a cor dos produtos.
- d) Infravermelho próximo – Transições vibracionais e eletrônicas - é a primeira região espectral que exhibe bandas de absorção relacionadas a vibrações moleculares. Este região é caracterizada por harmônicos e bandas de combinação.
- e) Infravermelho médio – Transições vibracionais - é a principal região de espectroscopia vibracional. Esta região fornece várias informações como, por exemplo, permite que moléculas

orgânicas sejam identificadas e suas estrutura e conformações moleculares, tais como proteínas, polissacarídeos e lipídios, sejam caracterizadas.

f) Microondas – Transições rotacionais - a energia absorvida é relativa a rotação molecular. A região de radiofrequência é a região investigada pela ressonância nuclear magnética (RMN) e pela ressonância de spin de elétrons.

g) Ondas de rádio – Transições nucleares - alteração nos níveis energéticos do núcleo/átomo - variação do spin nuclear.

À temperatura ambiente, as maiorias das moléculas estão em seus níveis vibracionais fundamentais. Átomos ou grupos de átomos deslocam-se, um em relação ao outro, com uma frequência que é definida pela força da ligação e pelas massas individuais dos átomos ligados ou de seus grupos. As amplitudes das vibrações são de alguns nanômetros e poderão alterar se alguma energia transportada por uma radiação eletromagnética for transferida para a molécula.

A radiação no vácuo apresenta uma velocidade de ($\bar{c} = 2,9979 \times 10^8$ m/s). Essa radiação transporta ‘quantum’ de energia (fóton), cuja energia é proporcional a sua frequência e é dada por (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009):

$$E_p = h\nu = \frac{h\bar{c}}{\lambda}, \quad (12)$$

sendo λ o comprimento de onda, que é definido como a distância entre dois máximos de amplitude (elétricos ou magnéticos) consecutivos no espaço, ν a frequência da onda, definida como sendo o número de ciclos completos da onda em um período, e h é a constante de Planck e vale $6,63 \times 10^{-34}$ J s (PASQUINI, 2003).

Outra unidade que é amplamente utilizada em espectroscopia no infravermelho é o número de onda ($\bar{\nu}$), dado em cm^{-1} . Define-se o número de comprimentos de ondas como sendo o inverso do comprimento de onda ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) e representa o número de ondas num comprimento de um centímetro (PAVIA et al., 2008). Reescrevendo a Equação (12) tem-se uma equação em que a energia é diretamente proporcional ao número de ondas $\bar{\nu}$:

$$E_p = h\nu = h\bar{c}\bar{\nu}. \quad (13)$$

2.2.1 A Teoria Vibracional no Infravermelho

O espectro na região do infravermelho é convencionalmente dividido em três regiões: infravermelho próximo (NIR - do inglês: *Near Infrared*), médio (MIR - do inglês: *Middle Infrared*) e distante (FAR - do inglês: *Far Infrared*), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Intervalo dos espectros das regiões do Infravermelho dados em nm e cm^{-1} .

Região	Intervalo de Comprimento de Onda (nm)	Região de Número de Onda (cm^{-1})
Próximo (NIR)	780 a 2500	12800 a 4000
Médio (MIR)	2500 a 5000	4000 a 200
Distante (FAR)	5000 a 10^5	200 a 10

Fonte: Adaptado de Pavia et al., (2008).

Os raios infravermelhos não são visíveis a olho nu, sendo que o primeiro a relatar a sua existência foi o cientista Frederick William Herschel em 1800. Herschel observava a contribuição de cada cor do espectro da radiação solar para o aumento de temperatura, utilizando para isso, um prisma e termômetros de bulbo enegrecido. Contrariando o senso comum, ele continuou observando o que acontecia aos termômetros além do espectro do visível. Surpreendentemente, ele descobriu que a temperatura ainda aumentava sobre os termômetros colocados após o vermelho, referindo-se a esta região como "raios caloríficos". Esta região foi posteriormente denominada de infravermelho. Embora o infravermelho próximo tenha sido detectado antes que o infravermelho médio, esta última ganhou ampla aceitação em 1900, após um trabalho relatado por Coblentz, que foi o primeiro pesquisador a obter os espectros de absorção de substâncias puras e verificar a utilidade desses espectros para a identificação funcional de grupos orgânicos (PASQUINI, 2003).

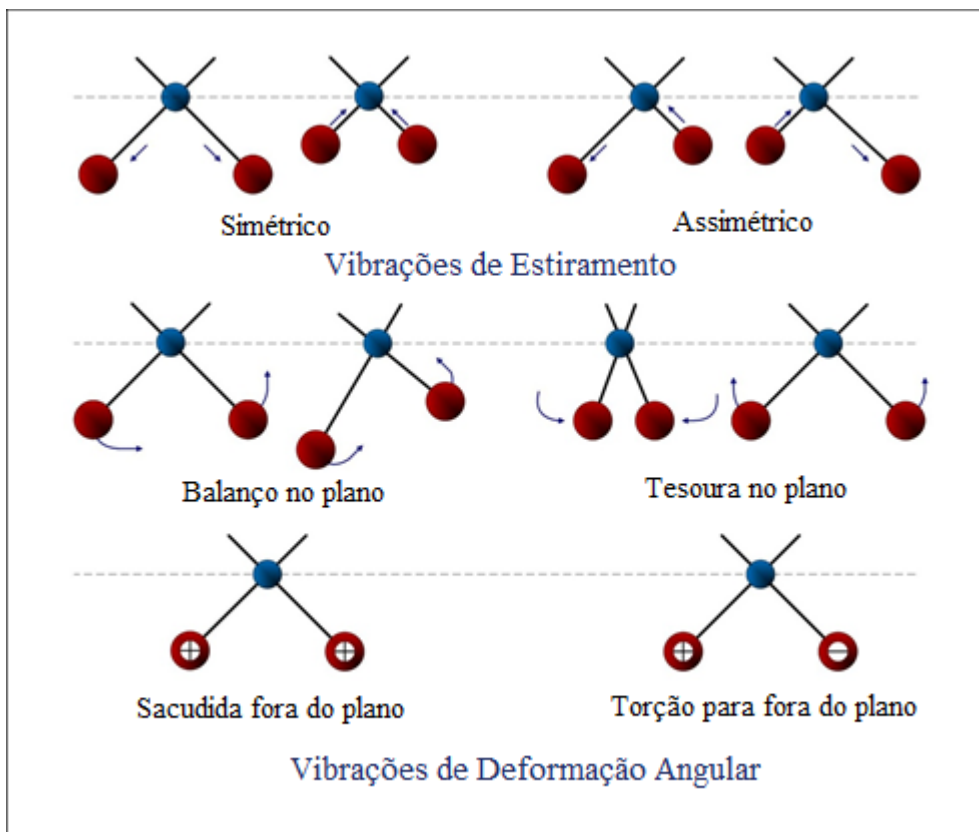
Enquanto a espectroscopia do infravermelho médio se estabeleceu como uma técnica importante, a espectroscopia NIR foi negligenciada pelos espectroscopistas, que não conseguiram encontrar atrativos na informação fornecida por estes espectros, fato que deixou a técnica no esquecimento até o surgimento de microcomputadores e a evolução de métodos da quimiometria.

Na região do infravermelho, se a energia da radiação incidente coincidir com a energia vibracional natural da molécula, ocorre uma absorção de energia, que resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular, alterando os comprimentos e os ângulos das ligações. Para uma vibração ser ativa, é necessário que o campo elétrico oscilante da onda eletromagnética possa interagir com a molécula. (PASQUINI, 2003).

O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e da distância entre dois centros de carga. Portanto, moléculas homonucleares tais como O_2 , N_2 e Cl_2 , não irão absorver no infravermelho, uma vez que vibrações simétricas lineares não sofrem variações no momento de dipolo da molécula. Porém, moléculas diatômicas heteronucleares como o HCl e CO apresentam modos vibracionais de absorção ativos no infravermelho. (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009).

Quando as vibrações envolvem uma variação contínua nas distâncias interatômicas, elas são chamadas de vibrações estiramento (do inglês: *stretching*), sendo que o estiramento pode ser simétrico ou assimétrico. Quando ocorrem variações no ângulo (do inglês: *bending*) entre duas ligações (moléculas triatômicas, por exemplo), são denominadas de deformações angulares e podem ser de quatro tipos: balanço (do inglês: *rocking*) no plano, tesoura (do inglês: *scissoring*) no plano, sacudida (do inglês: *wagging*) fora do plano e torção (do inglês: *twisting*) fora do plano. Estas vibrações são mostradas na Figura 9 (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009).

Figura 9 - Vibrações moleculares. Legenda: (+) vibração para dentro do plano; (-) vibração para fora do plano.



Fonte: Produção do próprio autor.

Todos esses tipos de vibração podem ocorrer em moléculas que possuam mais de dois átomos. A complexidade de um espectro de infravermelho é grande, pois surgem acoplamentos de vibrações ao longo de uma grande da molécula. Bandas associadas com as vibrações podem fornecer um padrão de “impressão digital” da molécula permitindo a sua identificação e monitoramento.

2.2.1.1 Molécula Diatômica - Modelo do Oscilador Harmônico

O clássico modelo mecânico do oscilador harmônico é empregado para descrever o comportamento vibracional de moléculas diatômicas. Considere-se uma molécula diatômica composta por duas esferas de massas m_1 e m_2 , ligadas por uma mola com constante de força k . A energia potencial do sistema é dada pela equação (GUCHARDI, 2001):

$$V_{el} = \frac{1}{2}k (\tilde{r} - r_e)^2 = \frac{1}{2}kx^2, \quad (14)$$

sendo \tilde{r} é a distância entre os núcleos dos átomos que formam a molécula, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e $x = (\tilde{r} - r_e)$.

A frequência de vibração do sistema é dada por (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu^{massa}}}, \quad (15)$$

sendo $\mu^{massa} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ a massa reduzida da molécula.

Da Equação (15) conclui-se que quanto mais forte a ligação química (constante de mola k) e quanto mais leve os átomos envolvidos, maior a frequência de vibração. Devido ao fato do átomo de hidrogênio ser o mais leve, a vibração de estiramento das ligações com o hidrogênio absorve nas maiores frequências do espectro infravermelho. Por outro lado, quanto menor a ligação entre os átomos que constituem as moléculas, menor será a energia absorvida no estiramento como, por exemplo: $C \equiv C (\sim 2200 \text{ cm}^{-1}) > C = C (\sim 1650 \text{ cm}^{-1}) > C - C (\sim 1200 \text{ cm}^{-1})$. Por sua vez, as vibrações angulares são induzidas com menor energia (frequência mais baixa) do que os movimentos de estiramentos, por causa do valor mais baixo constante k para a flexão. Por exemplo, a energia do estiramento C-H ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) é maior que a energia de deformação angular C-H ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) (PAVIA et al., 2008).

Essa primeira abordagem do modelo da molécula diatomica é útil para compreender o conceito de energia vibracional. No entanto esse modelo clássico não é adequado quando ligações de vários átomos são consideradas. A falha surge do fato do modelo não prever a quantificação das energias vibracionais. Um tratamento quântico para os possíveis níveis de energia vibracional pode ser dado por (WORKMAN, 1996; BOKOBZA, 1998):

$$E_{vib} = \left(n' + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (16)$$

sendo $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$ o número quântico vibracional.

Na região do infravermelho é muito comum expressar níveis de energia ($G(n')$) em função do número de onda ($\bar{\nu}$), a partir de:

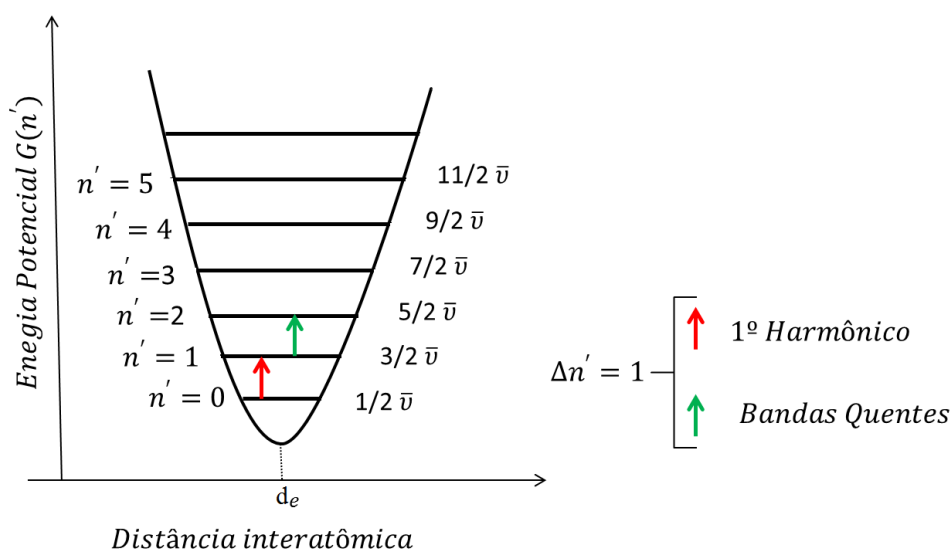
$$E_{vib} = h \frac{\bar{c}}{\lambda} \left(n' + \frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

e daí:

$$G(\bar{\nu}) = \frac{E_{vib}}{h\bar{c}} = \left(n' + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}. \quad (18)$$

Segundo a teoria quântica, as únicas transições que podem ocorrer são aquelas em que o número quântico vibracional muda de uma unidade. Essa restrição é conhecida como regra de seleção ($\Delta n' = \pm 1$). Segundo esse modelo, os níveis vibracionais são equidistantes, e apenas um único pico de absorção deveria ser observado para uma certa vibração molecular. A transição de $n'=0$ para $n'=1$ é denominada de transição fundamental ou 1º Harmônico, e, as transições em estados energéticos superiores ($n'=1 \rightarrow n'=2$, $n'=2 \rightarrow n'=3$, entre outros) são denominadas bandas quentes, representadas na Figura 10. Este modelo desconsidera alguns efeitos anarmônicos que ocorrem em moléculas reais tais como forças de interações coulombianas ou os efeitos das distâncias interatômicas sobre as forças da ligação (NASCIMENTO, 2008).

Figura 10 - Níveis de energia do oscilador com as possíveis transições para o oscilador harmônico.



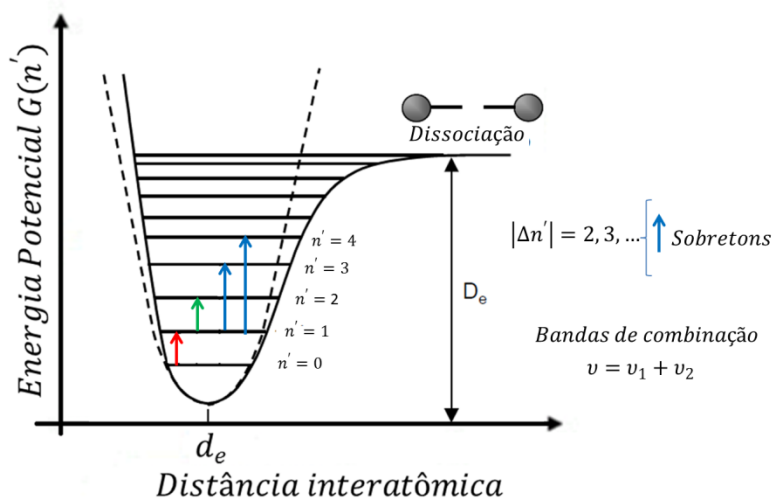
Fonte: Adaptado de Chagas, (2006).

2.2.1.2 Molécula Diatômica - Oscilador Anarmônico

Embora o modelo harmônico ajude a entender a espectroscopia vibracional, ele não descreve todas as transições observadas no infravermelho como, por exemplo, prever transições com $\Delta n'$ maior do que 1, ou seja, transições com $\Delta n'=2$, $\Delta n'=3$ ou superiores, denominadas de sobretons (do inglês: *overtones*). No entanto, tanto sobretons como bandas de combinação de frequências são observadas. Além disso, as vibrações do modelo harmônico são independentes, e suas combinações não existiriam sob as restrições impostas pelo modelo (PASQUINI, 2003).

Os sobretons são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais ou fundamentais que ocorrem na região do infravermelho médio. Por exemplo, sendo ν o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de 2ν , 3ν , e assim sucessivamente. As bandas de combinações são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sendo ν_a e ν_b valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$ e $(\nu_a + 2\nu_b)$ dentre outras (STUART, 2004).

Figura 11 - Níveis de energia com as possíveis transições para o oscilador anarmônico.



Fonte: Adaptado de Pasquini, (2003).

Na Figura 11 mostram-se os níveis de energia associados a um modelo mais real para uma molécula diatômica. Nesse modelo proposto, considera-se a molécula como duas esferas ligadas com uma mola. No entanto, a repulsão entre nuvens eletrônicas e um comportamento variável da força de união, quando os átomos se movem afastando uns dos outros, são

considerados. Na realidade, numa molécula real grandes deslocamentos em relação ao núcleo poderão provocar ruptura de ligações entre as moléculas, com conseqüente dissociação dos átomos. Essa anarmocinidade mecânica pode ser representada adicionando componentes cúbicos e de ordens superiores à expressão da energia potencial. Considerando essas observações a Equação (14) pode ser expressa da seguinte forma (PASQUINI, 2003):

$$V_{el} = \frac{1}{2} kx^2 + k'x^3 + k''x^4 + \dots \quad (19)$$

A equação é utilizada juntamente com a equação de Schrödinger para calcular níveis de energia de um oscilador anarmônico. Como resultado, apresenta-se (PASQUINI, 2003):

$$G(n') = \frac{E_{vib}}{hc} = \left(n' + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(n' + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu} \chi_e, \quad (20)$$

sendo χ_e a constante de anarmonicidade.

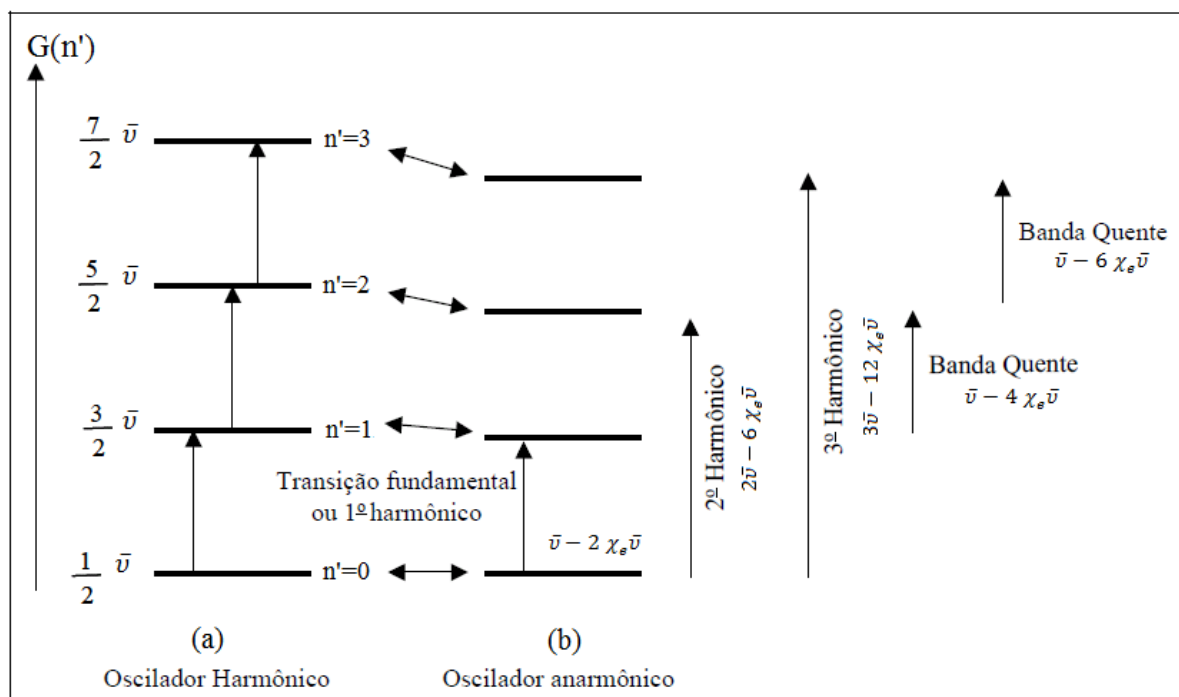
Ao contrário do oscilador harmônico, os níveis de energia não são igualmente espaçados como mostrado na Figura 11 e é prevista, então, uma energia de dissociação (quando a distância entre os dois átomos é muito grande e a ligação deixa de existir), que pode ser descrita pela equação de Morse (MORSE, 1929):

$$V_{el} = D_e [1 - e^{-\bar{a}(\tilde{r}-r_e)}]^2, \quad (21)$$

sendo D_e é a energia de dissociação molecular, \bar{a} é uma constante característica de uma dada molécula, r_e é a distância entre o equilíbrio dos átomos e \tilde{r} é a distância entre os átomos, em qualquer instante (MORSE, 1929).

Na Figura 12 comparam-se as transições para o modelo harmônico e anarmônico. O número de onda onde ocorre a absorção dos anarmônicos de ordem superior não é exatamente 2, 3,... vezes maior ao da transição fundamental. Percebe-se também que as bandas quentes não têm a absorção com mesmo número de onda que a transição fundamental (GUCHARDI, 2001).

Figura 12 - Níveis de energia vibracional e transições associadas para uma molécula diatômica. (a) Níveis de energia para o modelo do oscilador harmônico. (b) Níveis de energia para o oscilador anarmônico.



Fonte: Adaptado de Chagas, (2006).

2.2.1.3 Molécula Poliatômica – Oscilador Harmônico

Moléculas diatômicas apresentam apenas um movimento vibracional (estiramento) e moléculas poliatômicas, com N átomos, apresentam $(3N - 6)$ ou $(3N - 5)$ (moléculas lineares) graus de liberdade. O número de graus de liberdade vibracional corresponde ao número de vibrações fundamentais da molécula, ou a diferentes modos normais de vibração. Esses modos correspondem a movimentos em que os átomos das moléculas estão vibrando em fase com a mesma frequência, porém com amplitudes diferentes (WORKMAN, 1996).

Em uma aproximação harmônica, as vibrações podem ser consideradas como uma superposição dos $(3N - 6)$ modos normais. Como exemplo, considere-se uma molécula triatômica e não linear como o dióxido de enxofre (SO_2). Nela ter-se-á três modos normais, sendo que esses níveis vibracionais são expressos pela equação (WORKMAN, 1996):

$$G(n'_1, n'_2, n'_3) = \frac{E(n'_1, n'_2, n'_3)}{h\bar{c}} \quad (22)$$

$$= \left(n'_1 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_1 + \left(n'_2 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_2 + \left(n'_3 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_3,$$

sendo que n'_1, n'_2 , e n'_3 são os números quânticos vibracionais e $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2$ e $\bar{\nu}_3$ são os números de onda das transições fundamentais. Para o estado fundamental ($n'_1 = n'_2 = n'_3 = 0$) a Equação (22) fica:

$$G(0,0,0) = \frac{1}{2}\bar{\nu}_1 + \frac{1}{2}\bar{\nu}_2 + \frac{1}{2}\bar{\nu}_3. \quad (23)$$

A variação de energia entre um estado vibracional qualquer $G(n'_1, n'_2, n'_3)$ e o fundamental é fornecida pela equação:

$$\Delta G(n'_1, n'_2, n'_3) = n'_1\bar{\nu}_1 + n'_2\bar{\nu}_2 + n'_3\bar{\nu}_3. \quad (24)$$

Novamente, a variação de cada número quântico deve ser de uma unidade e, sendo assim, somente as transições fundamentais são permitidas. (GUCHARDI, 2001).

2.2.1.4 Molécula Poliatômica – Oscilador Anarmônico

Devido aos efeitos da anarmonicidade do modelo aplicado às moléculas poliatômicas (SO_2 , por exemplo), as energias não são fornecidas somente pela soma dos termos correspondentes aos modos de vibrações normais, uma vez que as vibrações já não são independentes. Assim, o total de energia vibracional contém termos cruzados de mais de uma vibração na molécula (PASQUINI, 2003):

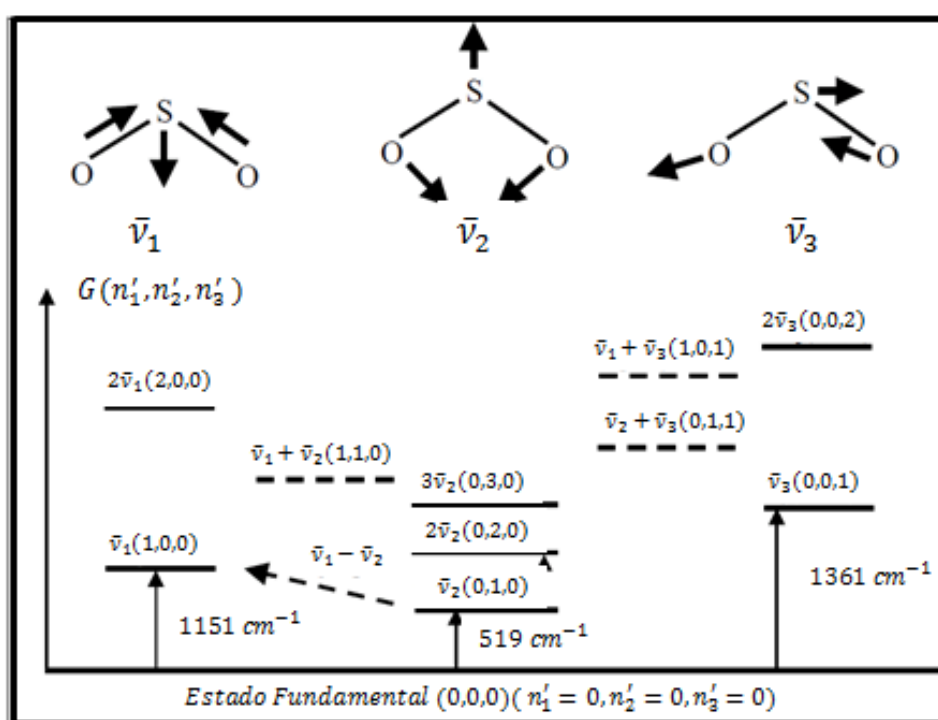
$$G(n'_1, n'_2, \dots) = \sum \bar{\nu}_i \left(n'_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_k \sum_{k \geq i} X_{ik} \left(n'_i + \frac{1}{2}\right) \left(n'_k + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (25)$$

Se, nas moléculas diatômicas, a anarmonicidade da vibração é levada em consideração, harmônicos superiores (transições com $\Delta n'_i > 1$) e bandas de combinação (transições com $\Sigma n'_i$

> 1) podem ocorrer. Entretanto essas transições têm uma intensidade muito menor que a transição fundamental. A anarmonicidade é quase sempre desprezível, com exceção de vibrações com grandes amplitudes de deslocamento dos núcleos (geralmente presentes em ligações com hidrogênio) (WORKMAN, 1996; BOKOBZA, 1998).

Na Figura 13 apresenta-se a molécula de SO₂ com os seus níveis de vibração, sendo que $\bar{\nu}_1$ representa o estiramento simétrico, $\bar{\nu}_2$ representa a deformação angular e $\bar{\nu}_3$ o estiramento assimétrico (GUCHARDI, 2001; CHAGAS, 2006).

Figura 13 - Níveis vibracionais da molécula de SO₂.



Fonte: Adaptado de Guchardi, (2001).

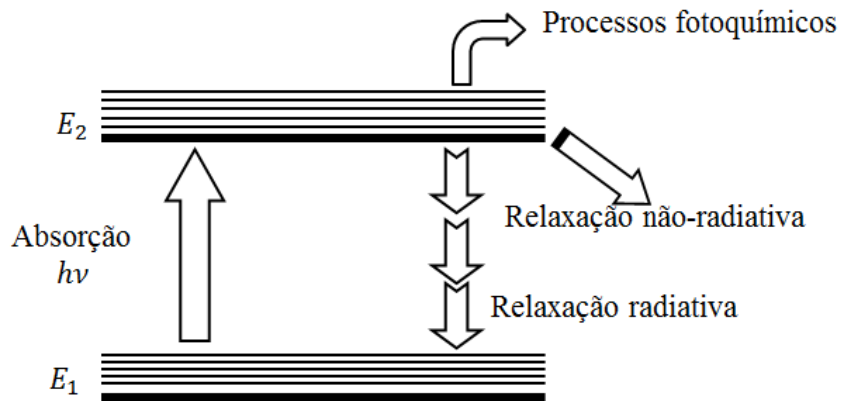
Percebe-se na Figura 13 os vários níveis de energias associados a combinações e sobretons que não eram previstos no modelo clássico.

2.3 ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA

Durante o processo de excitação de uma molécula através da absorção da radiação luminosa, um elétron ao absorver essa energia passa para um estado mais energético, e, por ser este um estado instável, o elétron pode perder esta energia por processos fotoquímicos,

decaimentos radioativos ou não-radioativos e retornar ao seu estado fundamental ou para níveis mais baixo de energia. Na Figura 14 mostra-se a representação esquemática dos possíveis processos físico-químicos da interação luz-matéria.

Figura 14 - Representação esquemática à interação luz-matéria.

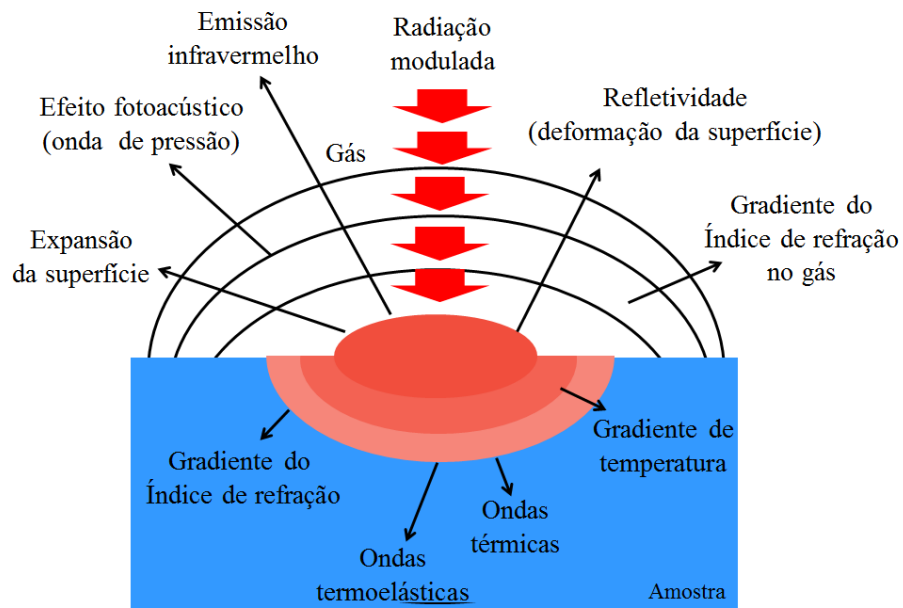


Fonte: Adaptado de Cabral, (2010).

A ciência fototérmica engloba uma ampla variedade de técnicas e de fenômenos tendo como base a conversão da energia radiativa em calor. A energia radiativa é absorvida e, eventualmente, é convertida em energia térmica em materiais sólidos, líquidos e gasosos (ALMOND; PATEL, 1996). Os efeitos fototérmicos são gerados na interação da radiação modulada com a amostra absorvedora, ocasionando aumento da temperatura dentro da amostra.

Na Figura 15 mostram-se os efeitos da incidência de um feixe modulado de excitação em uma amostra. A energia eletromagnética é convertida em energia térmica e o aquecimento da amostra gera uma série de alterações físicas em torno da região excitada. Além da alteração na temperatura em torno da região de excitação, outros efeitos secundários são produzidos, como por exemplo: emissão radiativa de ondas no infravermelho, expansão térmica, geração e produção de ondas acústicas, mudança no índice de refração tanto da amostra quanto da região próxima da amostra, além de mudanças nas características da reflexão provocadas por oscilações na superfície da amostra (ALMOND; PATEL, 1996). Esses efeitos são fundamentais nas técnicas fototérmicas.

Figura 15 - Fenômenos fototérmicos gerados por incidência de uma radiação modulada.



Fonte: Adaptado de Almond e Patel, (1996).

Embora o fenômeno fototérmico fosse conhecido desde 1880, quando foi descrito pela primeira vez por Alexander Graham Bell, somente na década de 70, com a chegada dos lasers, esta técnica ganhou grande impulso por causa da facilidade com que os espectros ópticos de substâncias, normalmente difíceis de analisar por métodos espectroscópicos convencionais (pois utilizavam lâmpadas), puderam ser obtidos (GANGULY; RAO, 1981).

A partir de então, técnicas fototérmicas emergiram como ferramentas valiosas para caracterização óptica e térmica de uma grande quantidade de amostras, tendo grandes vantagens sobre as técnicas tradicionais em termos de sensibilidade e precisão, além de serem técnicas espectroscópicas não destrutivas. Basicamente, as técnicas fototérmicas são divididas em quatro grupos principais. Se a resultante no aumento de temperatura for uma variação na pressão no gás próximo à amostra, e, esta onda acústica for detectada, então, é chamada de fotoacústica (PA - do inglês: *Photoacoustic*). Se o aumento de temperatura é diretamente detectado, então chama-se de técnica fotopiroelétrico (PPE - do Inglês: *Photo-pyroelectric*). Caso, a variação da temperatura provocar ondas termoelásticas que vibram no material, e estas ondas forem detectadas, trata-se de uma técnica fotopiezoelétrica (PPZ - do inglês: *Photo Piezoelectric*). Se, com a variação da temperatura forem detectadas mudanças no comportamento óptico de uma onda eletromagnética incidente próxima à região aquecida (reflexão ou refração, por exemplo), então, formam-se a base das técnicas de Lente Térmica

(TL - do inglês: *Thermal Lens*) e Efeito Mirage (OBD - do inglês: *Optical beam deflection*) (VARGAS; MIRANDA, 1988; ALMOND; PATEL, 1996).

A espectroscopia fototérmica é um método indireto para análise de absorção óptica, uma vez que o calor gerado depende da quantidade de radiação absorvida pela amostra, ao contrário do que fazem os espectrofotômetros UV-visível e de infravermelho, que analisam diretamente a luz transmitida/absorvida pela amostra. Ademais, além das propriedades ópticas das amostras, a espectroscopia fototérmica permite também investigar as propriedades térmicas, tais como condutividade, efusividade, coeficiente de expansão térmica, calor específico e difusividade da amostra.

2.3.1 Técnica Fotoacústica

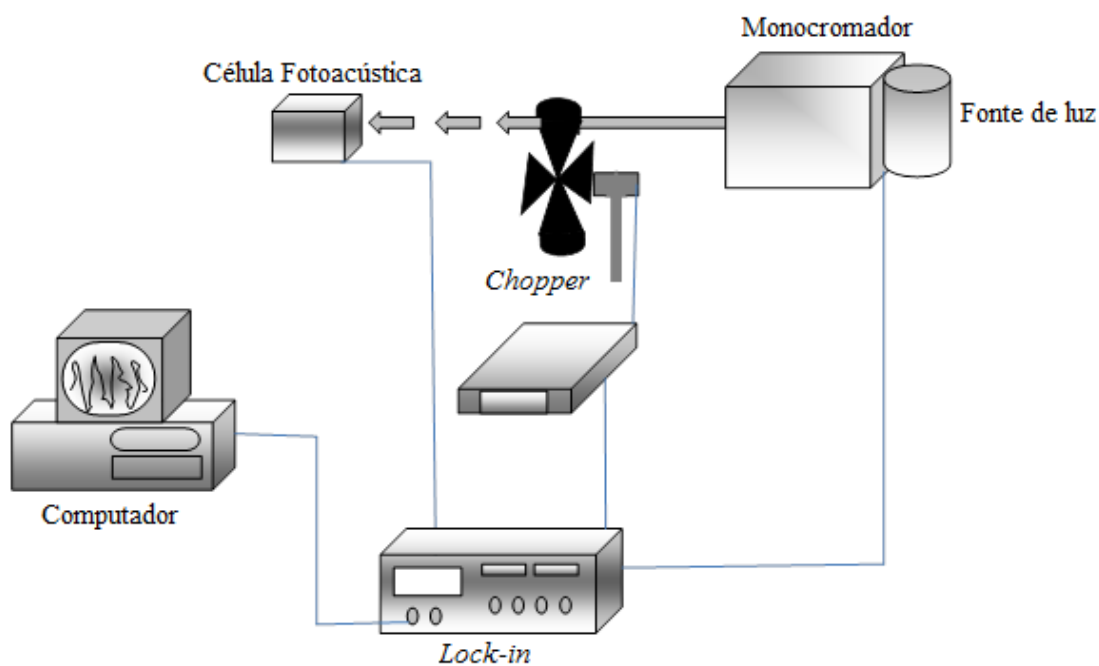
O efeito fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880. Bell desejava construir um instrumento para transmitir o som (voz) a longas distâncias, e utilizava como princípio básico de funcionamento a modulação da resistência elétrica de um cristal de selênio, que era provocada por variações na intensidade da luz solar incidente no mesmo. Percebeu-se que havia sinal audível mesmo com a fonte de tensão desligada, desde que, a intensidade da luz fosse rapidamente interrompida. Bell percebeu também que o fenômeno ocorria com outros materiais sem as características fotoelétricas do selênio. Em um artigo intitulado "*Upon the Production of Sound by Radiant Energy*", Bell (1881) passou a provar que “sonoridade”, sob a influência de luz intermitente, é uma propriedade comum a toda a matéria (GANGULY; RAO, 1981).

A partir da década de 70 com os trabalhos de (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976), a técnica fotoacústica tomou grande impulso como técnica espectroscópica aplicada a sólidos. Neste modelo, conhecido como “modelo do pistão simples”, a energia radiante que é periodicamente absorvida pela amostra é transformada em energia térmica, produzindo uma variação na temperatura com a mesma frequência da radiação incidente. Essa variação de temperatura induz uma flutuação periódica na pressão do gás circundante, e portanto, essa camada próxima a amostra irá sofrer um processo cíclico de expansão/contração, funcionando

como um pistão vibratório sobre a coluna de ar, gerando o sinal fotoacústico que é detectado por um microfone.

Um espectrômetro fotoacústico é composto basicamente de uma fonte de radiação, um modulador mecânico ou eletro-ótico (*chopper*), um microfone sensível e um amplificador *lock-in*. Na Figura 16 mostra-se o esquema para obtenção do sinal fotoacústico.

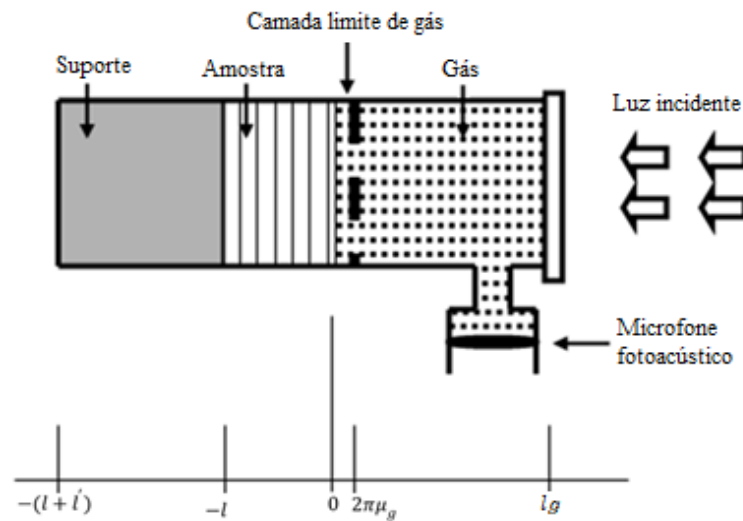
Figura 16 - Esquema da obtenção do sinal fotoacústico.



Fonte: Produzido pelo autor.

Na Figura 17 exibe-se o módulo da célula fotoacústica utilizada no desenvolvimento da teoria de Rosencwaig e Gersho. Neste texto, o comprimento da coluna de gás será denominada de l_g , e, o da amostra, de $l = l_s$.

Figura 17 - Esquema de uma célula fototérmica.



Fonte: Adaptado de Rosencwaig e Gersho, (1976).

Algumas considerações devem ser feitas com relação à absorção e geração de calor no interior da célula fotoacústica. Não haverá geração de calor no gás ou no suporte (do inglês: *backing*), uma vez que os mesmos não estarão absorvendo a radiação incidente. As espessuras do gás e do *backing* são muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica.

Assumindo uma modulação senoidal da onda incidente, com uma frequência angular igual a $\omega = 2\pi\nu$, a intensidade é dada por:

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \exp(i\omega t)). \quad (26)$$

sendo I_0 a irradiância da luz incidente na superfície da amostra.

A equação de difusão térmica no material sólido com relação à fonte de calor distribuída pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} \exp(\beta x) [1 + \exp(i\omega t)], \quad (27)$$

para $-l \leq x \leq 0$, sendo que T é a temperatura e η é a eficiência com que a luz absorvida num comprimento de onda λ é convertida em calor pelos processos de excitação não radiativa, β é o coeficiente de absorção óptica, k_s e α_s são a condutividade térmica e a difusividade térmica da amostra, respectivamente.

Após a solução da equação de difusão térmica do sistema de três meios da Figura 17, o resultado para a flutuação de temperatura é dada por (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976):

$$\theta_g = \theta(0) \exp(-\sigma_g x) \exp(i\omega t) \quad (28)$$

e

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[\frac{(r-1)(b-1) \exp(l_s \sigma_s) - (r+1)(b-1) \exp(-l_s \sigma_s) + 2(b-r) \exp(-\beta l_s)}{(g+1)(b+1) \exp(l_s \sigma_s) - (g-1)(b-1) \exp(-l_s \sigma_s)} \right], \quad (29)$$

sendo:

$\sigma_i = (1 + i)a_i$, coeficiente complexo de difusão térmica;

$a_i = \sqrt{\left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)}$, coeficiente de difusão térmica do material;

$r = \frac{\beta}{\sigma_s}$, parâmetro de acoplamento óptico-térmico;

$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$, parâmetro de acoplamento térmico;

$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i}$, difusividade térmica do meio;

$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$, parâmetro de acoplamento térmico;

k_i é a condutividade térmica, ρ_i a densidade, c_i o calor específico, nas quais os índices i representam suporte (b), gás (g) e amostra (s).

Na teoria de Rosencwaig e Gersho (RG), considera que apenas uma camada limite de gás, de espessura $2\pi\mu_g$ (sendo $\mu_g = a_g^{-1}$) próximo da superfície da amostra, é capaz de responder termicamente a flutuação de temperatura periódica na superfície da amostra, atuando assim como um pistão acústico para o resto da coluna de gás. Assumindo que esta coluna de gás responde à ação desse pistão adiabaticamente, a pressão acústica na célula é calculada a partir da lei do gás adiabático, utilizando a equação abaixo (VARGAS; MIRANDA, 1988):

$$\delta P_{\text{pressão}} = \frac{\gamma P_0 \theta}{l_g \sigma_g T_0} \exp(i\omega t), \quad (30)$$

sendo γ a razão entre os calores específicos e P_0 a pressão à temperatura ambiente (T_0).

Existem algumas importantes simplificações que podem ser feitas, considerando as características das amostras, e assim, limitando os casos e deixando-os mais simples de se realizar uma interpretação analítica, não numérica, dos fenômenos envolvidos, conforme registradas no artigo de (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

2.3.2 Técnica Termo-óptica

2.3.2.1 Lente Térmica

Espectrometria de lente térmica (TLS - do inglês: *Thermal Lens Spectroscopy*) é uma técnica de absorção óptica muito sensível e que pode ser utilizada mesmo quando as absorbâncias são extremamente baixas. O princípio da TSL se baseia no gradiente de índice de refração que é gerado pela absorção de um feixe de laser, seguida pela conversão da energia radiativa em energia térmica (MARTÍN-BIOSCA; GARCÍA-ALVAREZ-COQUE; RAMIS-RAMOS, 1997).

Reportado pela primeira vez em 1964, quando um grupo de pesquisadores nos laboratórios da Bell Telephone, entre eles, os brasileiros S. P. S. Porto e R. C. C. Leite, observaram um efeito não linear na divergência do feixe ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne. O efeito manifestava-se como um transiente da intensidade do laser, o qual, após um determinado tempo, tinha seu diâmetro alterado. Associou-se este efeito a uma lente, ficando o fenômeno conhecido como efeito de “Lente Térmica” (LT) (FALCÃO et al., 2009).

Basicamente o efeito de LT tem como princípio a variação do índice de refração da amostra com a temperatura. Quando um feixe laser, principalmente aquele que apresenta um perfil gaussiano, passa através da amostra, a energia absorvida é convertida em calor,

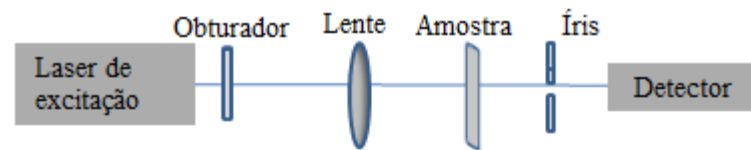
provocando uma mudança no índice de refração. O aquecimento local faz com que o feixe sofra uma distorção ao passar pela amostra, que por sua vez, produz uma mudança no comprimento do caminho óptico ds/dT , podendo ser positiva ($ds/dT > 0$) ou negativa ($ds/dT < 0$), dependendo das propriedades físicas da amostra (ROHLING et al., 2001).

A espectroscopia por LT atualmente é utilizada para caracterizar as propriedades termo-ópticas das amostras altamente transparentes, além de medir a absorção óptica de líquidos com alta sensibilidade. Desde os primeiros trabalhos relatados acerca do efeito de lente térmica, várias teorias e configurações experimentais foram desenvolvidas no sentido de melhorar, tanto o desempenho como a sensibilidade da técnica.

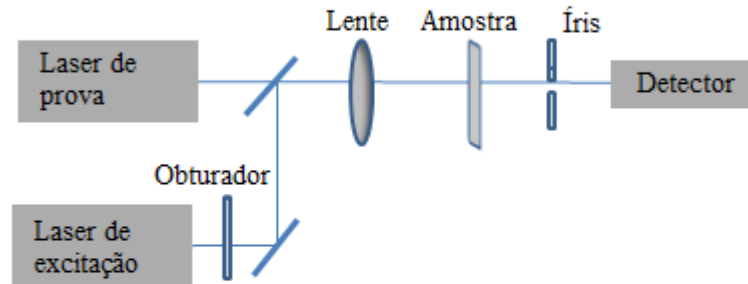
Em 1965, Gordon e colaboradores apresentaram o primeiro modelo teórico, interessados apenas em comprovar o efeito observado, e, considerando uma lente fina ideal, calcularam a distância focal da lente. O modelo foi denominado de modelo parabólico, pois utilizava uma aproximação segundo o qual o perfil do índice de refração que atua como uma lente na amostra é parabólico. Embora descrevesse bem o efeito LT, o modelo tinha pouca precisão quantitativa, uma vez que não considerava os efeitos de difração e, portanto, a natureza aberrante da LT (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992).

Em 1982, Sheldon e Cols desenvolveram um modelo levando em consideração a natureza aberrante da LT, descrevendo o comportamento quantitativo e apresentando uma expressão analítica para o tratamento dos dados experimentais. Esse modelo foi denominado de modelo aberrante de um único feixe. Em 1992, Baesso, Shen e Snook (1992) e Shen, Lowe e Snook (1992) propuseram um modelo denominado aberrante descasado. O modelo considera dois feixes, onde um feixe é utilizado para excitar a amostra, fazendo surgir o efeito da lente, e o outro serve como sonda (ponta de prova) para este efeito. É uma das técnicas mais sensíveis para o estudo de sólidos e líquidos, sendo amplamente utilizado para determinação de propriedades ópticas e térmicas das amostras. Na Figura 18 mostram-se os esquemas das montagens experimentais dos modelos parabólico, aberrante casado e aberrante descasado.

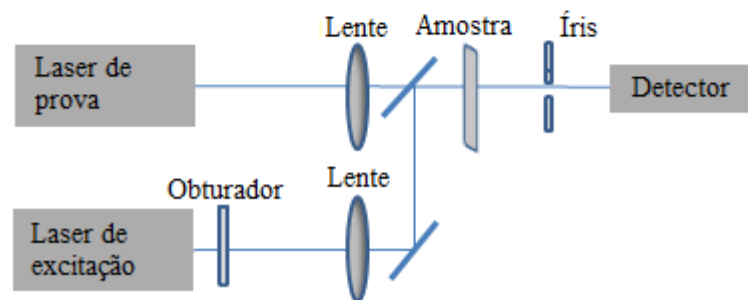
Figura 18 - Esquemas das montagens experimentais relacionados aos modelos parabólico, aberrante casado e aberrante descasado.



(a) Configuração para LT com apenas um laser.



(b) Configuração para LT no modo casado.



(c) Configuração para LT no modo descasado.

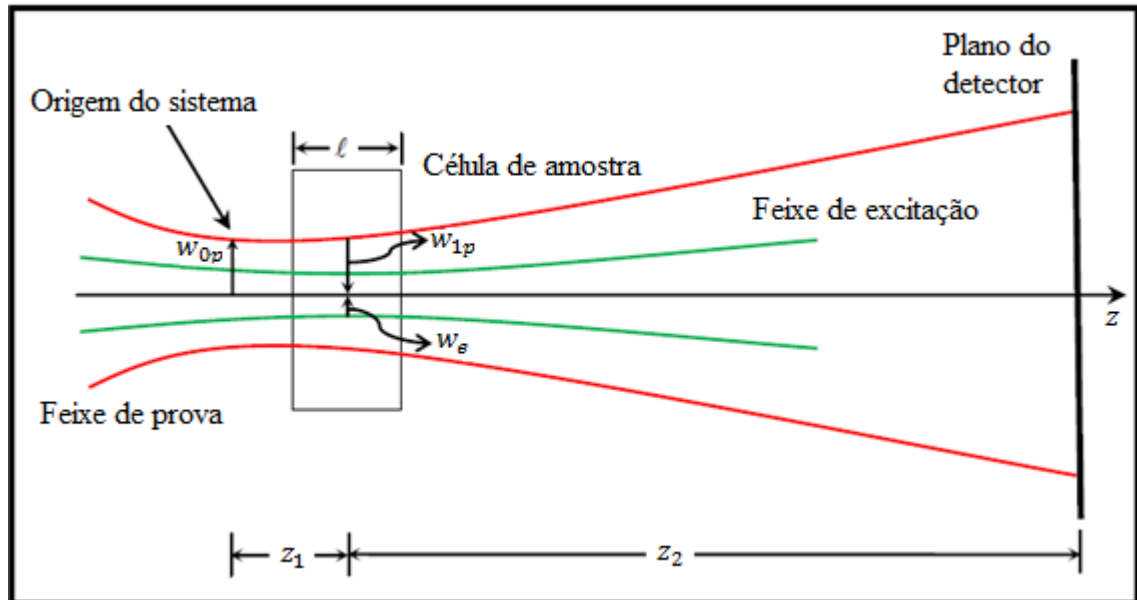
Fonte: Produzido pelo autor.

Na configuração de feixe único, um mesmo feixe laser é usado para gerar e interrogar a lente térmica. Na configuração de dois feixes no modo casado, ambos os feixes são focalizados na amostra por uma única lente tendo, nesta posição, os mesmos diâmetros. A configuração com dois feixes no modo descasado conta com um laser para gerar o efeito LT (laser de excitação) e outro para interroga-lo (laser de prova) focalizados na amostra com diâmetros diferentes.

Na Figura 19 mostra-se em detalhes o esquema de lente térmica no modo descasado. Um feixe gaussiano contínuo incide sobre uma amostra criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas com intensidade menor e colinear com este, também incide sobre a amostra para monitorar a formação da lente térmica. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z . Os parâmetros w_{0p} e w_e

referem-se aos raios das cinturas dos feixes de prova e de excitação, respectivamente, enquanto que w_{1p} é o raio do feixe de prova na posição central da amostra de comprimento ℓ , localizada em $z = z_1$ e a distância z_2 no detector.

Figura 19 - Esquema da posição geométrica dos feixes no modo descasado.



Fonte: Adaptado de Baesso, Shen e Snook, (1992).

A intensidade do feixe de laser é dada por (DEMTRÖDER, 2003; GEORGES, 1994):

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi w_e} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_e^2}\right), \quad (31)$$

sendo P_e a potencia total do feixe de excitação e r é a coordenada radial.

O calor gerado por unidade de comprimento e por unidade de tempo, entre r e $r + dr$ na amostra, após a absorção óptica, será dado por (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

$$Q(r) = 2\pi\beta I(r)rdr, \quad (32)$$

sendo β o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}).

A equação de difusão de calor, considerando que a amostra também se comporte como fonte geradora em um meio isotrópico pode ser escrita como (CARSLAW; JAEGER, 1959):

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k\nabla^2 \Delta T(r, t) = Q(r), \quad (33)$$

submetida as seguintes condições de contorno:

$$\Delta T(r, 0) = 0$$

e
$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad (t > 0).$$

sendo c, ρ e k o calor específico, a densidade e a condutividade térmica da amostra, respectivamente.

Portanto a relação $\Delta T(r, t)$ é dada por (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e\beta}{\pi c\rho w_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{w_e^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) dt', \quad (34)$$

sendo $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ a difusividade térmica e $t_c = \frac{w_e^2}{4\alpha}$ a constante de tempo térmica característica.

A constante t_c é muito importante, uma vez que representa o tempo de formação da LT, ou seja, o tempo que o calor leva para atingir a posição $r = w_e$.

2.3.2.2 Gradiente de Índice de Refração e Mudança de Fase do Feixe da Prova

Na Figura 19, o índice de refração é uma função do raio e do tempo, e atua como um elemento óptico, fazendo com que uma mudança de fase do feixe sonda apareça ao longo dele. O índice de refração e a temperatura da amostra estão relacionados pela expressão (GEORGES, 1994):

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (35)$$

sendo que n_0 é o índice de refração inicial, $\frac{dn}{dT}$ é a variação do índice de refração com a temperatura e ΔT é a variação de temperatura propriamente dita.

A mudança de fase do feixe de prova, em decorrência da formação da lente térmica, é dada como (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell [n(r, t) - n(0, t)], \quad (36)$$

ou seja:

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, T)], \quad (37)$$

sendo ℓ a espessura da amostra e λ_p o comprimento de onda do feixe de prova. Substituindo-se (34) em (37), obtém-se:

$$\Phi = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{w_e^2}}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) \right] dt', \quad (38)$$

sendo:

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e \beta \ell \frac{dn}{dT}}{k \lambda_p}.$$

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova, imediatamente após sair da amostra, e que sofreu uma diferença de fase $\Phi(r, t)$ devido à lente térmica, é dada por (SIEGMAN, 1971):

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t)\right) - \frac{r^2}{w_{1p}^2}\right], \quad (39)$$

sendo:

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1\right),$$

sendo P_p a potência total do feixe de prova e R_{1p} o raio de curvatura do feixe de prova em z_1 .

O feixe de prova, depois de atravessar a amostra, se propaga até o plano do detector e pode ser descrito a partir da teoria de difração de Fresnel. Considerando o centro do feixe de prova no plano do detector, a amplitude complexa do campo elétrico usando coordenadas cilíndricas, é dada por (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

$$U_p(z_1 + z_2, t) = \frac{i2\pi}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \times \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{z_2}\right) r dr. \quad (40)$$

Considerando-se:

$$g = \left(\frac{r}{w_{1p}}\right)^2$$

e

$$C' = \mathcal{B} \frac{i\pi w_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right)$$

e substituindo a Equação (39) em (40) se obtém:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C' \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{w_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{w_{1p}^2}{z_2}\right) g + \Phi\right]\right\} dg. \quad (41)$$

sendo para o feixe de prova: $R_{1p} = (z_1^2 + z_c^2)/z_1$, $w_{1p}^2 = w_{0p}^2[1 + (z_1/z_c)^2]$ e a relação $z_c = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p}$ é chamada de distância confocal da lente de sonda.

Para solucionar a essa integral, na referência (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992) efetuou-se algumas aproximações para obter uma expressão analítica. O resultado final obtido para a intensidade no centro do feixe de prova é:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m_{LT}V'}{[(1 + 2m_{LT})^2 + V'^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m_{LT} + V'^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta_{LT}}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m_{LT}/(1 + \frac{2t}{t_c})]^2 + V'^2}{(1 + 2m_{LT})^2 + V'^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (42)$$

sendo:

$$m_{LT} = \left(\frac{w_{1p}}{w_e}\right)^2$$

$$V' = \frac{z_1}{z_c}.$$

O valor de $I(0)$ é dado por $I(0) = \left| \frac{c'}{1+iv'} \right|^2$ e é o valor de $I(t)$ para $t=0$ ou $\theta_{LT}=0$. Quando $m_{LT}=1$, tem-se a situação de casamento modal de lente térmica para dois feixes ou feixe único de laser (ver Figura 18). Nesses cálculos foi feita a aproximação $\frac{a^4}{\lambda_p} \ll z_2^3$, em que a é a dimensão transversa máxima do feixe de prova.

O termo que usa o logaritmo neperiano na Equação (42) é consequência da aproximação realizada na integral de Fresnel e pode ser desprezado (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992). Assim, pode-se considerar apenas o primeiro termo da equação, obtendo-se:

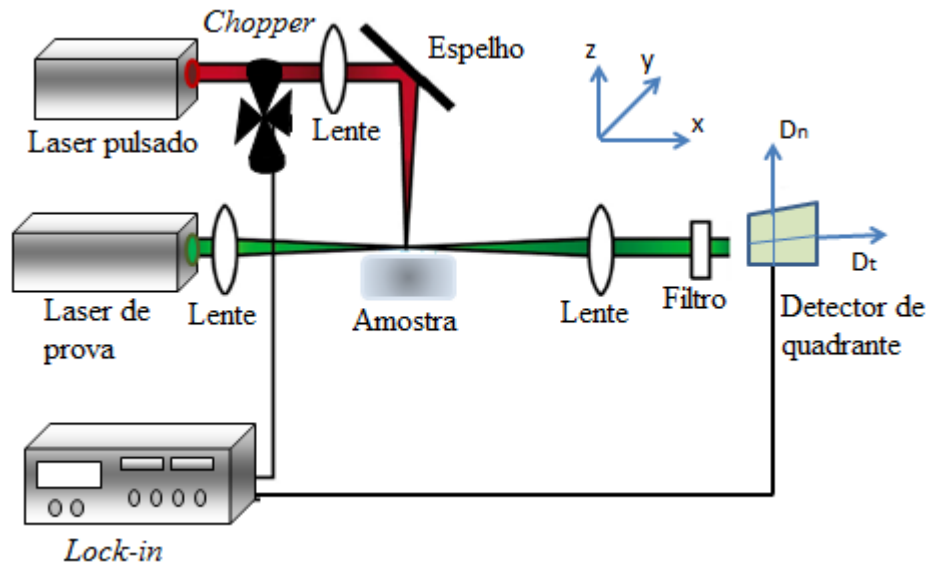
$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m_{LT}V'}{[(1 + 2m_{LT})^2 + V'^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m_{LT} + V'^2} \right) \right]^2 \right\}. \quad (43)$$

2.3.3 Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS) – Efeito Miragem

Em 1979, Boccara, Fournier e Badoz (1980) observaram que o aquecimento modulado de uma superfície sólida, provocava uma deflexão de um laser de prova que atravessava a região gasosa próxima à superfície aquecida. Esse efeito é conhecido como Efeito Miragem.

Na Figura 20 mostra-se o arranjo esquemático da montagem experimental: um feixe de laser modulado (feixe de excitação) é focalizado perpendicularmente sobre a superfície da amostra, produzindo oscilações térmicas tanto na amostra como no meio adjacente (que na maioria das vezes é o ar). Essas oscilações criam um gradiente de temperatura e, conseqüentemente, alteram o índice de refração do ar (DEMKO; HOSTLER; ABRAMSON, 2008). As regiões vizinhas da amostra e do gás próximo à sua superfície são aquecidas por difusão térmica. Um feixe de prova não modulado varre paralelamente à sua superfície da amostra. A existência de um gradiente de índice de refração induzido termicamente, tanto normal quanto lateral, produz desvios equivalentes no feixe de prova. A magnitude e a direção da deflexão desse feixe estão relacionado com o gradiente de temperatura induzido no material e depende das propriedades ópticas e térmicas do mesmo (BATISTA, 1996).

Figura 20 - Esquema da montagem experimental da técnica Efeito Miragem.



Fonte: Adaptado de Demko, Hostler e Abramson, (2008).

Algumas variações experimentais começaram a ser empregadas para medir o sinal de deflexão fototérmica e determinar as propriedades dos materiais (JACKSON et al., 1981). As variações consistem no fato do feixe de prova poder passar diretamente sobre a amostra (método direto), ou apenas pelo fluido em contato com a amostra (método indireto), e também, podendo estar paralelo, perpendicular ou inclinado em relação ao 'feixe de excitação'. O método mais utilizado para medir as propriedades térmicas dos materiais é o método indireto transversal, mais conhecido como efeito miragem (BARNABÉ, 2012).

A variação no índice de refração da amostra (n) pode ser escrita em função do aumento de temperatura (ΔT) como (ALMOND; PATEL, 1996):

$$n(r, t) = n_0 + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \Delta T(r, t), \quad (44)$$

na qual $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)$ é a taxa de mudança de n com a temperatura e n_0 é o índice de refração da amostra a temperatura ambiente, sendo t o tempo e r a posição. O aumento da temperatura local é obtida a partir da solução da equação difusão de calor dada por (SALAZAR; SÁNCHEZLAVEGA; FERNÁNDEZ, 1989):

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{Q}{k} = 0, \quad (45)$$

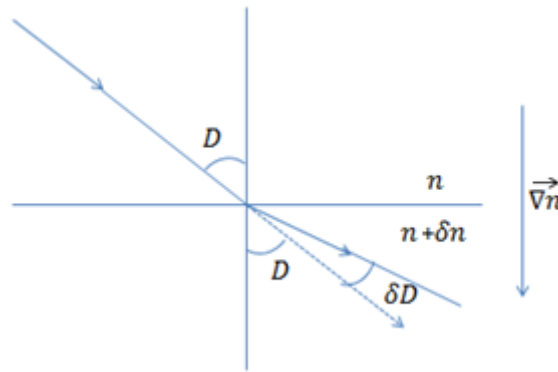
sendo α a difusividade térmica, k a condutividade térmica e Q o calor gerado pela amostra, dado por:

$$Q(r, t) = \left(\frac{P_0 \beta}{\pi a^2} \right) \exp(\beta z) \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \exp(i\omega t), \quad (46)$$

sendo P_0 a potência do feixe de excitação, β coeficiente de absorção óptico, a o raio do feixe, e ω a frequência de oscilação.

Para se analisar o desvio sofrido pelo feixe de prova considera-se a geometria da Figura 21, que representa um feixe luminoso passando por um meio que apresenta um gradiente do índice de refração ($\vec{\nabla}n$), como na situação prevista no efeito miragem.

Figura 21 - Refração da luz provocada pelo gradiente do índice de refração.



Fonte: Dados do próprio autor.

Aplicando a Lei de Snell-Descartes tem-se:

$$n \operatorname{sen}(D) = (n + \delta n) \operatorname{sen}(D + \delta D), \quad (47)$$

a qual, considerando-se δD e δn muito pequenos (δn e $\delta D \ll 1$), conduz a:

$$\partial D = -\frac{\delta n \operatorname{sen}(D)}{n \cos(D)}. \quad (48)$$

Pode-se escrever δn como sendo $\delta n = \vec{\nabla}n \cdot d\vec{l} = |\vec{\nabla}n| |d\vec{l}| \cos(D + \partial D)$, sendo $d\vec{l}$ o deslocamento do feixe luminoso. Substituindo-se essa relação em (48) e aproximando-se $\cos(2D) \cong 1$ e $\operatorname{sen}(2D) \cong 0$, obtém-se:

$$\delta D = -\frac{1}{n} |\vec{\nabla}n| |d\vec{l}| \operatorname{sen} D. \quad (49)$$

Portanto:

$$\partial \vec{D} = -\frac{1}{n} |\vec{\nabla} n \times d\vec{l}|. \quad (50)$$

Quando o feixe de laser de prova é dirigido através do gás, paralelo a superfície da amostra, ele sofre um desvio em decorrência da variação no índice de refração provocado pela variação de temperatura no gás dado por (BERTOLOTTI et al., 1993):

$$\Delta \vec{D} = -\frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT} \right) \int_L \vec{\nabla} T \times d\vec{l}, \quad (51)$$

sendo que na expressão acima, considera-se $\left(\frac{dn}{dT} \right)$ e n constantes ao longo do percurso L , valendo a relação $\nabla n = \left(\frac{dn}{dT} \right) \nabla T$. A grandeza $\Delta \vec{D}$ representa a contribuição das duas deflexões sofridas pelo feixe, a deflexão normal (D_n) e a deflexão transversal (D_t). Após calcular o produto vetorial obtêm-se as componentes transversal e normal (SALAZAR; SÁNCHEZLAVEGA; FERNÁNDEZ, 1989):

$$D_t = \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial T_g}{\partial y} dx \hat{k} \quad (52)$$

e

$$D_n = -\frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dT} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial T_g}{\partial z} dx \hat{j}, \quad (53)$$

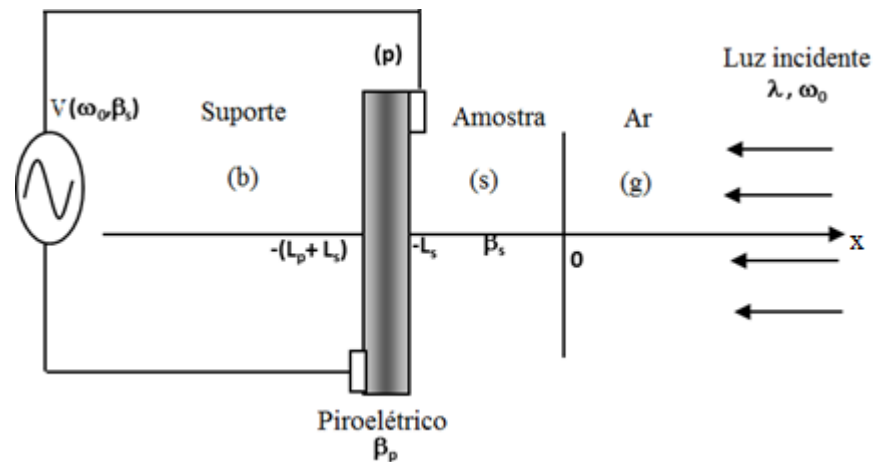
sendo T_g a temperatura no gás.

Uma das vantagens desta técnica para a formação da imagem da onda térmica é que ambos os processos de geração e detecção são espacialmente localizados. Enquanto a técnica fotoacústica é insensível a defeitos verticais, a técnica do efeito miragem fornece um excelente método para a formação da imagem de tais defeitos. Além de não fazer contato físico direto com a amostra, é possível trabalhar em uma faixa de frequências ampla (de alguns Hz até centenas de kHz). Uma desvantagem desta técnica é a exigência de amostras com superfície plana ou cilíndrica. Além disso, há dificuldades de ordem prática em manter-se o posicionamento de ambos os feixes, bem como a altura do feixe de prova durante a varredura (BATISTA, 1996).

2.3.4 Técnica Fotopiroelétrica (PPE)

A técnica fotopiroelétrica surgiu em meados dos anos de 1980, com os trabalhos de Mandelis e Coufal (MANDELIS; ZVER, 1985; COUFAL, 1984). A instrumentação é semelhante àquela usada em fotoacústica, diferenciado apenas pela câmara sensora. Na Figura 22 mostra-se o esquema da câmara proposta por Mandelis e Zver.

Figura 22 - Esquema unidimensional do sistema fotopiroelétrico.



Fonte: Adaptado de Mandelis e Zver, (1985).

Ela consiste de um detector piroelétrico (espessura L_p) em contato com a amostra (espessura L_s) que é colocada sobre a superfície frontal do detector. A luz modulada (frequência ω) é absorvida pela amostra e uma onda térmica se propaga no seu interior até alcançar o detector. O sensor piroelétrico é sensível a variação de temperatura entre as suas superfícies, fornecendo um sinal elétrico proporcional a variação de temperatura da amostra. A vantagem dessa técnica é a alta relação sinal/ruído comparada com a técnica fotoacústica que necessita de um meio gasoso intermediário para avaliar as propriedades da amostra.

O sistema amostra/transdutor é suportado por um material transparente (*backing*) cuja espessura é grande comparada com L_s ou L_p . A célula fotopiroelétrica é aberta e considera-se que a luz incidente ilumina a amostra uniformemente. A luz absorvida pelo sistema amostra/transdutor em um dado comprimento de onda λ é convertida em calor, aumentando a temperatura do filme piroelétrico.

O aumento de temperatura resulta numa diferença de potencial entre as superfícies do transdutor devido o efeito piroelétrico.

A carga média acumulada no piroelétrico, devido à variação ΔT na temperatura, é:

$$\langle Q \rangle = p \langle \Delta T \rangle, \quad (54)$$

sendo p o coeficiente piroelétrico, e $\langle \Delta T \rangle$ é o valor médio (*average*) espacial da temperatura ao longo da espessura do piroelétrico.

Para um filme fino de material piroelétrico de espessura L_p , exposto a um campo de temperatura variável senoidalmente, a carga média induzida será:

$$\langle Q \rangle = p \langle \Delta T \rangle = \frac{p}{L_p} \operatorname{Re} \left\{ \int_{L_p} T_p(x) \exp(i\omega t) dx \right\}. \quad (55)$$

A tensão piroelétrica média é:

$$V = \frac{\langle Q \rangle}{\mathbb{C}}, \quad (56)$$

sendo \mathbb{C} a capacitância por unidade de área do filme piroelétrico.

Para duas placas paralelas carregadas, dielétrico de espessura L_p e constante dielétrica ε_p , e, sendo ε_0 a permissividade do vácuo, tem-se:

$$\mathbb{C} = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0}{L_p}, \quad (57)$$

a qual, substituída em (56), juntamente com (55), resulta em:

$$V(\omega) = \left[\frac{p L_p \theta_p}{\varepsilon_p \varepsilon_0} \right] \exp(i\omega t), \quad (58)$$

sendo θ_p o campo térmico no piroelétrico, dado por:

$$\theta_p(\omega) = \frac{1}{L_p} \int_{L_p} T_p(\omega, x) dx, \quad (59)$$

na qual $T_p(\omega, x)$ é a flutuação da temperatura no filme piroelétrico. O valor de $T_p(\omega, x)$ será obtido a partir da solução das equações de difusão de calor, considerando a geometria da Figura 22. Mais especificamente, o campo $T_p(\omega, x)$ pode ser encontrado através da solução das

equações unidimensionais acopladas de transporte térmico. Levando em conta os coeficientes de absorção óptica finitos β_s e β_p (da amostra e piroelétrico, respectivamente), e assumindo-se como insignificantes a reflexão óptica e os coeficientes de transferência de calor por radiação na superfície da amostra e na interface piroelétrico-amostra, as equações apropriadas têm a forma:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_g(\omega, x) - \left(\frac{i\omega}{\alpha_g}\right) T_g(\omega, x) = 0; x \geq 0 \quad (60)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} T_s(\omega, x) - \left(\frac{i\omega}{\alpha_s}\right) T_s(\omega, x) = -(I_0 \beta_s \eta_s / 2k_s) \exp(\beta_s x); -L_s \leq x \leq 0, \quad (61)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} T_p(\omega, x) - \left(\frac{i\omega}{\alpha_p}\right) T_p(\omega, x) = -(I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s} / 2k_p) \exp[\beta_p (x + L_s)]; \quad (62)$$

$$-(L_p + L_s) \leq x \leq -L_s,$$

e

$$\frac{d^2}{dx^2} T_b(\omega, x) - \left(\frac{i\omega}{\alpha_b}\right) T_b(\omega, x) = 0, x \leq -(L_p + L_s), \quad (62)$$

sendo:

I_0 : irradiância da luz incidente na superfície da amostra,

η_i : eficiência de conversão da luz absorvida pelo material i em calor,

β_i : coeficiente de absorção óptico do material i ,

L_i : espessura do meio i ,

k_i : condutividade térmica do material i .

Nas equações acima uma dependência harmônica de todas as temperaturas com o tempo foi assumida:

$$T_i(\omega, x) = T_i(x) e^{i\omega t}; i = g, s, p, b, \quad (63)$$

correspondente as regiões de ar (g), amostra (s), piroelétrico (p) e suporte (b).

A determinação da temperatura T_p requer a resolução das equações de difusão de calor para todo o sistema (constituído de uma camada de ar, amostra, o filme piroelétrico e o suporte). A solução da tensão elétrica nas extremidades do piroelétrico é algebricamente

extenuante. No artigo de (MANDELIS; ZVER, 1985) relatam-se o comportamento da tensão elétrica no piroelétrico para todas as situações térmicas e ópticas envolvendo amostras sólidas. Na Tabela 3, resumida por (ALMOND; PATEL, 1996), mostram-se os casos particulares mais comuns em espectroscopia fototérmica, sendo l_i a coordenada da espessura do meio i e σ_i o coeficiente complexo de difusão térmica do meio i .

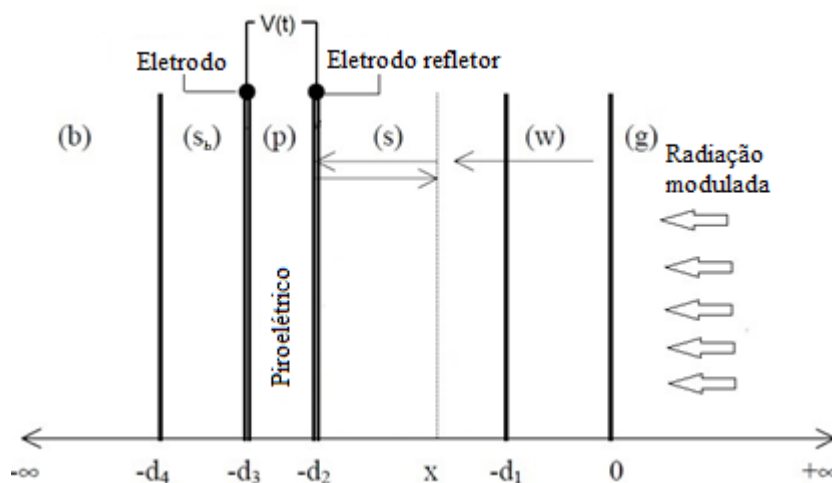
Tabela 3 - Tabela de casos particulares apresentados por Mandelis e Zver.

Filme PPE	Amostra	Sinal	Comentários
Opaco e termicamente espesso	Opaca e termicamente espessa	$V(\omega) = \Lambda \frac{\eta_s \exp(-\sigma_s l_s)}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)}$ $\Lambda = \frac{p I_0}{2 \varepsilon_p \varepsilon_0}$	O sinal decai exponencialmente com a espessura da amostra. Não há informação óptica.
Opaco e termicamente fino	Termicamente espessa $\mu_\beta > \mu_s$	$V(\omega) = \Lambda \frac{\eta_s \beta_s \exp(-\sigma_s l_s)}{\sigma_p \sigma_s (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)}$	Sinal proporcional ao coeficiente de absorção óptica.
	Termicamente espessa e ópticamente fina	$V(\omega) = \Lambda \frac{\eta_s L_p (1 - \beta_s L_s)}{(k_b \sigma_b + k_s \sigma_s)}$	Sinal proporcional à transmissão óptica $(1 - \beta_s L_s)$.

Fonte: Adaptado de Almond e Patel, (1996).

O modelo proposto por Mandelis e Zver não considera o problema das reflexões que podem ocorrer na superfície da amostra e na parte metalizada do piroelétrico. A influência da eletrônica de detecção nas equações de tensão e fase também não foram consideradas. Essas não idealidades foram inseridas na formulação em 1989 por (CHIRTOC; MIHILESCU, 1989). A geometria unidimensional envolvida nos cálculos feitos é mostrada na Figura 23. Neste modelo os seguintes planos são considerados: gás(g), janela(w), amostra(s), piroelétrico(p), substrato(s_b) e suporte(b).

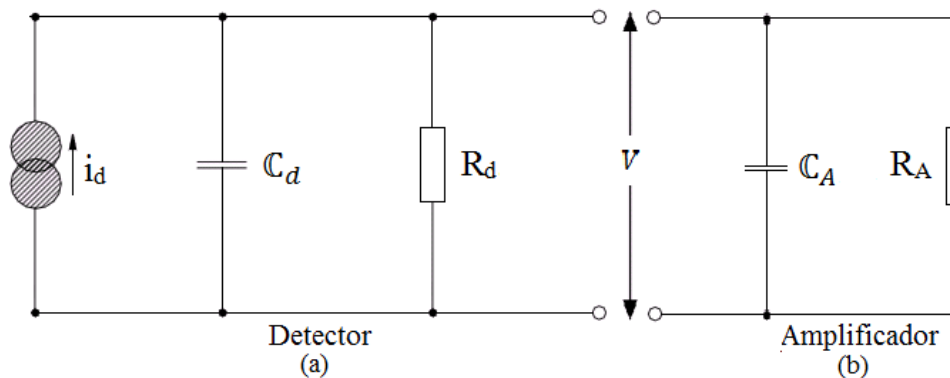
Figura 23 - Geometria unidimensional do modo PPE, usado por Chirtoc e Mihilescu.



Fonte: Adaptado de Chirtoc e Mihilescu, (1989).

O modelo equivalente do detector piroelétrico é representado, na Figura 24(a), por uma fonte de corrente i_d associada em paralelo com um capacitor C_d e um resistor R_d . Na Figura 24(b) representa-se o amplificador de alta impedância que será ligado ao detector, composto por um capacitor C_A e um resistor R_A associados em paralelo.

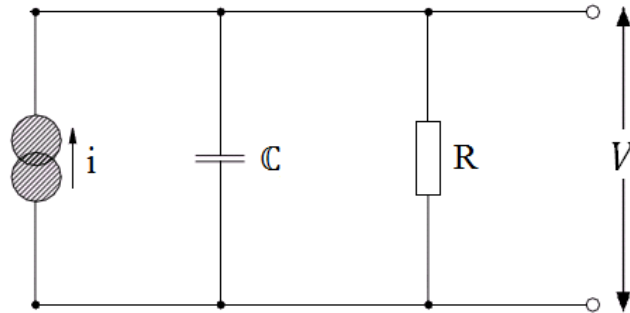
Figura 24 - Representação do circuito equivalente. (a) Detector. (b) Amplificador.



Fonte: Produzido pelo autor.

Na Figura 25 mostra-se o circuito eletrônico equivalente formado pelo sensor e amplificador, o qual forma um circuito RC paralelo.

Figura 25 - Circuito equivalente do detector e amplificador.



Fonte: Produzido pelo autor.

Os valores para o R e o C são obtidos pelas relações:

$$R = \frac{R_d R_a}{R_d + R_a} \quad (64)$$

e

$$C = C_d + C_a, \quad (65)$$

sendo os índices d e a , referem-se ao sensor e ao amplificador (*Lock-in*), respectivamente. A tensão fotopirelétrica, com as considerações anteriores, é dada por (CHIRTOC; MIHILESCU, 1989):

$$V = -\frac{i\omega p\tau_e L_p \langle \Delta T \rangle}{\varepsilon_p (1 + i\omega\tau_e)} \exp(i\omega t), \quad (66)$$

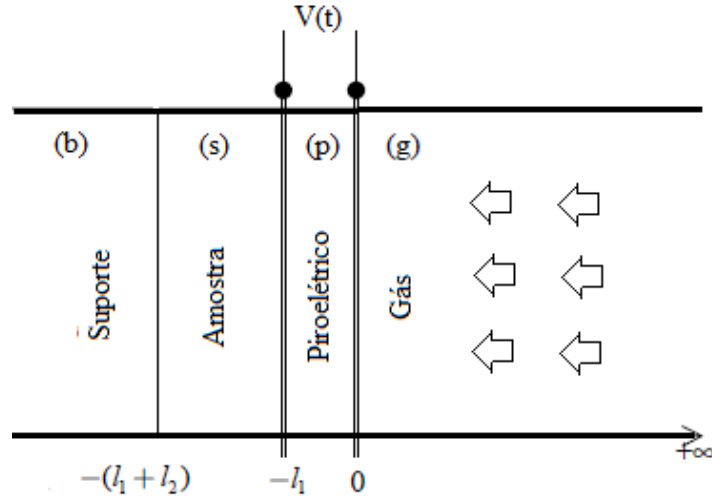
sendo p a constante piroelétrica, L_p a espessura do filme, ε_p a constante dielétrica do sensor piroelétrico e τ_e a constante de tempo elétrica, dada por :

$$\tau_e = RC = \frac{C_d + C_a}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_a}}. \quad (67)$$

Mandelis e Zver consideram o detector localizado atrás da amostra. Em 1990, Dadarlat e Frandas (1993) propuseram um método diferente de detecção fotopirelétrica. O método proposto tinha apenas quatro planos (ar (g), piroelétrico (p), amostra (s) e suporte (b)), com a luz modulada incidindo diretamente sobre o elemento piroelétrico. Esse método de detecção é

conhecido como configuração inversa da espectroscopia PPE, ou IPPE, sendo que a geometria é apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Configuração inversa da PPE.



Fonte: Adaptado de Pereira, (1999).

Utilizando-se dos mesmos processos estabelecidos por Chirtoc e Mihilescu, e, por analogia de cálculos já descritos anteriormente, a tensão gerada no transdutor pirelétrico (Figura 26), para um transdutor termicamente fino e opticamente opaco, com amostra termicamente espessa, é dada por (PEREIRA, 1999):

$$|V(\omega)| = V_0 \frac{\sqrt{\omega}}{\sqrt{2\pi}\sqrt{1 + (\omega\tau_e)^2}} \frac{1}{e_s}, \quad (68)$$

$$V_0 = \frac{(1 - \mathcal{R})I_0\tau_e}{\sqrt{2}\varepsilon_p} \frac{p}{\rho_p c_p} e_p \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_p}} l_1, \quad (69)$$

$$\phi(\omega) = -\tan^{-1}(\omega\tau_e) + \frac{\pi}{4}, \quad (70)$$

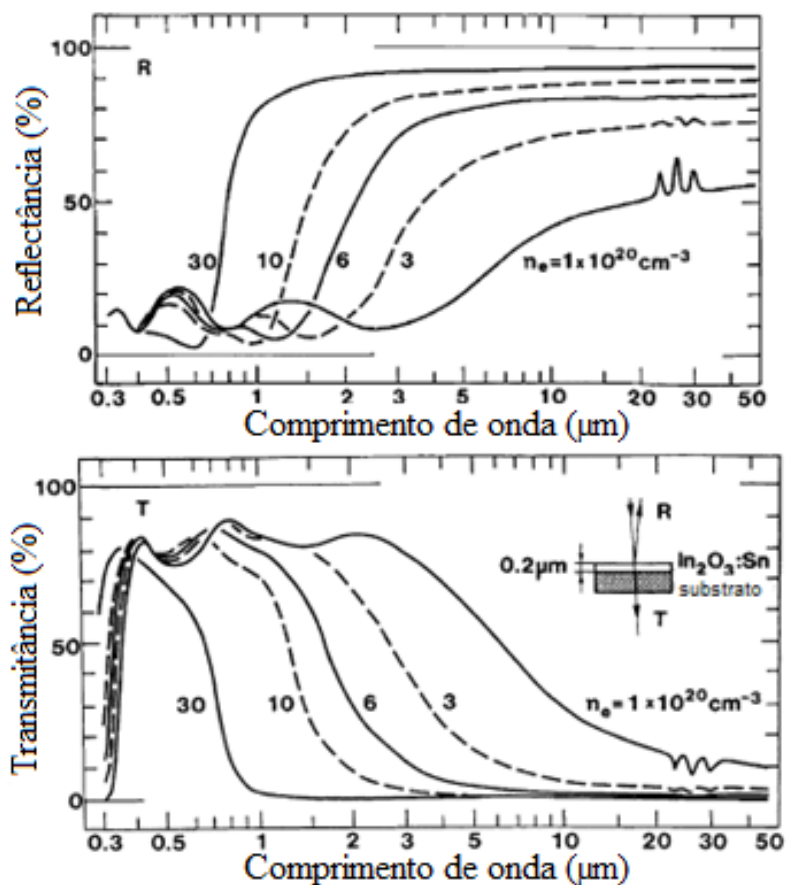
sendo p o coeficiente do pirelétrico, \mathcal{R} a refletância da superfície metalizada do pirelétrico, ω a frequência angular da radiação incidente, τ_e constante de tempo elétrica e e_s a efusividade térmica da amostra. As grandezas ε_p , ρ_p , e_p , α_p e c_p são a constante dielétrica, densidade, efusividade térmica, difusividade térmica e calor específico do pirelétrico, respectivamente.

Vale apontar que as técnicas apresentadas por Mandelis e Zven, Chirtoc e Mihilescu, e Dadarlat e Frandas geralmente usam filmes piroelétricos de PVDF (polímero Polifluoreto de Vinilideno).

Embora a configuração inversa da espectroscopia piroelétrica IPPE tenha sido apresentada em 1990, cristais transparentes colocados a frente da amostra têm sido propostos por Hata, Sato e Kurebayashi (1983) e, independentemente, por De Paula et al. (1987), para estudos em amostras líquidas. Naqueles estudos, Niobato de Lítio (LiNaO_3) e Tantalato de Lítio (LiTaO_3) foram utilizados. Estes transdutores são tanto piroelétricos quanto piezoelétricos e detectam ondas térmicas e termoelástica geradas na amostra (HORITA et al., 1993). Por sua vez, De Paula et al. (2009), para melhorar os resultados obtidos em uma câmara fototérmica para líquidos, propuseram a utilização de Indium Tin Oxide (ITO).

Filmes finos de óxido de índio têm sido amplamente utilizados em telas de cristal líquido (LCDs), janelas objetivando a economia de energia, células solares, etc., devido às suas características únicas, tais como alta condutividade (LEWIS; PAINE, 2000; WU; LIU; WANG, 2010). O componente crítico em um dispositivo eletrônico como 'janela inteligente' é o condutor transparente, que deve permitir um rápido transporte das cargas. ITO tem sido a melhor opção para um condutor transparente (GRANQVIST; HULTÅKER, 2002). Na Figura 27 mostra-se como a densidade de cargas pode influenciar na refletância do material.

Figura 27 - Espectro da refletância e transmitância de um filme de ITO para várias densidades de cargas.

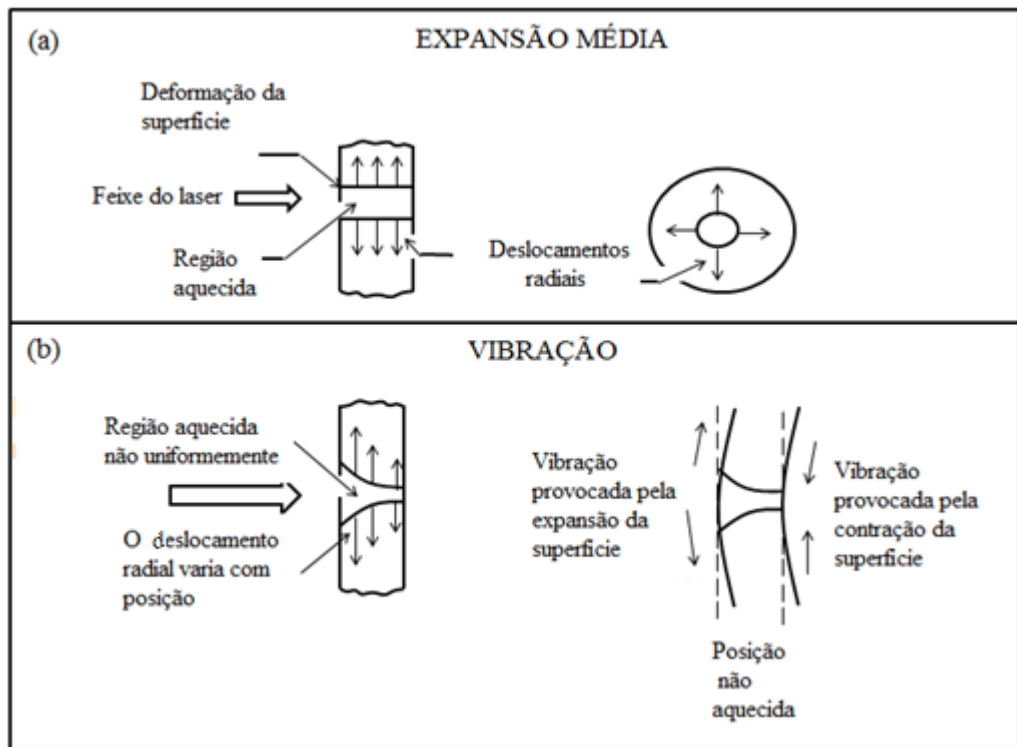


Fonte: Adaptado de Granqvist e Hultåker, (2002).

2.3.5 Espectroscopia Fotopiezoelétrica

O aquecimento induzido pela absorção da radiação modulada (frequência angular ω) faz com que uma amostra sofra deformações devido às pressões e trações (do inglês: *stress-strain*) que são transmitidas para à sua superfície. Um transdutor (PZT) junto com a amostra converte estas tensões e deformações mecânicas em uma tensão elétrica mensurável. Em 1980, Jackson e Amer (1980) apresentaram uma teoria termoelástica para a espectroscopia fototérmica piezoelétrica (PZT-PAS) em matéria condensada para baixas frequências de modulação. Na Figura 28 mostra-se a geração do sinal fototérmico.

Figura 28 - Detecção Piezoelétrica.



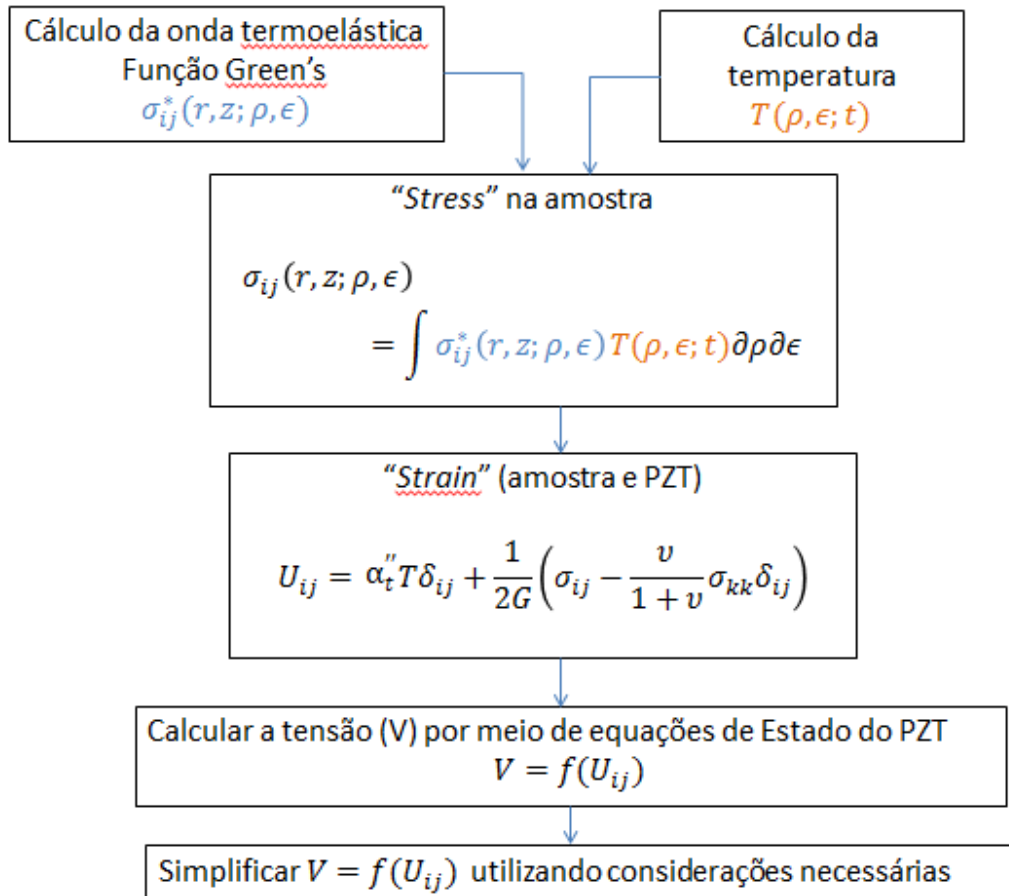
Fonte: Adaptado de Jackson e Amer, (1980).

No ponto de incidência da radiação ocorre um aumento de temperatura no volume iluminado, bem como um escoamento do calor (Figura 28(a)). A expansão da região central provoca duas situações distintas. Em primeiro lugar, o alargamento da região central que posteriormente se transfere para as extremidades (Figura 28(a)). Em segundo lugar, principalmente no caso da amostra fortemente absorvente, o calor na região iluminada decai ao longo da sua espessura (Figura 28(b)), resultando numa flexão da amostra, uma vez que a sua parte da frente se expande mais do que a parte traseira. Este deslocamento da superfície da amostra é então detectado pelo transdutor, gerando uma tensão elétrica entre as duas superfícies do mesmo.

Jackson e Amer (1980), partindo da equação da distribuição da temperatura no interior da amostra e de suas vizinhanças, e, impondo as condições de contorno referente a continuidade de temperatura e fluxo de calor, estabeleceram a relação de distribuição da temperatura ao longo da amostra. As equações termoelásticas tridimensionais desacopladas são resolvidas utilizando uma função de Green para a tensão mecânica provocada pela temperatura para, em seguida, relacionar-se com a deformação da amostra e a subsequente geração de uma tensão elétrica pelo transdutor piezoelétrico, utilizando-se uma das equações constitutivas. Na

Figura 29 resume-se a abordagem utilizada na teoria para o PZT-PAS, sendo α_t'' o coeficiente de dilatação linear, σ_{ij} a tensão mecânica (*stress*), δ_{ij} delta de Kronecker e ν' razão de Poisson.

Figura 29 - Esquema da montagem do modelo matemático para a PZT-PAS.



Fonte: Adaptado de Jackson e Amer, (1980).

Após um tratamento matemático a tensão dielétrica entre os eletrodos associados ao material piezoelétrico é dada por (JACKSON; AMER, 1980):

$$V \approx M \left[\langle T(z) \rangle + \left(z - L_s \frac{1}{2} \right) \langle \tau(z) \rangle \right] \quad (71)$$

$$M = \frac{d_z^P L \alpha_t''}{\epsilon^P A} (1 + \nu')$$

sendo $\langle T(z) \rangle$ a temperatura média da amostra, $\langle \tau(z) \rangle$ o gradiente médio de temperatura da amostra, L_s o comprimento da amostra e L e A a espessura e área do transdutor respectivamente. Além disso, d_z^P e ϵ^P são as constantes piezoelétrica e dielétrica definidas ao

longo da direção de incidência do laser. M é o fator que transforma o “*strain*” em tensão elétrica.

Na Tabela 4 mostram-se alguns casos especiais do uso da técnica e as respectivas equações, sendo que a razão $\frac{P}{\omega}$ representa a energia depositada por ciclo sobre a amostra, e os parâmetros ρ_s , c_s , e β são a densidade, calor específico e o coeficiente de absorção óptico da amostra.

Tabela 4 - Casos particulares do sinal piezoelétrico.

Condições	Sinal
Termicamente grossa Opticamente opaca	$V(\omega) \approx -\frac{2MP\alpha_t''}{i\omega\rho_s c_s L_s}$
Termicamente fina Opticamente opaca	$V(\omega) \approx \frac{2MP\alpha_t''}{i\omega\rho_s c_s L_s}$
Termicamente grossa Opticamente fina	$V(\omega) \approx -\frac{2MP\alpha_t''}{i\omega\rho_s c_s L_s} (\beta L_s - 5)$

Fonte: Almond e Patel, (1996).

Quando a amostra é opticamente opaca, o sinal piezoelétrico é inversamente proporcional à capacidade térmica da amostra, à frequência de modulação e à espessura da amostra. Quando a amostra é termicamente espessa e opticamente fina, o sinal também depende do coeficiente de absorção óptico β .

2.3.6 Câmara com janelas transparentes com Transdutores de Tantalato de Lítio

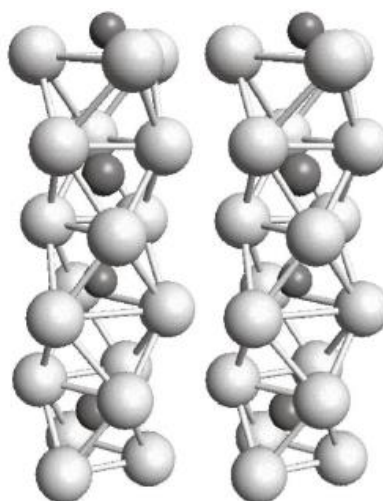
O Tantalato de Lítio (LT) é um cristal isomorfo, que apresenta simetria trigonal, grupo espacial R3c, e grupo pontual 3m. Apresenta propriedades ferroelétricas para temperaturas

abaixo da temperatura Curie ($TC \approx 620^\circ\text{C}$) (ABRAHAMS; BEBNSTEIN, 1967). Na fase ferroelétrica a polarização é feita no sentido z uniaxial (ao longo do eixo cristalino c). Ademais ele é transparente para radiações de comprimento de onda entre 400-5000 nm (CASSON et al., 2004).

Os cristais de tantalato de lítio e niobato de lítio exibem a mesma estrutura cristalina, os mesmos componentes de fronteira na rede cristalina, diferenciando-se por apenas alguns parâmetros de rede. Como as investigações do niobato de lítio têm sido muito mais intensas que as do tantalato de lítio, é razoável usar niobato de lítio como o ponto de partida para se compreender a disposição da rede cristalina formada pelos cristais (XUE; BETZLER; HESSE, 2000).

A estrutura de cristal do niobato de lítio a temperatura ambiente é caracterizada por octaedros de oxigênio distorcidos, como esboçado na Figura 30. O centros dos octaedros são ocupados pelos cátions numa sequência de empilhamento ...-Li-Nb- \diamond -Li-Nb- \diamond -... ao longo do eixo c, onde \diamond representa uma vacância estrutural (um octaedro vazio) (ABRAHAMS; MARSH, 1986). Para entender a estrutura do LT basta substituir o Nb por Ta no esquema.

Figura 30 - Visão estereoscópica (para ser vista com os olhos cruzados) da estrutura do niobato de lítio. Cinza claro: oxigênio; esferas escuras menores: lítio; esferas escuras maiores: nióbio. Os octaedros de oxigênio e os triângulos são indicados por barras.

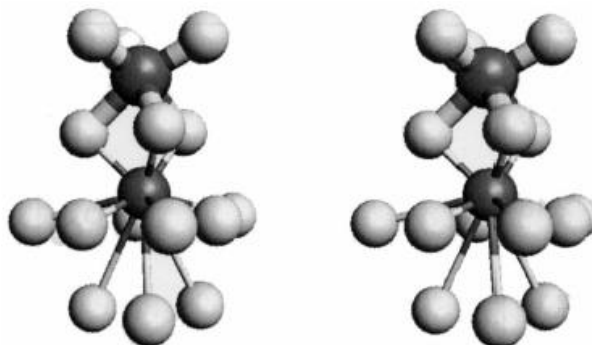


Fonte: Xue, Betzler e Hesse, (2000).

Os íons de Nb e Li são deslocados das posições exatas do centro ao longo do eixo ferroelétrico c, assim dando origem à polarização. Deslocamentos para fora do centro das distorções dos octaedros podem causar diferentes comprimentos de ligação para a Nb-O (ou

Ta-O) e para o Li-O. A relação entre as ligações Nb-O e Li-O são mostradas numa vista estereoscópica na Figura 31 (XUE; BETZLER; HESSE, 2000).

Figura 31 - Visão estereoscópica (para ser vista com os olhos cruzados) da topografia de ligação em torno de nióbio (esferas escuras maiores) e íons de lítio (esferas escuras menores) em niobato de lítio. Cinza claro: íons de oxigênio.



Fonte: Xue, Betzler e Hesse, (2000).

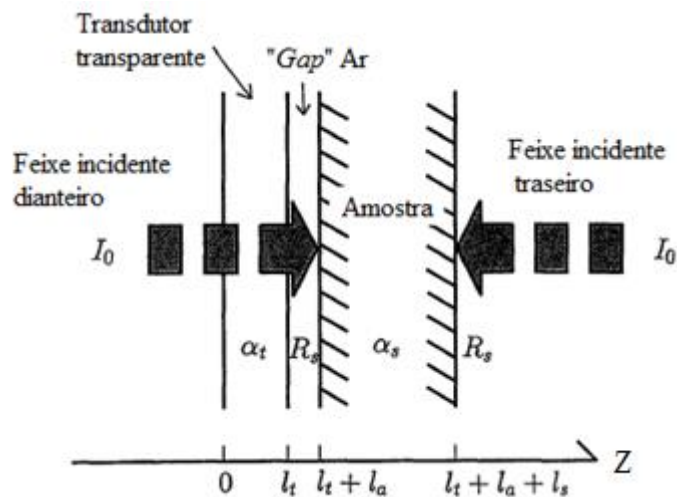
O Niobato de Lítio (LiNbO_3) e Tantalato de Lítio (LiTaO_3) têm sido amplamente investigados por apresentarem características piezoelétricas, piroelétricas e propriedades óticas não-lineares. Além disso, possuem um grande potencial de aplicação em sensores, atuadores, moduladores eletro-ópticos, elementos de memória, geradores de harmônicas, etc. Ambos os compostos são ferroelétricos à temperatura ambiente, possuem grandes constantes piezoelétricas e os fatores de acoplamento eletromecânico são os preferidos em sensores acústicos (YUE; YI-JIAN, 2003).

Foi afirmado anteriormente que os transdutores transparentes de LiTaO_3 e LiNbO_3 detectam não apenas ondas termoelásticas, mas também ondas térmicas, uma vez que ambos apresentam piroeletricidade e piezeletricidade. No artigo de (HORITA; SAIKAWA; HATA, 1992) investigou-se, teórica e experimentalmente, a influência dos efeitos piezoelétricos e piroelétricos no sinal fototérmico, utilizando três tipos de transdutores transparentes: Y-, 128° rodado Y- e Z-cut do LiNbO_3 . Verificou-se naquele trabalho que o efeito piroelétrico contribuía mais significativamente para o sinal do transdutor do que o efeito piezoelétrico, quando a direção de incidência da luz de excitação era igual à direção do eixo Z do transdutor. Para isso, trabalhou com transdutores em forma de placas com as superfícies revestidas com eletrodos transparentes.

Horita et al. (1993) desenvolveram uma teoria tridimensional para um transdutor transparente, Z-cut LiNbO_3 , considerando os casos em que o feixe de laser ilumina a amostra

sólida com o transdutor atrás da mesma, bem como no caso inverso, considerando-se incidências frontal e traseira do laser na mesma montagem experimental (Figura 32). A teoria desenvolvida demonstrou que é necessário levar em conta a fraca absorção óptica do transdutor e um intervalo de ar muito estreito entre a amostra e o transdutor.

Figura 32 - Diagrama esquemático do modelo tridimensional proposto por Horita et al.



Fonte: Adaptado de Horita et al., (1993).

O modelo apresentado por Horita et al. tinha uma solução bastante complexa, trazendo informações conjuntas de todos os elementos envolvidos no sistema (ar, amostra e transdutor). Em 1995, Hata et al. (1995), utilizando o mesmo modelo tridimensional, propuseram separar o problema em três soluções particulares e, a partir de um sistema de equações, encontraram uma expressão que dependia apenas das propriedades físicas da amostra.

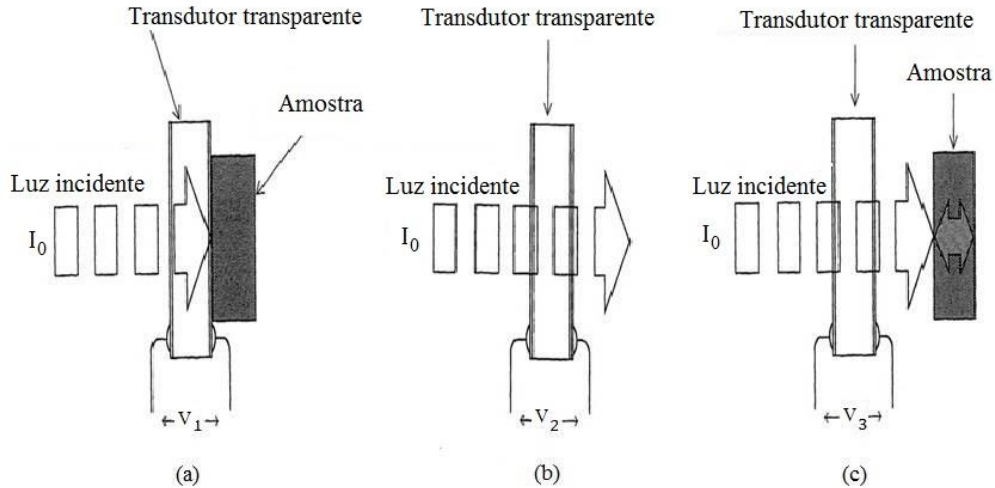
Uma radiação de intensidade I_0 , modulada com uma frequência ω , incide em um transdutor transparente de área A , cujas constantes piezoelétrica e dielétrica são p e ϵ , respectivamente.

Encontra-se a expressão da tensão elétrica V_1 no transdutor, após aplicar as condições de contorno nas equações de difusão de calor, e se integrar o resultado ao longo do volume do transdutor. Este resultado pode ser decomposto como

$$V_1 = V_2 + V_3 + V_{amostra} \quad (73)$$

para V_1 , V_2 e V_3 estabelecidas conforme mostrados na Figura 33. A tensão V_1 constitui o sinal de interesse. A tensão $V_{amostra}$ contém informação sobre a geração de calor devido a absorção óptica pela amostra, desconsiderando-se a absorção óptica no transdutor.

Figura 33 - (a) V_1 é devido à geração de calor do transdutor e a amostra. (b) V_2 é devido à geração de calor no próprio transdutor. (c) V_3 é devido à geração de calor no transdutor afetado pela reflexão múltipla.



Fonte: Hata et al., (1995).

Nos próximos parágrafos serão utilizados os seguintes parâmetros: R_i , β_i , α_i e l_i correspondentes a refletividade, o coeficiente de absorção óptico, a difusividade térmica e a espessura, respectivamente. Na análise, são usados os subscritos t para o transdutor, s para a amostra e a para o gás (ar).

Após a incidência do feixe de excitação, os sinais fototérmicos são dados por (HATA et al., 1995):

$$V_2 = \frac{p\alpha_t I_0}{i\omega\epsilon AK_t} (1 - \exp(-\beta_t l_t)) \frac{1 - R_t}{1 - R_t \exp(-\beta_t l_t)}. \quad (74)$$

Também,

$$V_3 = \frac{p\alpha_t I_0}{i\omega\epsilon AK_t} \times \times (1 - \exp(-\beta_t l_t)) \frac{1 - R_t}{1 - R_t \exp(-\beta_t l_t)} \left(1 + \frac{R_s(S_1 + S_2)(1 - R_t)^2 \exp(-\beta_t l_t)}{S_2 T_2 - (T_1 + T_2)(S_1 + S_2) R_t R_s} \right), \quad (75)$$

sendo:

$$S_1 = (1 - R_s)^2 \exp(-2\beta_s l_s),$$

$$S_2 = 1 - R_s^2 \exp(-2\beta_s l_s),$$

$$T_1 = (1 - R_s)^2 \exp(-2\beta_t l_t),$$

$$T_2 = 1 - R_t^2 \exp(-2\beta_t l_t).$$

E, finalmente:

$$V_{amostra} = \frac{2\pi p g_t \sinh \mathcal{K}_t l_t}{\varepsilon A \mathcal{K}_t \mathbb{Z}_1} \frac{(1 - R_t)^2 (1 - R_s) \exp(-\beta_t l_t)}{S_2 T_2 - (T_1 + T_2)(S_1 + S_2) R_s R_t} \{ (1 + R_s \exp(-2\beta_s l_s)) \sinh \mathcal{K}_s l_s + \vartheta_s (-1 + R_s \exp(-2\beta_s l_s) \cosh \mathcal{K}_s l_s + \vartheta_s \exp(-\beta_s l_s) (1 - R_s)) \} J, \quad (76)$$

sendo (para $i = t, s, a$)

$$\mathcal{K}_i = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha_i}},$$

$$g_t = \frac{k_a \mathcal{K}_a}{k_t \mathcal{K}_t},$$

$$g_s = \frac{k_a \mathcal{K}_a}{k_s \mathcal{K}_s},$$

$$J = -\frac{I_0}{2\pi K_s} \frac{\beta_s}{\beta_s^2 - \mathcal{K}_s^2},$$

$$\vartheta_i = \frac{\beta_i}{\mathcal{K}_i},$$

e

$$\mathbb{Z}_1 = \sinh \mathcal{K}_t l_t \sinh \mathcal{K}_s l_s \sinh \mathcal{K}_a l_a + g_t \cosh \mathcal{K}_t l_t \sinh \mathcal{K}_s l_s \cosh \mathcal{K}_a l_a + g_s \sinh \mathcal{K}_t l_t \cosh \mathcal{K}_s l_s \cosh \mathcal{K}_a l_a + g_s g_t \cosh \mathcal{K}_t l_t \cosh \mathcal{K}_s l_s \sinh \mathcal{K}_a l_a.$$

Somente \mathbb{Z}_1 em $V_{amostra}$ contém o espaço de ar l_a . Uma vez que não contém o parâmetro óptico, o efeito de l_a é corrigido pela multiplicação da Equação (76) por um valor constante. A fim de eliminar o efeito da abertura de ar, os autores sugerem a relação matemática $\frac{V_{sample}}{V_3/V_2-1}$ para obter uma expressão que contém apenas o coeficiente de absorção óptico β_s , e a refletividade R_s da amostra como os parâmetros ópticos. Não contém propriedades ópticas do transdutor. Portanto, é possível relacionar β_s à amplitude do sinal do experimento, assumindo que R_s é um valor constante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

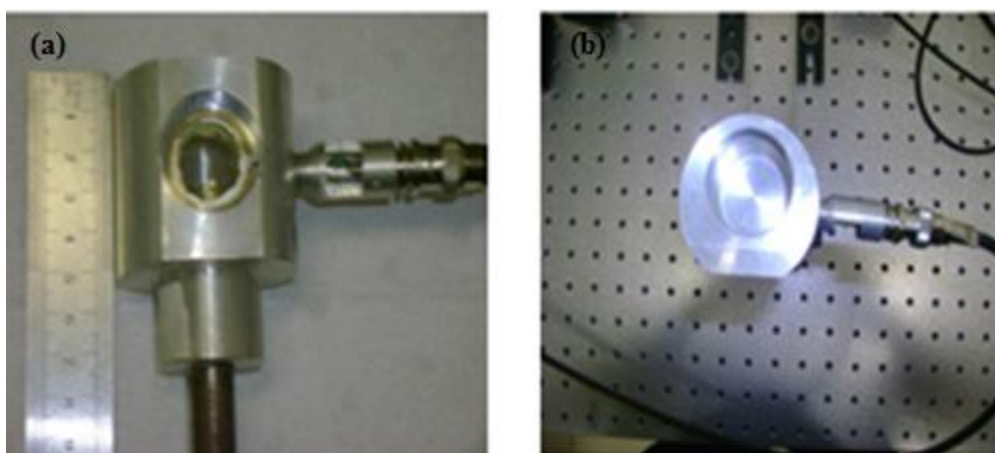
Neste Capítulo, apresenta-se as várias montagens experimentais para a caracterização da câmara de líquidos. Discute-se também as propriedades da mistura do etanol com a água.

3.1 A CÂMARA PARA AMOSTRAS LÍQUIDAS

3.1.1 Construção da Câmara de Líquidos

A câmara para líquidos (CL) foi construída utilizando um cilindro de alumínio de diâmetro externo 5,00 cm. O compartimento interno utilizado para análise das amostras possui um diâmetro de 3,40 cm e uma profundidade de 3,50 cm. Em geral, trabalha-se com um volume de 20 ml de líquido, que é suficiente para cobrir toda a janela do cristal. A câmara é acoplada a uma haste metálica, por meio da qual é fixa em uma base metálica imantada. Na Figura 34 mostra-se uma imagem frontal e uma superior da CL.

Figura 34 - Fotos da câmara de líquidos. (a) Frontal. (b) Superior.

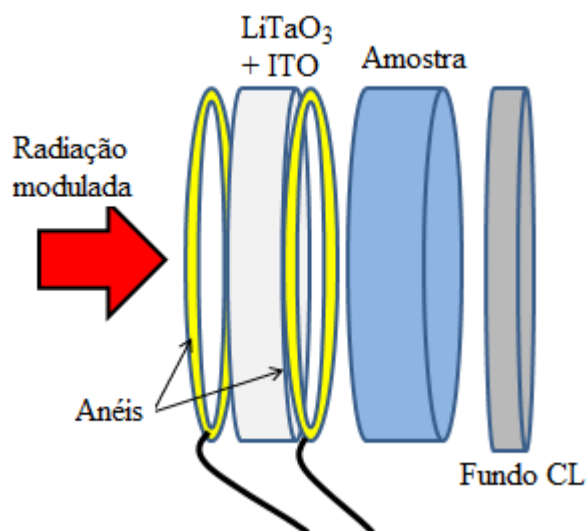


Fonte: Dados do próprio autor.

Uma janela circular de 2,00 cm de diâmetro e 2,00 mm de espessura de Tantalato de Lítio (Z-cut) com ITO (*Indium Tin Oxide*), que tem uma das faces em contato direto com o líquido e a outra, exposta ao meio externo, recebe a radiação (Figura 35). Nas faces do cristal,

colam-se anéis de cobre para estabelecer o contato com os fios que farão a ligação com o cabo coaxial na parte lateral da CL.

Figura 35 - Representação do corte transversal da CL.



Fonte: Produzido pelo autor.

Percebe-se que o cristal funciona como o dielétrico do capacitor quando inserido entre os anéis e as superfícies condutoras do cristal. A luz modulada, após atravessar o cristal transparente, pode ser absorvida pela amostra no interior da CL que, ao entrar em ressonância com a frequência da onda incidente, provoca um aumento nas vibrações das moléculas absorvedoras e, conseqüentemente, variação de temperatura do líquido. Devido às características piroelétricas e piezoelétricas do cristal, estas vibrações causarão uma mudança nos dipolos elétricos no interior da rede cristalina, provocando uma nova distribuição das cargas livres nas suas extremidades, alterando com isso a diferença de potencial na região, a qual pode ser medida por um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems, SR-530).

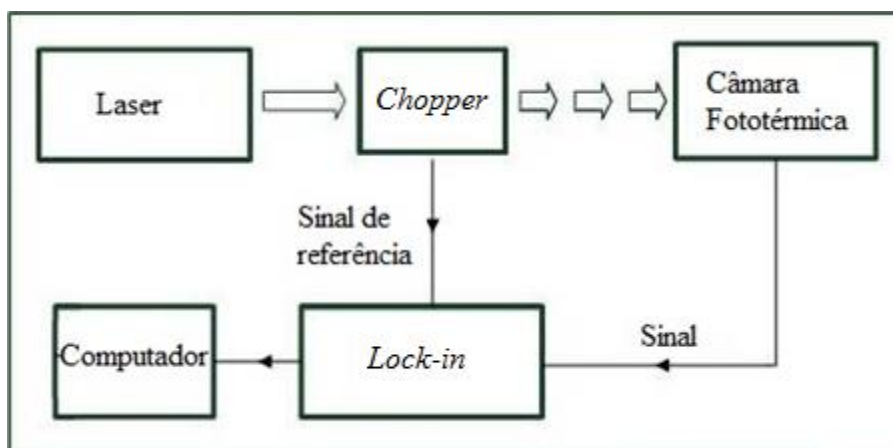
3.1.2 Caracterização da Câmara de Líquidos

3.1.2.1 Distância e Inclinação da CL

Para a caracterização do funcionamento da CL, optou-se inicialmente em utilizar a água como amostra e, como fonte de radiação, um diodo laser operando em torno de 1450 nm com

uma potência média de 340 mW. A escolha do laser nesta faixa de frequência é justificada pelo alto coeficiente de absorção da água em torno desse comprimento de onda. Na Figura 36 mostra-se o esquema experimental básica utilizada na caracterização da CL.

Figura 36 - Esquema da montagem experimental.

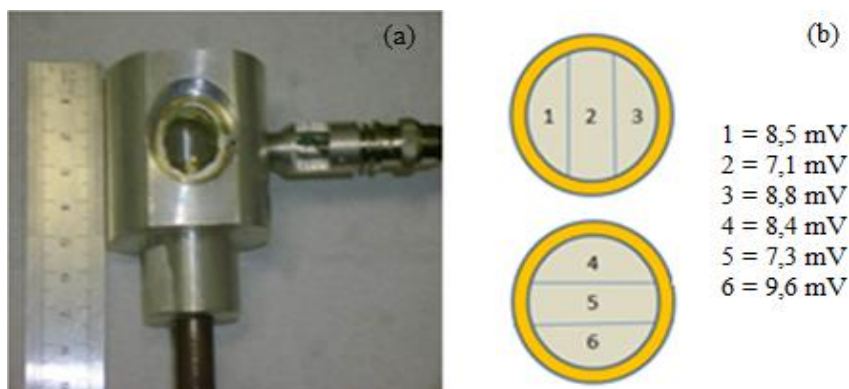


Fonte: Dados do próprio autor.

A fim de otimizar e compreender a dependência do sinal fototérmico da CL com o alinhamento óptico e outros parâmetros, a mesma foi submetida a várias situações experimentais, dentre elas: variação da distância da CL com relação ao laser, variação do ângulo de incidência do feixe laser e mudança no material que constitui a parte traseira da câmara (*backing*).

Na Figura 37(a) mostra-se a foto frontal da CL, e, na Figura 37(b), a representação do cristal dividido em seis regiões distintas, com as respectivas medidas dos valores de tensão de saída, obtidos após a incidência do laser em cada região.

Figura 37 - (a) Vista frontal da CL e (b) as leituras obtidas com a incidência do laser nas regiões delimitadas.

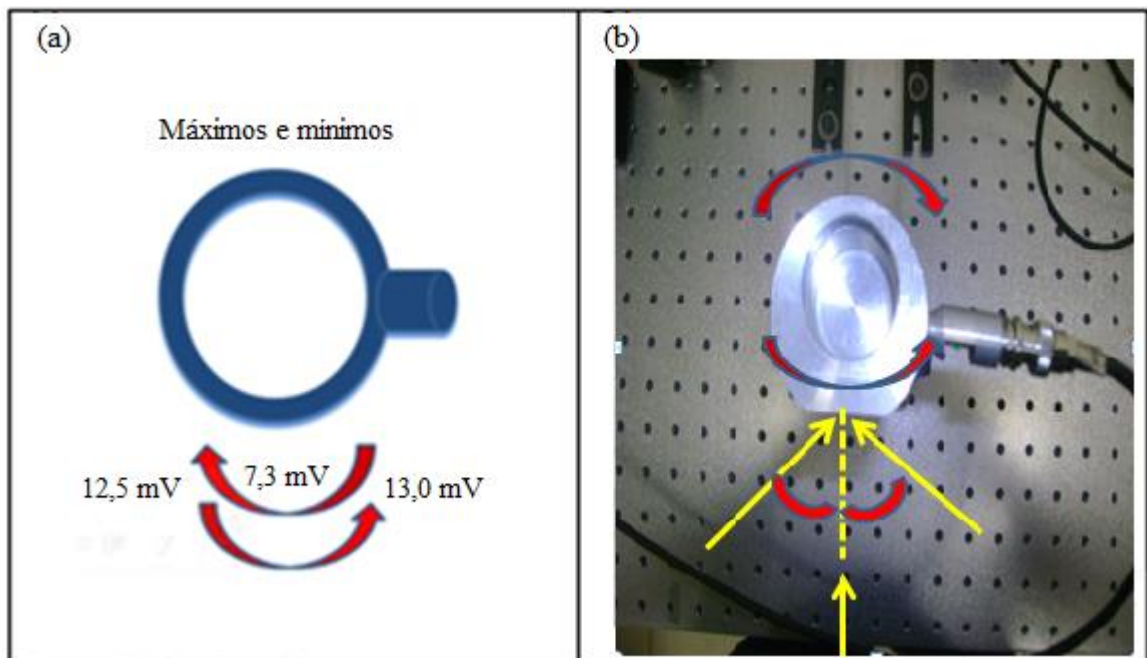


Fonte: Dados do próprio autor.

Percebe-se claramente a diferença entre os sinais obtidos nas variadas posições. Uma possível justificativa para essa diferença está no sistema de colagem e secagem dos anéis sobre o cristal. O processo é feito manualmente e sempre há um excesso da cola na região próxima ao anel apresentando, em algumas regiões, uma camada ‘em alto relevo’ de cola. A radiação que incide nesta região pode ser absorvida pela cola e contribuir para um aumento no sinal fototérmico, fato este observado independente da presença de água no interior da câmara. Para se evitar estas variações indesejáveis do sinal, tomou-se como padrão a incidência apenas na região central do cristal, ajustando-se a altura da CL (haste com a base magnética) com a altura do laser (posições 2 e 5).

Outra situação que pode influenciar o valor do sinal fototérmico, para uma dada potência do laser incidente, é o ângulo de incidência da radiação eletromagnética. Na Figura 38 mostra-se a variação no ângulo de incidência e os valores máximos (incidência oblíqua) e mínimos (incidência perpendicular) obtidos para o sinal de saída da CL.

Figura 38 - (a) Máximos (extremos) e mínimos (incidência normal) do sinal fototérmico. (b) Esquema da rotação provocada na CL.



Fonte: Dados do próprio autor.

Os valores mostrados na Figura 38(a) são as médias feitas em duplicata adotando dois procedimentos distintos. Primeiramente, com o feixe do laser na região central do cristal, mediu-se o sinal fototérmico na CL, obtendo o valor de 7,3 mV. Em seguida, o eixo da câmara

foi girado em sentido horário até o valor máximo fornecido de 12,5 mV (Figura 38(b)). Subsequentemente, o eixo da câmara foi girado retornando à configuração inicial (incidência normal), medindo novamente o sinal fototérmico de aproximadamente 7,3 mV. Finalmente, foi girado o eixo da câmara verificando-se 13,0 mV. É importante observar que o ponto de incidência do feixe laser permaneceu praticamente o mesmo, de forma que o aumento do sinal pode ser justificado pelo fato do aumento do ângulo de incidência possibilitar um aumento no número de moléculas que interagem com o feixe óptico e que contribuem para o sinal.

Na Figura 39 mostra-se a foto da montagem experimental utilizada no estudo do sinal fototérmico versus a distância da CL em relação ao laser. Os valores dos sinais fototérmicos obtidos são apresentados na Tabela 5

Figura 39 - Foto da montagem experimental utilizada no estudo do sinal fototérmico em função da distância da CL em relação ao laser.



Fonte: Dados do próprio autor.

Tabela 5 - Valores dos sinais fototérmicos em função da distância “d” do laser até a CL.

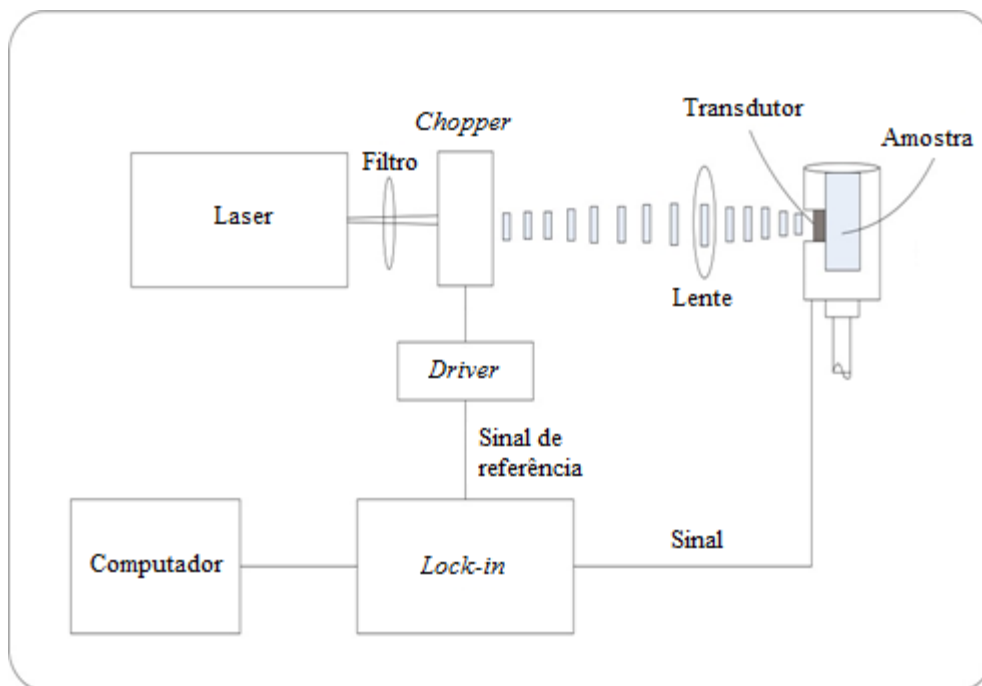
Distância d (cm)	Sinal Fototérmico (mV)
1,0	7,2
2,0	6,8
3,0	6,2
4,0	6,3
5,0	7,6
6,0	8,1
7,0	8,9
8,0	9,1
9,0	9,4
10,0	8,0
11,0	7,8

Fonte: Dados do próprio autor.

As alterações nos valores do sinal obtido pela CL podem ser justificadas pela variação no diâmetro do raio do feixe incidente sobre a janela em função da distância. Essa mudança no diâmetro do feixe do laser com a posição foi visualizada com o uso de um visor infravermelho (Newport-IRV2-1700). Essa variação no diâmetro do laser justifica-se pelas propriedades de propagação de um feixe gaussiano, há uma região no espaço em que o feixe possui um diâmetro mínimo (cintura do feixe), antes desse ponto o feixe é convergente e depois dele passa a ser divergente. Na cintura do feixe considera-se a frente de onda plana, há uma posição em particular chamada de comprimento Rayleigh, ou o intervalo de Rayleigh que a frente de onda possui o menor raio de curvatura, para distâncias maiores que a de Rayleigh (campo distante), a frente de onda é equivalente a uma fonte puntiforme.

Para estabilizar o sinal com relação à distância, posição e inclinação do feixe de incidência, optou-se por utilizar uma lente convergente na saída do laser e usar um sistema de “travamento” da base fixa. No manuseio da CL há necessidade de retirar, limpar e recolocá-la na mesma posição toda vez que houver troca de amostra. Deixar a incidência nas mesmas condições desde o início das medições é fundamental para diferenciar pequenas concentrações na solução. A configuração final da montagem experimental é mostrada na Figura 40.

Figura 40 - Esquema da montagem experimental utilizada neste trabalho.



Fonte: Produzida pelo autor.

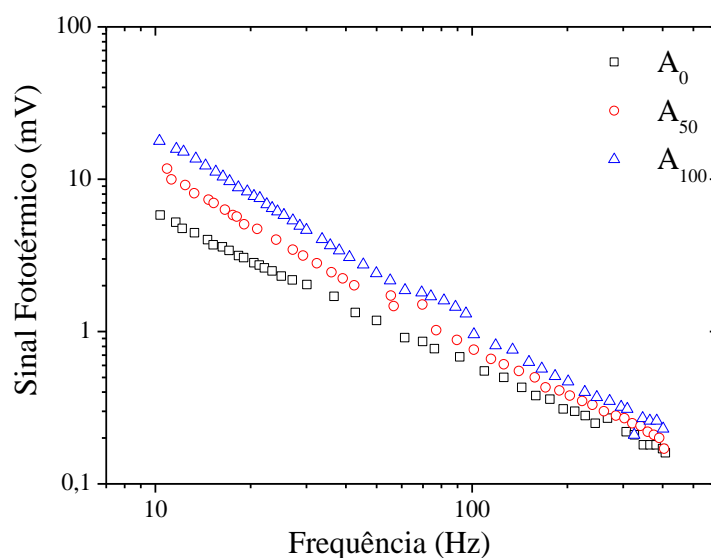
Para analisar a influência da parte interna traseira da câmara sobre o sinal fototérmico, após colocar o líquido na CL, foram feitas várias medições utilizando materiais diferentes, depositados na parte oposta à janela de entrada do feixe do laser. O sinal permaneceu constante independente do material utilizado. Os resultados apontaram que toda a radiação é absorvida pela amostra ao longo do caminho óptico, não incidindo no fundo (parte traseira), evitando que a radiação sofra múltiplas reflexões que poderiam reforçar o sinal fototérmico.

3.1.2.2 Dependência do Sinal com a Potência do Laser, Frequência de Modulação e Temperatura do Líquido

Estabelecidas as condições de fixação da CL, verificou-se a dependência do sinal variando a frequência de modulação, a potência do laser e a temperatura da amostra. Inicialmente, foram preparadas amostras com 100% de água, 50% água em etanol e 100% etanol (PA), denominadas respectivamente de A_0 , A_{50} e A_{100} (A_x , sendo x a porcentagem de água em etanol).

Na Figura 41 mostra-se a variação do sinal fototérmico em função da frequência de modulação do laser.

Figura 41 - Gráfico da dependência do sinal fototérmico com a frequência de modulação do laser para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.

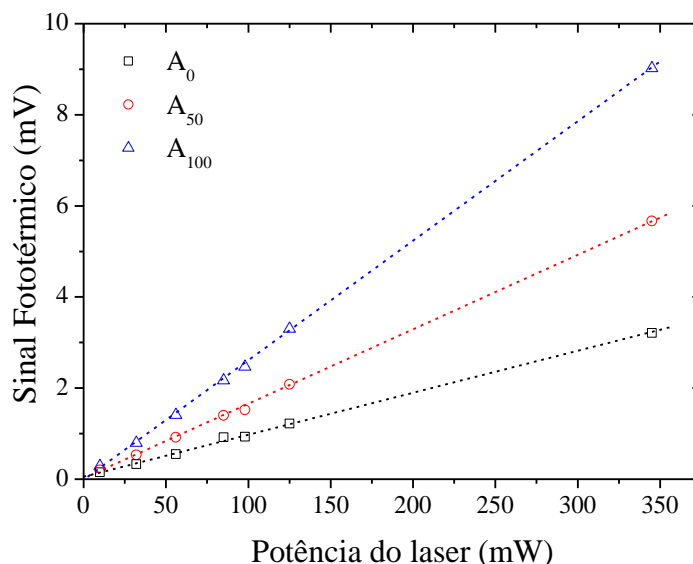


Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 41 percebe-se uma diminuição sistemática dos sinais fototérmicos com o aumento da frequência de modulação. Com a diminuição da frequência, aumenta a diferença entre as amostras A₀ e A₁₀₀, e, portanto, maior é a capacidade do método para discriminar o teor de água nas misturas. No entanto, no procedimento experimental, usando uma frequência muito baixa de modulação, por exemplo, de 12 Hz, não foi possível realizar as medições devido a instabilidade temporal do sinal. Tal estabilidade de funcionamento do sinal fototérmico só foi obtida usando uma frequência mínima de 18 Hz, a qual foi utilizada durante todas as medições apresentadas neste trabalho.

Uma análise do comportamento do sinal fototérmico com a variação na potência do laser foi realizada para as amostras A₀, A₅₀ e A₁₀₀. A mudança na potência do laser foi obtida colocando-se filtros com diferentes densidades ópticas no caminho óptico entre a fonte e a CL. Durante as medições a potência do laser foi monitorada por um medidor de potência (Newport-Power Meter-Model-1918-C). Os resultados são mostrados na Figura 42.

Figura 42 - Dependência do sinal fototérmico com a potência do laser para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.



Fonte: Dados do próprio autor.

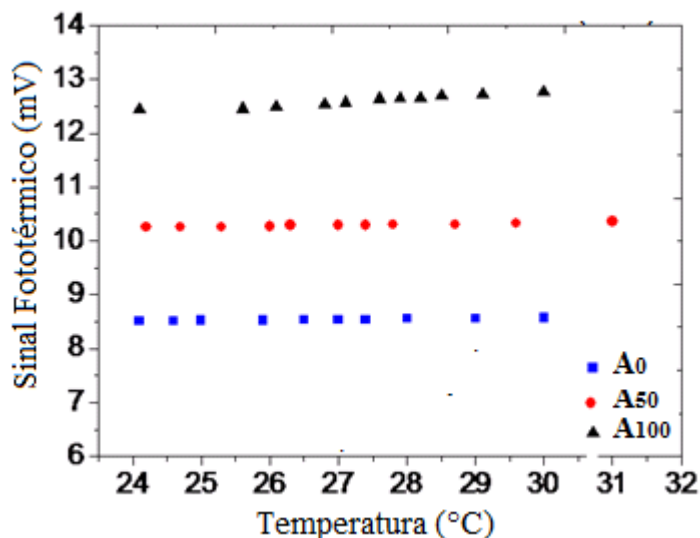
Na Figura 42 se observa que os sinais fototérmicos responderam linearmente com o aumento da potência do laser. Verifica-se que, aumentando-se a potência, aumenta-se também a diferença entre os sinais das diferentes amostras, ou seja, torna-se mais fácil diferenciar estas concentrações. Além disso, quanto maior a separação obtida entre as retas dos sinais fototérmicos para amostras sucessivas, maior o número de amostras intermediárias que poderão ser intercaladas entre elas para a análise. Desta forma, pode-se avaliar o limite inferior de potência do laser necessária para diferenciar as sucessivas amostras desejadas.

O método se mostra eficaz em diferenciar amostras com incrementos de 1% na concentração quando se utiliza uma potência do laser acima de 100 mW. Para 98 mW, por exemplo, a diferença nos sinais de A_0 e A_{50} é de aproximadamente 0,60 mV. Se fossem inseridas 50 amostras entre A_0 e A_{50} , com incrementos de 1%, a diferença entre dois sinais fototérmicos de amostras sucessivas seria de 0,012 mV. Sinais dessa magnitude são difíceis de serem distinguidos nas condições experimentais adotadas neste trabalho.

Para verificar a influência da temperatura nos valores medidos pela CL, foram realizadas medições das amostras A_0 , A_{50} e A_{100} em função da temperatura do líquido. A CL foi colocada em uma estufa ($\cong 30^\circ\text{C}$) enquanto as amostras foram aquecidas ($\cong 40^\circ\text{C}$). Em seguida, o conjunto (CL+ amostra) foi recolocado no aparato instrumental para monitoramento do sinal

fototérmico com a mudança de temperatura até se atingir o equilíbrio térmico. A temperatura no interior do líquido foi monitorada com o auxílio de um termopar (Tenmars-TM-361). Durante todo o período de coleta de dados o laboratório foi mantido com uma temperatura constante de (24 ± 2) °C. Os valores obtidos são apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Variação do sinal fototérmico em função da temperatura (°C) para amostras com 0%, 50% e 100% de água em etanol.



Fontes: Dados do próprio autor.

Na Figura 43 se verifica que os sinais fototérmicos permaneceram praticamente constantes nesta faixa de temperatura. Todas as amostras foram armazenadas e as medições foram realizadas em uma temperatura média de 24°C.

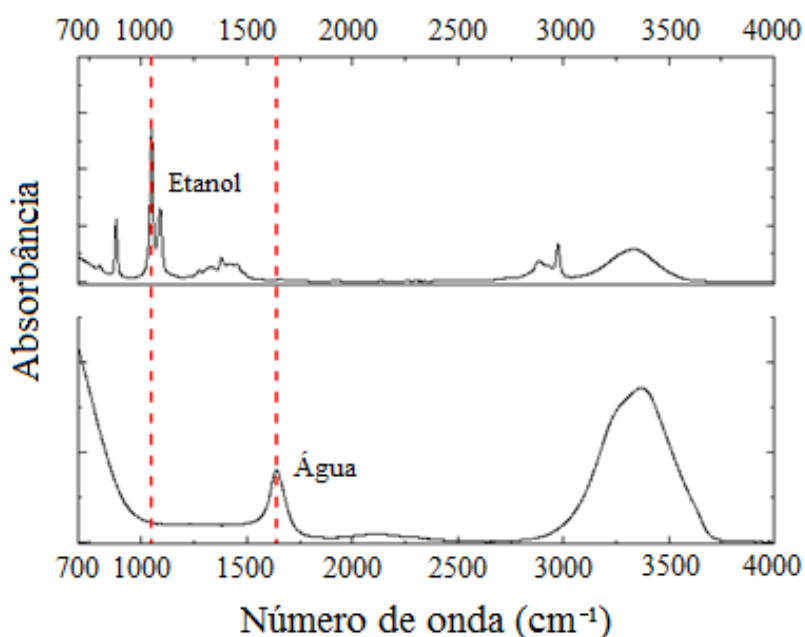
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Misturas etanol/água, com concentrações de água variando de 0 a 100%, com incrementos de 10%, foram preparadas em duplicata, utilizando etanol PA e água de torneira. Um segundo grupo de amostras, com teor de água variando de 0 a 20%, em incrementos de 2%, foi preparado em duplicata. As amostras serão denominadas A_x , sendo que 'x' indica a porcentagem de água no etanol. Essas amostras foram obtidas utilizando-se fração de volume (v/v).

As amostras foram analisadas utilizando um espectrômetro de bancada (PerkinElmer-Spectrum-100). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1cm^{-1} e quatro varreduras. Optou-se, na análise inicial das amostras, pela região do MIR, uma vez que nessa região espectral os grupos funcionais de interesse para este trabalho são facilmente identificados (PAVIA et al., 2008).

Sendo os espectrômetros (FT-IR) aparelhos largamente utilizados na identificação e quantificação de elementos, utilizou-se os espectros das amostras submetidas ao FT-IR para avaliar as misturas preparadas para serem utilizadas na caracterização da CL. Convém salientar a complexidade dos aparelhos FT-IR em relação a CL, uma vez que aqueles possuem sistemas complexos de espelhos, sensores, interferômetro, software, etc. Torna-se portanto compreensível a busca por dispositivos alternativos. Na Figura 44 mostra-se o espectro do etanol e água entre 700 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

Figura 44 - Espectro de absorção IR do etanol e da água.



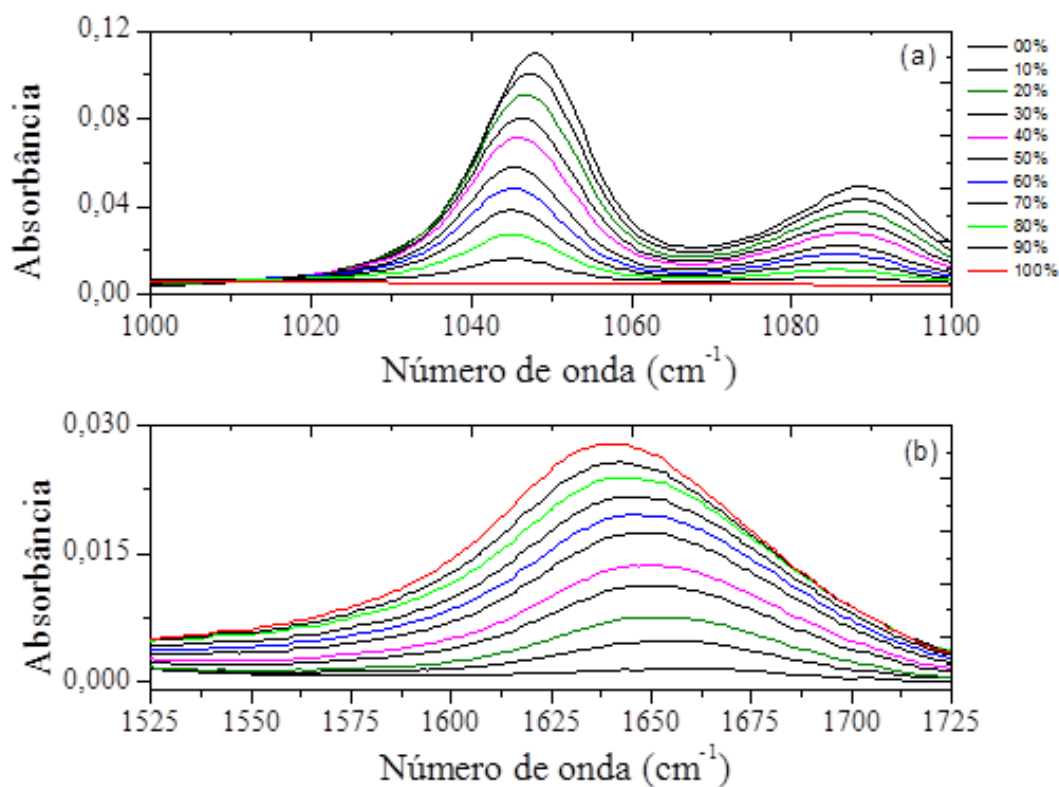
Fonte: Dados do próprio autor.

Entre 840 e 1180 cm^{-1} , verificam-se modos de estiramento dos grupos C-O e C-C-O; entre 1200 e 1500 cm^{-1} vibrações das moléculas CH_2 , CH_3 e C-OH; próximo a 1650 cm^{-1} ocorre apenas a vibração *bending* H-O-H das moléculas de água (CARNEIRO et al., 2008). Em torno de 2900 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} , bandas correspondentes ao estiramentos C-H do etanol e picos de absorção da água são observadas, respectivamente (SILVA et al., 2012). As linhas

tracejadas em vermelho indicam regiões em que ocorrem vibrações apenas do etanol ($\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$) e apenas da água ($\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$). Essas regiões foram utilizadas para se monitorar as concentrações de água/etanol nas misturas.

A partir das informações obtidas em gráficos, analisou-se o comportamento da absorvância para todas as amostras nas regiões em torno de 1050 e 1650 cm^{-1} . Nas Figura 45(a) e 45(b) mostram-se os espectros obtidos para as amostras de alta concentração de água em etanol (0 a 100%).

Figura 45 - Espectro das amostras de 0 a 100% (v/v). (a) Próximo de 1050 cm^{-1} . (b) Próximo de 1650 cm^{-1} .

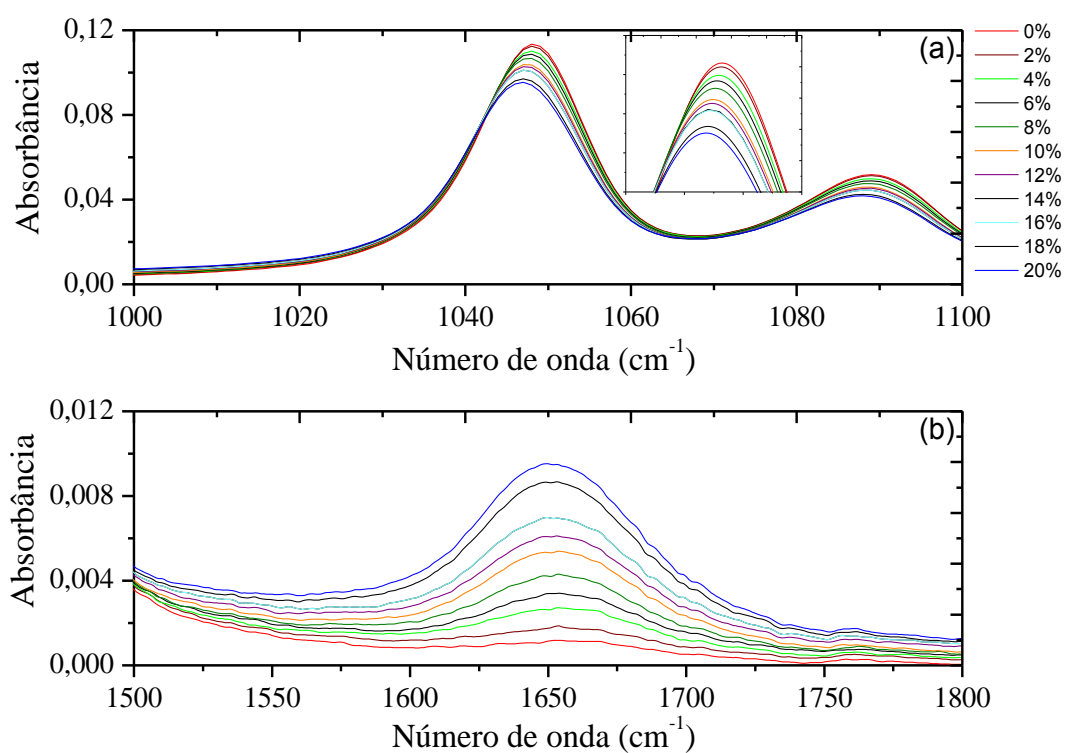


Fonte: Dados do próprio autor.

Nas

Figura 46(a) e 46(b) mostram-se os espectros obtidos pelas amostras de baixa concentração de água em etanol (0 a 20%), nas regiões de 1050 e 1650 cm^{-1} respectivamente.

Figura 46 - Espectro das amostras de 0 a 20%(v/v): em torno de (a) 1050 cm^{-1} e (b) 1650 cm^{-1} .

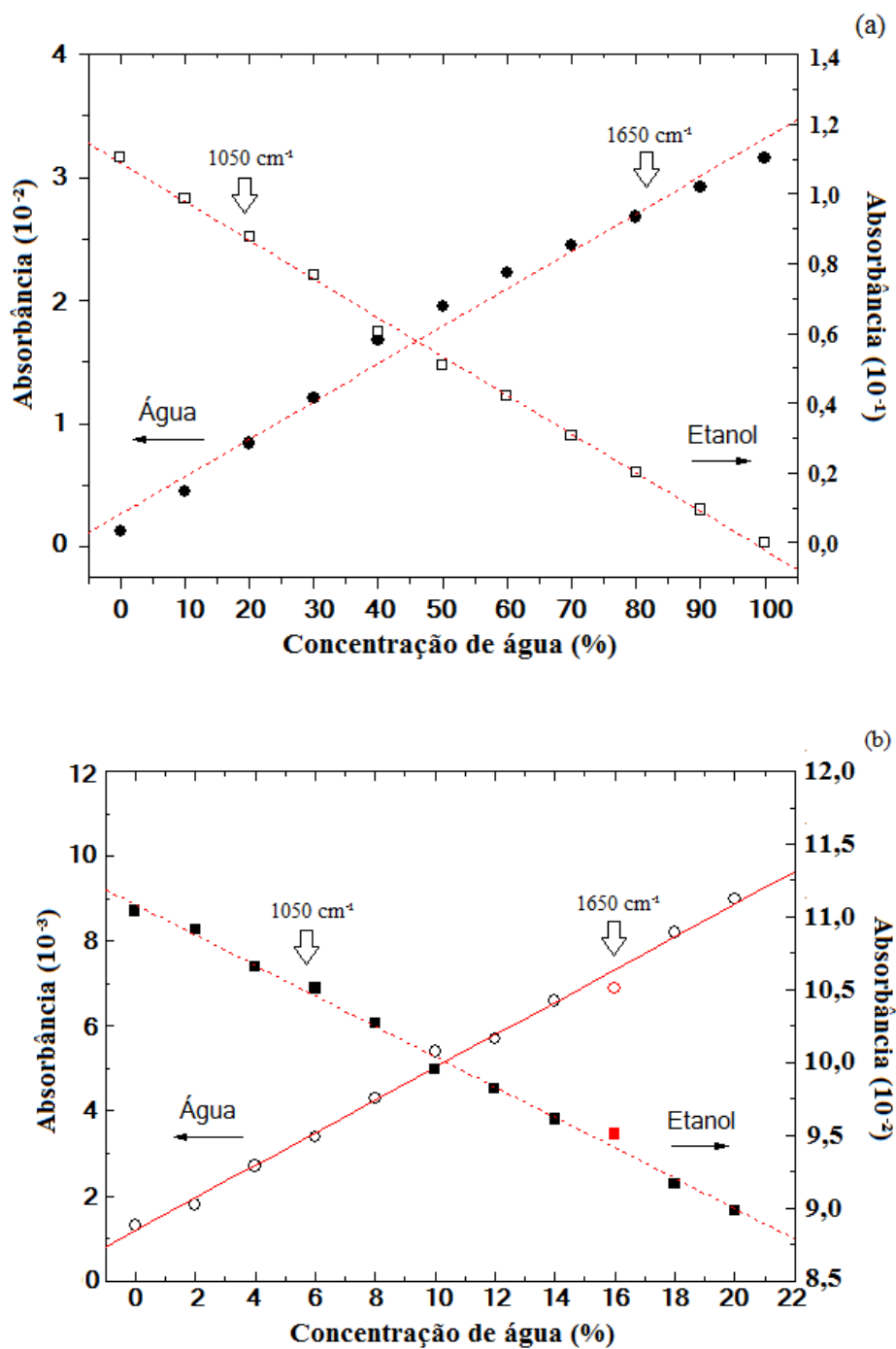


Fonte: Dados do próprio autor.

A partir dos gráficos da Figura 45(a) e

Figura 46(b) construíram-se os gráficos da Figura 47(a) e 47(b) onde são exibidos os valores da absorbância (1050 e 1650 cm^{-1}) em função da concentração de água na mistura.

Figura 47 - Valores máximos da absorvância em torno de 1050 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} em função da concentração para: (a) 0-100% (v/v) e (b) 0-20% (v/v).



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 47 revela-se um comportamento linear na absorvância em função das concentrações. Este fato torna mais simples a investigação das quantidades de cada soluto na solução. Quando isso não ocorre, deve-se recorrer a quimiometria, utilizando métodos estatísticos ou matemáticos para quantificar a análise de água em etanol. Os métodos mais

utilizados são: PCA (do inglês: *Principal Component Analysis*), PCR (do inglês: *Principal Component Regression*), e PLS (do inglês: *Partial Least Squares*).

Neste Capítulo foram apresentados vários procedimentos experimentais para a otimização da CL. Além disso, resultados das análises das amostras das misturas água/etanol realizadas utilizando-se um espectrofotômetro foram comentados. No próximo Capítulo apresentam-se os estudos realizados quando o espectrofotômetro é substituído pela CL na análise e quantificação de água em etanol combustível.

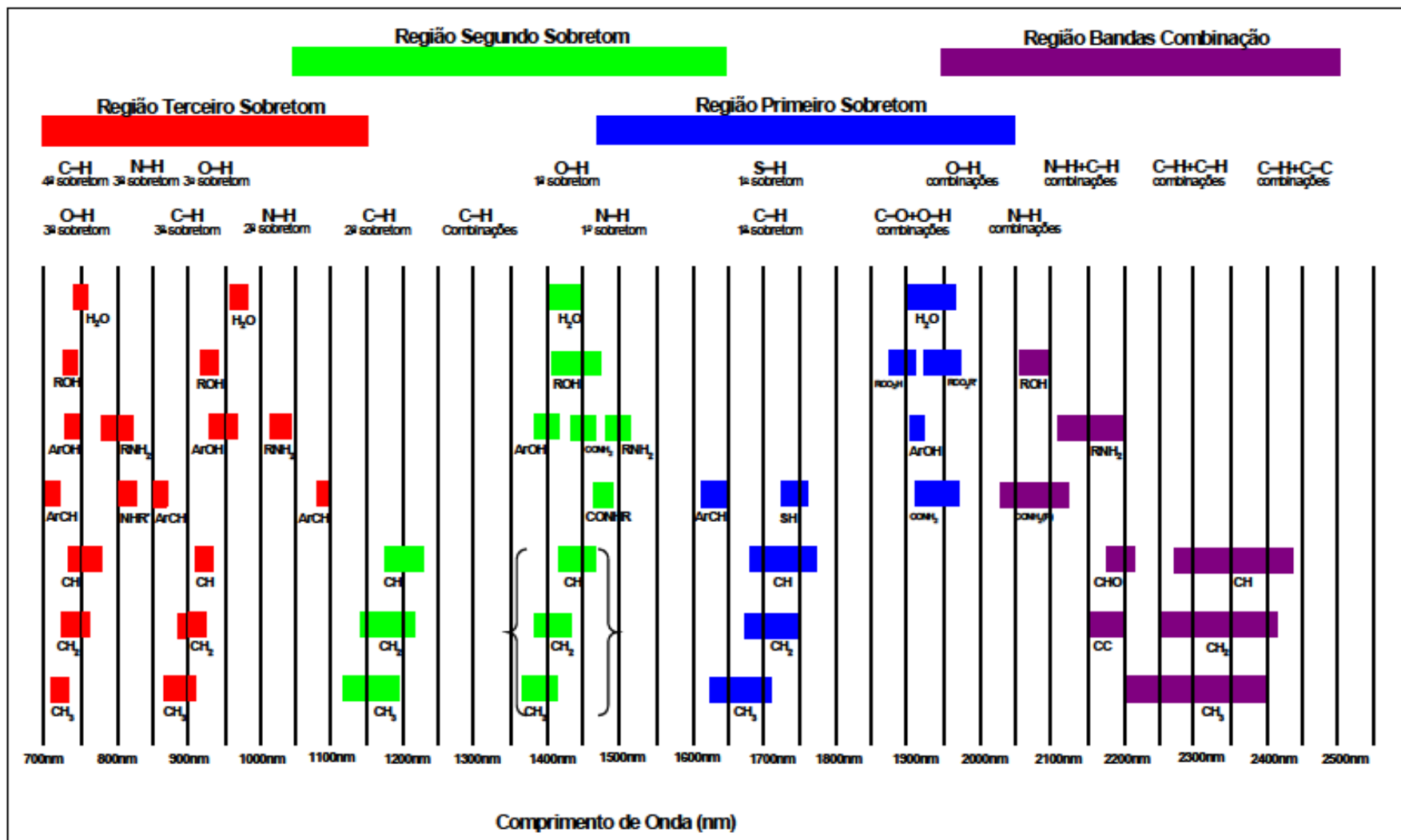
4 QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL POR MEIO DA CÂMARA DE LÍQUIDOS

Este Capítulo tem por objetivo apresentar uma comparação entre os valores da concentração de água em etanol combustível obtidos com a CL e por titulação Karl Fisher (método recomendado pela ANP). Inicialmente, apresentam-se as considerações na montagem do método a ser utilizado pela CL, a manipulação das amostras utilizadas no processo e termina-se comparando e discutindo os resultados.

4.1 ANÁLISES DAS VIBRAÇÕES EM 1450 nm

Na seção 3.2 fez-se um estudo das amostras na região do infravermelho médio para caracterizar e compreender o comportamento do espectro para as várias concentrações de água e etanol. Os estudos foram realizados nas regiões em torno de 1050 e 1650 cm^{-1} , onde ocorrem as vibrações apenas das moléculas de etanol (estiramentos C-O) e da água (deformação angular H-O-H), respectivamente. Na região de 1450 nm, não se tem vibrações exclusivas de apenas um elemento da mistura. Na Figura 48 mostra-se um diagrama com regiões de bandas de combinações vibracionais, e, os 1º, 2º e 3º sobretons de grupos funcionais no infravermelho próximo.

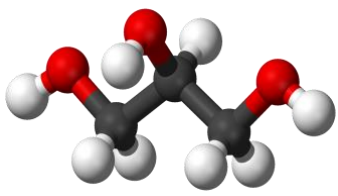
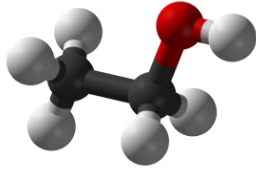
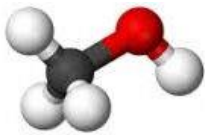
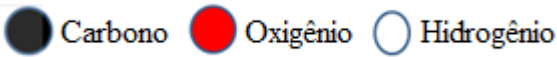
Figura 48 - Diagrama de grupos funcionais e suas regiões de absorção no infravermelho próximo.



Fonte: Chagas, (2006).

Na Figura 48 informa-se que próximo a 1450 nm têm-se vibrações associadas às ligações da água, OH, CH, CH₂, e, um pouco mais distante, CH₃. Para estabelecer o perfil das contribuições de cada uma dessas ligações foram produzidos três lotes de misturas, cada um deles com três amostras. O lote 1 é composto por misturas de água e glicerol, sendo A₁ = água, A₂ = 50% água e A₃ = glicerol. O lote 2 tem misturas de etanol e glicerol, sendo A₁ = etanol, A₂ = 50% etanol e A₃ = glicerol, e, o lote 3 tem misturas de metanol e glicerol, sendo A₁ = metanol, A₂ = 50% metanol e A₃ = glicerol. Na Figura 49 mostram-se as estruturas moleculares desses álcoois.

Figura 49 - Estrutura molecular do glicerol, etanol e metanol.

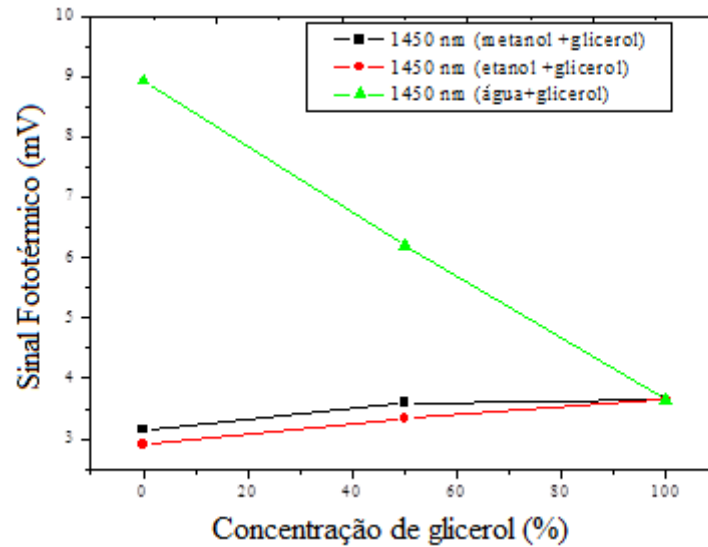
Glicerol	Etanol	Metanol
		
<pre> H H - C - OH H - C - OH H - C - OH H </pre>	<pre> H H H - C - C - OH H H </pre>	<pre> H H - C - O - H H </pre>
sendo:		
		

Fonte: Dados do próprio autor.

Essas três moléculas são formadas por átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio, diferindo apenas pela quantidade dos mesmos. O glicerol tem três ligações OH (hidroxila), duas ligações CH₂ e uma ligação CH. O etanol e o metanol tem uma hidroxila cada, sendo o etanol uma molécula maior que o metanol, por possuir um grupo CH₂ adicional.

Como visto na Figura 48, na região próxima a 1450 nm, além da vibração das moléculas da água ocorrem vibrações das ligações dos grupos álcoois. Portanto, incidindo uma radiação na região próxima a 1450 nm nas misturas acima mencionadas, e, alterando a concentração das mesmas, poder-se-á favorecer ou diminuir as contribuições de algumas ligações. Na Figura 50 apresenta-se o caso das misturas de metanol, etanol, glicerol e água.

Figura 50 - Sinal fototérmico versus concentração de glicerol para várias misturas.



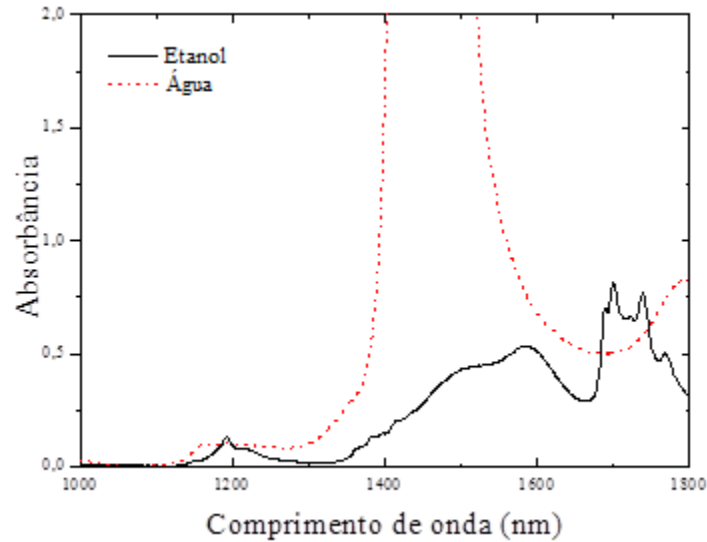
Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 50 mostra-se o sinal fototérmico para uma radiação incidente de 1450 nm, na qual percebe-se que à medida que a concentração de água vai diminuindo, o sinal fototérmico também diminui. Observando o comportamento da mistura água/glicerol em relação a misturas de etanol ou metanol com glicerol, torna-se evidente que as contribuições das vibrações da água são mais significativas do que as contribuições de OH, CH₂, CH₃ e CH, uma vez que a variação na concentração dessas ligações pouco alterou o sinal fototérmico em relação às provocadas pela mudança na concentração de água.

4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ETANOL PA COM ÁGUA

Para analisar a absorção do etanol (PA) e da água, fez-se uma varredura na região próxima a 1450 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-IR (Mod.Cary). Na Figura 51 exibe-se o espectro de absorção da água e etanol, na região do infravermelho próximo (1000 - 1800 nm).

Figura 51 - Espectro de absorção da água e etanol na região do infravermelho próximo.



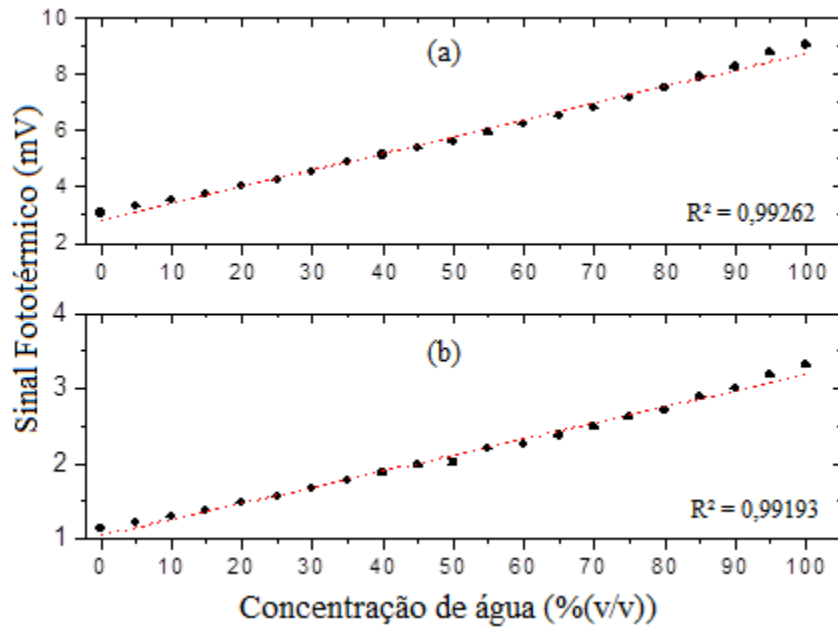
Fonte: Dados do próprio autor.

Os resultados indicam que as amostras de água e etanol absorvem energia na região entre 1350 e 1800 nm, sendo a absorbância de água próximo de 1450 nm (primeiro sobretom do estiramento O–H da água) é muito mais pronunciada do que aquela observada em etanol (SAPPENFIELD, 1929). A absorção do etanol nessa região é atribuída ao segundo sobretom da ligação O-H e ao segundo sobretom C-H em torno de 1397 e 1501 nm (Bokobza, 1998). A absorção do etanol na região entre 1668-1859 nm deve-se ao estiramento da ligação (CH) presente na molécula (CARNEIRO et al., 2008).

Considerando que a máxima contribuição da vibração das moléculas de etanol para o sinal produzido pela câmara é na amostra de etanol puro (branco), pode-se afirmar que, a partir deste valor inicial, a contribuição do etanol vai diminuindo, pois se retira etanol e se introduz água em seu lugar, de forma que o aumento no sinal deve-se exclusivamente as vibrações das moléculas de água.

Misturas etanol/água com concentrações de água variando de 0 a 100%(v/v), com incrementos de 5%, foram preparadas em duplicata utilizando etanol PA e água. Um segundo grupo de amostras com teor de água de 0 a 20%, em incrementos de 1% foi também preparado em duplicata. Essas amostras foram produzidas em fração de volume (v/v). Na Figura 52 mostra-se o sinal fototérmico de acordo com o volume de água nas soluções.

Figura 52 - Sinal fototérmico em função da concentração de água, de 0 a 100%(v/v) usando potências da fonte laser de (a) 345 mW e (b) 135 mW.

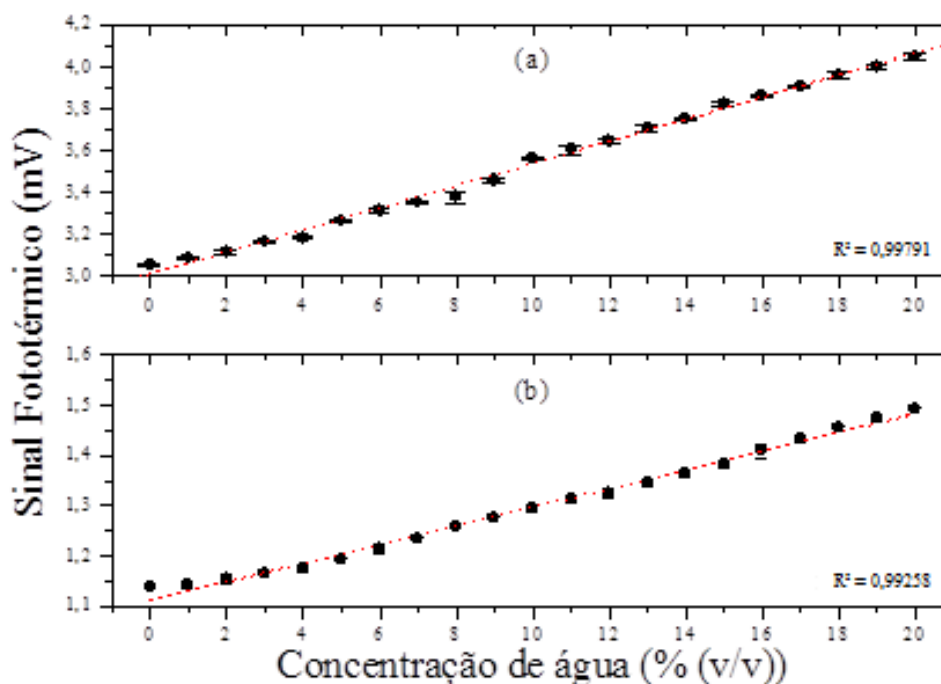


Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 52 verifica-se que, utilizando uma potência do laser de 345 mW, ocorre um aumento linear entre o sinal fototérmico e a concentração de água na solução. Observou-se a mesma tendência quando foi utilizado um laser de potência 60% menor (135 mW) (Figura 52(b)). A sensibilidade do método foi determinada a partir das inclinações das curvas analíticas (INGLEJR, 1974). Os resultados obtidos foram de 0,06 e 0,02 mV/%(v/v) para as medições usando potências do laser de 345 e 135 mW, respectivamente.

Para verificar a capacidade da CL diferenciar concentrações em incrementos de 1%(v/v) o segundo grupo de amostras foi testado. Na Figura 53 mostra-se o sinal fototérmico em função da concentração.

Figura 53 - Sinal fototérmico função da concentração de água variando de 0 a 20%(v/v) obtidos usando potências da fonte laser de (a) 345 mW e (b) 135 mW.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 53 observa-se que o conjunto de dados tem um comportamento quase linear. A partir desses valores calculou-se os limites de detecção utilizando-se o método da regressão aproximada (RA) (MILLER; MILLER, 2005). O limite de detecção representa qual é a menor concentração do analito que pode ser detectado com um nível de confiança pré-determinado. Limites de detecção de 1,3 e 1,6(v/v%) foram obtidos para as amostras representadas nas Figura 53(a) e 53(b), respectivamente.

A sensibilidade do método foi determinada a partir das inclinações das curvas analíticas (INGLEJR, 1974). Os resultados obtidos foram de 0,052 e 0,018 mV/%(v/v) para as medições usando potências do laser de 345 e 135 mW, respectivamente. A análise da sensibilidade indica que a maior sensibilidade foi alcançada no âmbito do regime de excitação de alta potência. A sensibilidade é um parâmetro que fornece a variação da resposta em função da variação da concentração do analito, isto é, indica o quanto o método é sensível a variações nas concentrações. Se o método identificar pequenas variações de concentração do analito pode-se dizer que o método é sensível até esse nível de concentração. Matematicamente, a sensibilidade pode ser expressa pelo coeficiente angular da equação da regressão linear da curva de calibração.

Nas Figura 52(a) e 52(b) são percebidas modificações suaves no regime de linearidade do sinal fototérmico em função da concentração de água, principalmente nas regiões próximas de 0, 10% e 90%(v/v). Esses comportamentos podem ser atribuídos a alterações nos mecanismos de acondicionamento envolvendo as moléculas de água e etanol, conforme explicito abaixo.

Estudos mostram que algumas propriedades físico-químicas da mistura água-etanol não variam linearmente com a concentração de água (PARKE; BIRCH, 1999; ARNAUD; GEORGES, 2001; CORADIN et al., 2010; FUJIWARA et al., 2010). Parke e Birch (1999) atribuíram essa não linearidade às alterações nas interações das moléculas de água e etanol com o aumento da água na concentração. No regime de baixa concentração de água, correntes ou anéis de etanol são formadas, no entanto, com o aumento da concentração de água na mistura, prevê-se a formação de estruturas de gaiola em torno da porção hidrofóbica de etanol, conhecidas como '*icebergs*' (FRANK; EVANS, 1945). Além disso, Zhang et al., (2008) relataram que a constante de força de ligação relacionada com o alongamento OH em misturas de etanol-água depende da concentração de água, corroborando a proposição de diferentes interações nas misturas de água-etanol.

Embora ocorram pequenas mudanças na linearidade em alguns trechos específicos do gráfico, para determinar se há ajuste de todos os pontos a uma reta, foram calculados os valores de R^2 das funções. Verifica-se que no conjunto de todos os lotes das amostras, os valores calculados de R^2 estão muito próximos da unidade, tanto para o conjunto contendo as altas concentrações de água, como para aqueles que contém baixa concentração de água. Os valores de R^2 obtidos para cada gráfico estão registrados nas Figura 52 e Figura 53. Portanto, pode-se fazer uma regressão linear simples para obter a curva de calibração da CL e, a partir dela, estimar o valor da concentração de água de uma determinada amostra.

4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DO ETANOL COMBUSTÍVEL

Amostras de álcool etílico hidratado combustível de quatro distribuidoras brasileiras de combustível foram recolhidas em dois postos distintos de combustível, totalizando-se oito amostras. Estas amostras foram identificadas por A, B, C e D, letras associadas às distribuidoras, e, pelos respectivos índices, 1 e 2, associados aos pontos de vendas. Por exemplo, A₁ e A₂ são biocombustíveis da mesma distribuidora, porém, de postos de combustíveis diferentes. O teor de água de todas as amostras adquiridas nos postos de combustíveis foram analisadas utilizando titulação Karl Fischer (por um laboratório externo com certificação ISO 17025) e um densímetro eletrônico ANTON-PAAR- DMA-4500. Na Tabela 6 mostra-se os valores obtidos em laboratório para a concentração de água nos biocombustíveis adquiridos nos postos de combustível.

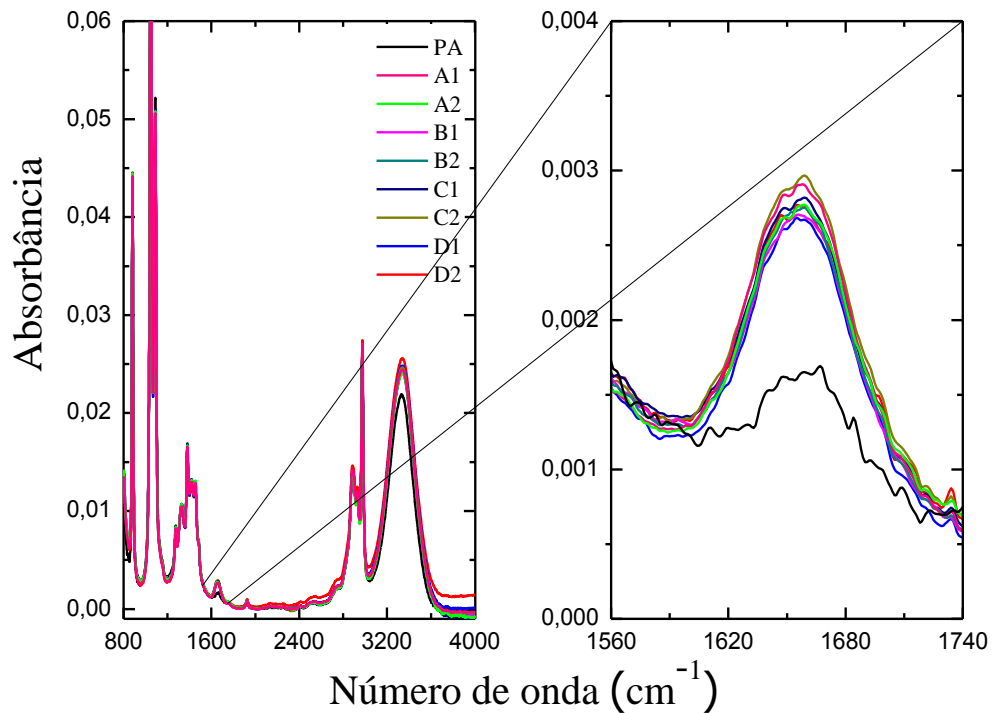
Tabela 6 - Valores obtidos em laboratório de análise para a concentração de água nas amostras dos biocombustíveis adquiridos em postos de combustível. (*) Valores fornecidos pelos laboratórios externos com certificação.

Amostras	DENSÍMETRO				KARL FISHER			
	°INPM*	%(m/m)	°GL	%(v/v)	°INPM	%(m/m)*	°GL	%(v/v)
A1	93,24	6,76	95,58	4,42	92,77	7,23	95,25	4,75
A2	93,17	6,83	95,53	4,47	92,89	7,11	95,33	4,67
B1	93,13	6,87	95,51	4,49	92,89	7,11	95,33	4,67
B2	93,06	6,94	95,46	4,54	92,96	7,04	95,38	4,62
C1	92,99	7,01	95,41	4,59	92,8	7,2	95,27	4,73
C2	92,99	7,01	95,41	4,59	92,79	7,21	95,26	4,74
D1	93,01	6,99	95,42	4,58	92,78	7,22	95,25	4,75
D2	93,24	6,76	95,58	4,42	92,97	7,03	95,4	4,6

Fonte: Dados do próprio autor.

Na Tabela 6 revela-se que todos os combustíveis estão dentro das especificações da ANP (máximo de 7,4%(m/m)). Para se certificar que as amostras adquiridas nos postos de combustíveis não foram contaminadas durante o transporte, distribuição e armazenamento, todos os biocombustíveis foram analisados utilizando um espectrômetro de bancada (Perkin Elmer-Spectrum-100). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1cm^{-1} e quatro varreduras. A análise foi feita na região do infravermelho médio, chamada de região de “impressão digital”, pelo fato de que nessa região espectral alguns grupos funcionais são facilmente identificados (PAVIA et al., 2008). Se houvesse adição de algum contaminante poder-se-ia tentar diagnosticar a sua presença observando o espectro nessa região e comparando como o etanol PA. Na Figura 54 mostra-se o espectro dos biocombustíveis adquiridos nos postos de combustível e do etanol PA.

Figura 54 - Espectro do biocombustível e do etanol PA na região infravermelho próximo.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 54 se verifica que o etanol PA e as amostras de biocombustíveis apresentam características espectrais similares, sugerindo que não há indícios de contaminação por outras substâncias.

Um comportamento diferenciado, e esperado, é mostrado no destaque à direita da Figura 54. É possível notar uma diferença na intensidade da absorção em torno de 1650 cm^{-1} . Nessa região não há contribuições vibracionais das moléculas do etanol, ocorrendo apenas absorção das moléculas de água. A diferença na absorção evidenciada no espectro deve-se as diferentes concentrações de moléculas de água em cada amostra, tendo o etanol PA uma concentração nominal de água de $0,36\%(m/m)$, e, as amostras dos biocombustíveis possuindo em média um valor próximo de $4,5\%(m/m)$.

Por sua vez, onze amostras adicionais foram preparadas em duplicata no laboratório utilizando-se misturas de etanol PA (Dinâmica® pureza de $99,5\%$) e água destilada no intervalo de 0 a $12,5\%(V/V)$, para construção da curva de calibração. Na Tabela 7 apresenta-se os valores obtidos para as amostras preparadas em laboratório.

Tabela 7 - Valores da concentração de água das amostras preparadas em laboratório. (*)Valores fornecidos pelos laboratórios externos com certificação, (**) valores obtidos em fração de concentração das amostras produzidas no laboratório de Óptica e Fotônica-UFMS.

% (V/V)**	DENSÍMETRO				KARL FISHER			
	°INPM*	% (m/m)	°GL	% (v/v)	°INPM	%(m/m)*	°GL	% (v/v)
0	99,64	0,36	99,78	0,22	99,64	0,36	99,74	0,26
1	98,39	1,61	99,01	0,99	98,14	1,86	98,85	1,15
2	97,21	2,79	98,26	1,74	96,86	3,14	98,03	1,97
3	95,98	4,02	97,45	2,55	95,79	4,21	97,33	2,67
4	94,67	5,33	96,57	3,43	94,45	5,55	96,41	3,59
5	93,52	6,48	95,78	4,22	93,27	6,73	95,6	4,4
6	92,3	7,7	94,92	5,08	92,12	7,88	94,8	5,2
7	91,12	8,88	94,08	5,92	90,66	9,34	93,75	6,25
8	89,92	10,08	93,21	6,79	89,8	10,2	93,12	6,88
9	88,76	11,24	92,35	7,65	88,63	11,37	91,5	8,5
10	87,55	12,45	91,44	8,56	87,67	12,33	91,53	8,47

Fonte: Dados do próprio autor.

Os valores que se referem a graduação °GL foram obtidos com o uso de tabelas de conversão de °INPM para °GL. Os valores das concentrações %(m/m) ou %(v/v) foram obtidos por subtração simples (100% - x%) para os valores em massa ou volume. A primeira coluna da Tabela 7 representa %(V/V) volume de concentração obtido utilizando bureta e balão volumétrico. Percebe-se, observando a tabela, que uma interpretação simples pode levar a erros ou conclusões equivocadas. Por exemplo, para a amostra da primeira coluna igual a 10%, poder-se-ia estar se tratando com 10% de água na mistura quando, de fato, se esta com aproximadamente 12,45%(m/m) ou 8,56%(v/v).

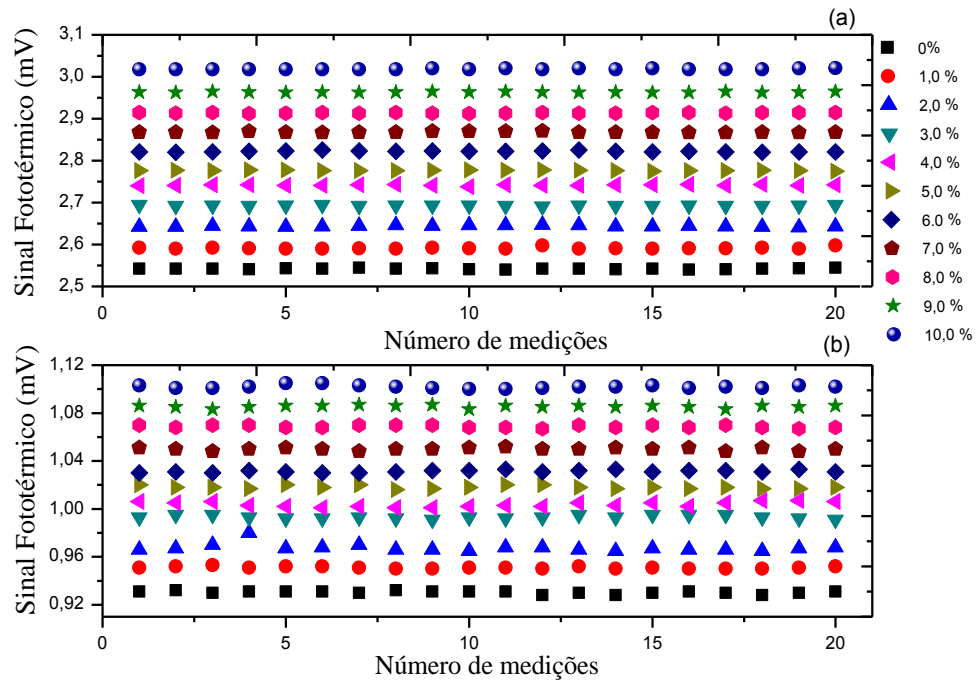
Também é evidente, nas colunas %(m/m) e %(v/v) tanto do densímetro como no Karl Fisher que, na medida em que se aumenta a proporção de água na mistura, os valores da quantidade de água, em %(m/m) e %(v/v), vão se distanciando, sendo sempre o primeiro maior que o segundo. A justificativa desse fato pode estar no ‘empacotamento’ das moléculas da mistura, ou seja, o reagrupamento que ocorre com os átomos altera o seu volume, porém, sem interferir na massa, conforme foi discutido anteriormente.

As diferenças nos valores apresentados na Tabela 7 também foram relatadas por Vieira, Moreira e Barbieri (2007). Naquele trabalho, os resultados obtidos da graduação alcoólica com o alcoômetro de Gay Lussac foi de 77° GL, enquanto que, na titulação com Karl Fisher a média dos resultados foi de 72° GL, confirmando a discrepância entre os métodos. A falta de compreensão destas características no comportamento da mistura água/etanol pode levar a enganos ou conclusões equivocadas nas avaliações destas soluções.

4.4 COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS: CL E KARL FISHER

Para a determinação do teor de água nas amostras de biocombustível construiu-se as curvas de calibração a partir das onze amostras preparadas artificialmente em laboratório. Cada uma das amostras foi acondicionada na CL e, após um pequeno intervalo de tempo (≈ 1 minuto) necessário para o equilíbrio do sistema, fez-se leituras do sinal fototérmico a cada 15 segundos, com o *lock-in* operando com uma constante de tempo de 3s. Na Figura 55 mostra-se as leituras das amostras para um regime de excitação de alta e baixa potência.

Figura 55 - Sinal fototérmico em função do número de leituras para potências do laser de (a) 135 mW e (b) 345 mW.

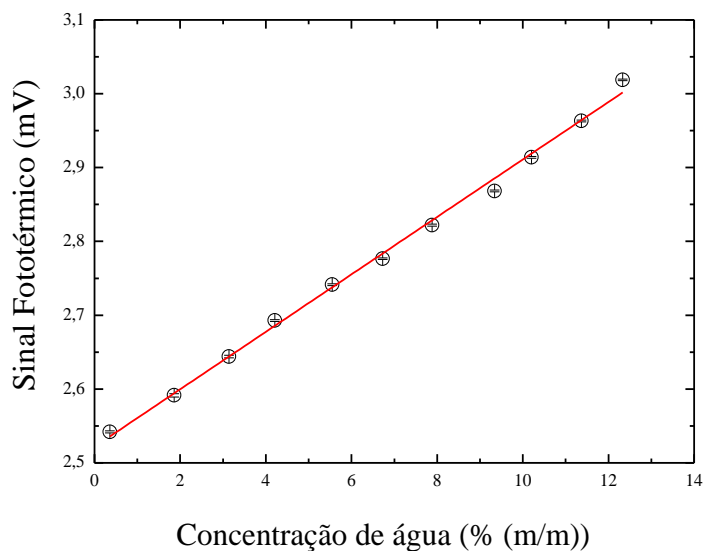


Fonte: Dados do próprio autor.

Com a Figura 55 comprova-se uma boa estabilidade no sinal fototérmico em função do tempo para todas as amostras, inclusive aquelas com baixas concentrações de água. A análise deste gráfico é fundamental para verificar se não ocorrerá duplicidade das leituras. Este fato ficaria evidente se houvessem pontos de intersecções entre as linhas ao longo do tempo.

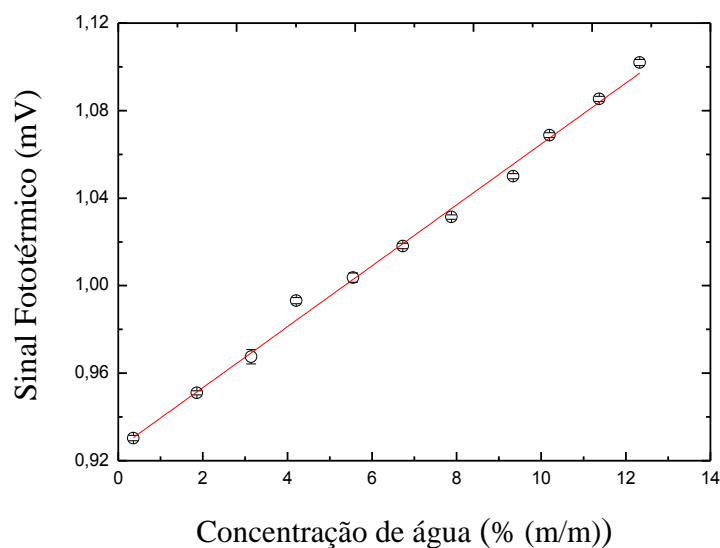
Nas Figura 56 e Figura 57 mostram-se gráficos do sinal fototérmico (eixo vertical) em função do teor de água obtido pelo método Karl Fisher (eixo horizontal), para potências de 345 e 135 mW, respectivamente.

Figura 56 - Curva de calibração do sinal fototérmico em função da concentração de água para uma potência de 345 mW, $R^2 = 0,9950$. As barras de erro são menores que os símbolos.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 57 - Curva de calibração do sinal fototérmico em função da concentração de água para uma potência de 135mW. $R^2 = 0,9956$. As barras de erro são menores que os símbolos.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 56 e na Figura 57 evidencia-se o aumento do sinal fototérmico com o aumento da concentração. Limites de detecção de 0,73 e 0,89 % (m/m) foram obtidos usando o método de regressão aproximado para alta e baixa potências do laser, respectivamente (MILLER; MILLER, 2005).

Além disso, a sensibilidade do método também foi determinada a partir das declividades das curvas analíticas mostradas na Figura 56 e na Figura 57 (INGLEJR, 1974). Os resultados obtidos foram de 0.039 e 0.014 mV/[%(m/m)] para medições realizadas com o laser operando em regimes de alta e baixa potência respectivamente.

Nas legendas das figuras (Figura 56 e Figura 57) são fornecidos os valores de R^2 para as funções, sendo que em todos os casos eles se apresentam próximos à unidade, corroborando para a possibilidade da obtenção de curvas de regressão para quantificar a concentração de água nas amostras de etanol combustível. A partir das curvas mostradas nas figuras (Figura 56 e Figura 57), foram obtidas as equações de regressão linear: $Y(\text{mV}) = 2.52 + 0.039X\%(m/m)$ e $Y(\text{mV}) = 0.92 + 0.014X\%(m/m)$, respectivamente. Bueno e Paixão, (2011), ao tentarem quantificar água em etanol combustível utilizando um eletrodo de cobre, relata-se que teve de se calcular uma curva de regressão para cada distribuidora investigada, uma vez que os valores encontrados com uma única curva não eram satisfatórios. Estudos prévios realizados com todos os combustíveis indicaram não haver necessidade dessa prática, tornando o método desenvolvido pela CL bem abrangente, podendo ser utilizado em situações diversas.

Medições das amostras adquiridas nos postos de gasolina foram realizadas com a CL, sendo que o valor médio de cada medida é representado por Y_0 . Substituindo-se Y_0 na equação de regressão, obtém-se o teor de água dos combustíveis previsto pela técnica, denominado de X_0 . Porém, o valor X_0 acumula uma série de erros provenientes do método experimental e dos cálculos para a sua obtenção. Estimar o erro associado ao valor obtido a partir da curva de regressão é um processo complexo. Neste trabalho adotou-se a Equação (77) para estimar o desvio padrão (S_{x_0}) da medida (MILLER; MILLER, 2005):

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (77)$$

Nesta equação, $S_{y/x}$ estima os erros aleatórios no eixo das ordenadas (y), b é a inclinação da curva, n é o número de pontos da curva de calibração, \bar{y} e \bar{x} representam a média do sinal fototérmico e da concentração de água para as n amostras, respectivamente.

O resultado do teor de água obtido através do método fototérmico, com o respectivo erro estimado, é representado então por $(X_0 \pm t(n-2)S_{x_0})$, onde $t(n-2)$ representa o

coeficiente de Student para um nível de confiança de 95%. Os valores da porcentagem de água das amostras dos distribuidores, obtidos pelo método Karl Fisher e pelo método fototérmico, são mostrados na Tabela 8. Conforme se verifica, todas as amostras testadas atendem a norma brasileira.

Tabela 8 - Comparação entre o método fototérmico e Karl Fisher.

	Karl Fisher	Método Fototérmico	
		345 mW	125mW
Amostras	%(m/m)	%(m/m)	
A1	7,23	(7,2 ± 0,6)	(6,9 ± 0,7)
A2	7,11	(6,8 ± 0,6)	(6,7 ± 0,7)
B1	7,11	(7,1 ± 0,6)	(7,1 ± 0,7)
B2	7,04	(7,2 ± 0,6)	(7,3 ± 0,7)
C1	7,20	(7,3 ± 0,6)	(7,4 ± 0,7)
C2	7,21	(7,3 ± 0,6)	(7,4 ± 0,7)
D1	7,22	(7,4 ± 0,6)	(7,3 ± 0,7)
D2	7,03	(6,9 ± 0,6)	(6,9 ± 0,7)

Fonte: Dados do próprio autor.

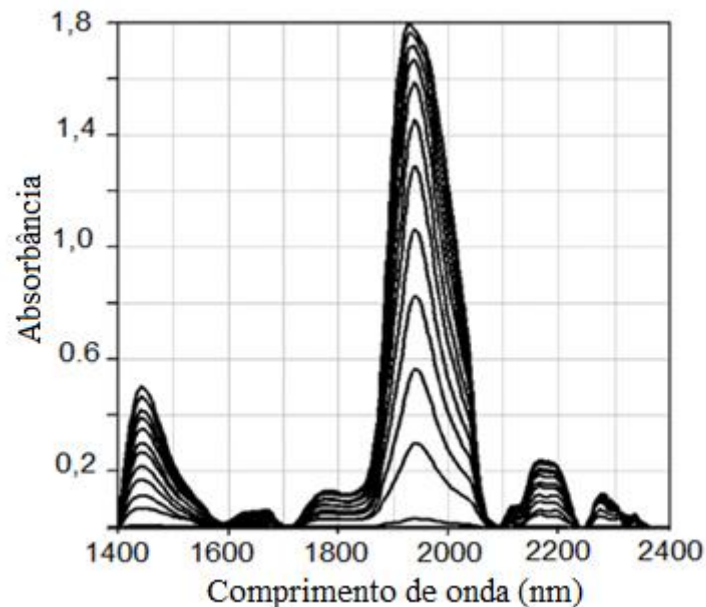
Os resultados obtidos pelo método fototérmico para quantificação de água em etanol combustível apresentaram boa concordância com aqueles determinados pelo método Karl Fisher, tanto para a potência de 345 mW quanto de 125 mW. À medida que a potência da radiação incidente diminui para aproximadamente 37% de seu valor inicial, alguns valores permanecem inalterados, ou então, se apresentam com pequenas variações em relação aos valores originais, indicando uma boa confiabilidade nas medidas mesmo nesse regime de potência. Para as oito amostras obtive um erro médio de aproximadamente 1 e 2% para regimes de alta e baixa potência, respectivamente.

Os resultados apresentados pela CL foram satisfatórios, uma vez que as leituras fornecidas se aproximam, para a maioria das amostras, dos valores obtidos pela titulação por

Karl Fisher. A Equação (77) indica que pode-se diminuir o erro colocando um número maior de amostras na curva de calibração, aumentando-se a sensibilidade das medidas (coeficiente angular b) e diminuindo-se a dispersão $S_{y/x}$.

Muitos pesquisadores que trabalham na detecção da água na região NIR preferem trabalhar na região próxima a 1940 nm, uma vez que a absorbância da água chega a ser quatro vezes maior que em 1450 nm. Na Figura 58 mostra-se o espectro da água entre 1400 e 2400 nm.

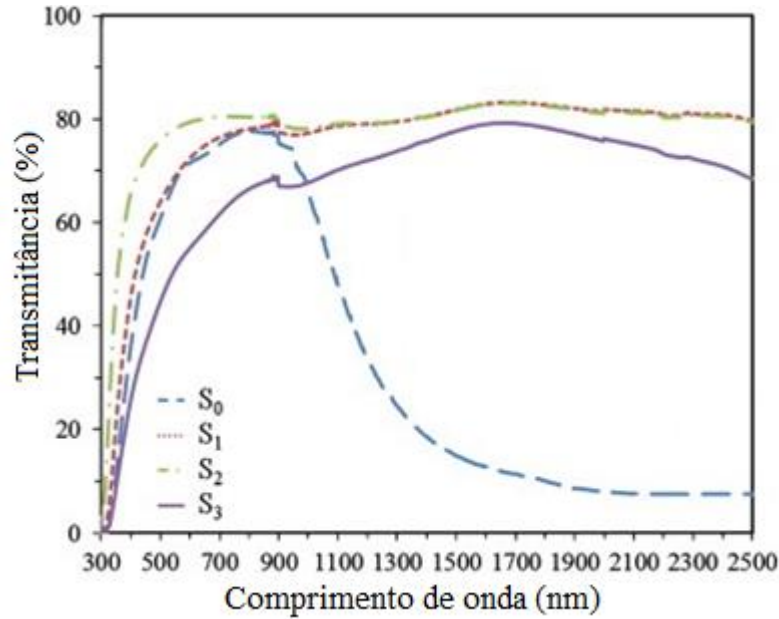
Figura 58 - Espectro de várias concentrações de água em etanol para concentração variando de 0 a $0,1 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$ em incrementos de $0,008 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$.



Fonte: Adaptado de Brown, Keates e Brown, (2011).

Observando a Figura 58 pode-se imaginar que, se a CL fosse submetida a esta região do espectro, seu desempenho também aumentaria nas mesmas proporções. Porém o filme de ITO, que tem boa transparência na região do visível, torna-se vertiginosamente translúcido/opaco quando entra no infravermelho. Na Figura 59 mostra-se a transmitância do ITO (S_0) entre 300 a 2500 nm.

Figura 59- Espectros de transmitância de VIS-NIR em filmes finos com diferentes teores de ITO e ITMO.



Fonte: Mohammadi, Abdizadeh e Golobostanfard, (2013).

Na Figura 59 mostra-se S₀ (ITO), e, S₁, S₂ e S₃, que são filmes (ITMO) In₂O₃-SnO₂-MoO₃ com diferentes dopagens de Mo (0, 0,25, 0,5, 1,0 e 3 respectivamente) (MOHAMMADI; ABDIZADEH; GOLOBOSTANFARD, 2013). Por um lado, vê-se a diminuição sistemática na transmitância do ITO à medida que o comprimento de onda se afasta do visível e se aproxima do infravermelho, por outro, que as películas dopadas com ITMO aumentam a janela de transmitância para estes filmes e abrem novas perspectivas para a CL.

Observando a Figura 58 e a Figura 59 acredita-se que, mantendo-se as mesmas condições experimentais, apenas substituindo o filme de ITO por ITMO na CL, o sinal fotérmico para os valores de água em etanol ficarão ainda mais próximos dos valores de referência propostos pela ANP.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho de tese pesquisou-se a aplicação de uma técnica fototérmica para quantificar água em etanol. A proposta inicial da montagem de uma câmara fototérmica utilizando transdutor transparente para análise de líquidos iniciou-se em 2011 com o prof. Dr. Mauro Henrique de Paula. A partir daquele período iniciou-se um estudo para caracterização e a montagem da câmara, e o desenvolvimento de uma metodologia específica para utilizá-la na identificação, quantificação e monitoramento de água em etanol hidratado combustível.

5.1 CONCLUSÕES NA CARACTERIZAÇÃO DA CL

Durante a caracterização da CL investigou-se a instabilidade no sinal fototérmico, verificou-se a dependência do sinal em relação à posição de incidência do feixe da radiação, à potência e à frequência da fonte de excitação, bem como, a influência da temperatura do meio. Abaixo apresentam-se as conclusões da pesquisa realizada:

- a) À temperatura ambiente de 25°C, ou dentro do intervalo de 23 a 32°C, não se altera o sinal fototérmico da CL;
- b) A alteração no sinal fototérmico com a distância entre o laser e a CL, que oscilava aumentando e diminuindo sucessivamente a medida que se afastava a CL do laser, eram decorrentes da mudança do raio de feixe do laser, sendo que o problema foi resolvido com o auxílio de uma lente convergente;
- c) Percebeu-se que a mínima alteração na posição de incidência do feixe sobre a janela do cristal utilizado como transdutor provocava mudanças no sinal. Para garantir o mesmo ponto de incidência após a troca das amostras, um sistema de ‘travamento’ sobre trilhos foi necessário;
- d) A frequência da radiação incidente é inversamente proporcional ao sinal fototérmico. Embora em baixas frequências ocorra um bom ganho no sinal fototérmico, acontece também uma grande instabilidade do sinal. A CL apresentou melhor desempenho operando em 18Hz; esta frequência deve ser monitorada pelo operador, uma vez que

uma pequena variação na mesma provoca erros sistemáticos impossibilitando diferenciar pequenas variações de concentrações;

- e) A potência da fonte de excitação da CL, objetivando-se diferenciar pequenas concentrações de água em etanol, deve ser superior a 100mW.

5.2 CONCLUSÕES DO USO DA CL PARA QUANTIFICAÇÃO E MONITORAMENTO DE ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL

A porcentagem de água em biocombustíveis de oito pontos de vendas distintos foram quantificados pelo método Karl Fisher e pela CL, e as conclusões são:

- a) O sinal fototérmico apresenta uma dependência linear com a concentração de água, propiciando utilizar uma curva de regressão para quantificar a concentração de água no etanol;
- b) As menores concentrações que a CL pode detectar com certa margem de segurança são de 0,75 e 0,90%(m/m), para potências do laser de 345 e 135 mW, respectivamente;
- c) A CL apresentou uma boa aproximação na quantificação de água em etanol em comparação com o método Karl Fisher, com erros médios de aproximadamente 1 e 2% , para alta e baixa potências da fonte, respectivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o método proposto é uma alternativa promissora na quantificação de água em amostras de etanol combustível hidratado. Além disso, existe a possibilidade de construir instrumentos portáteis e de baixo custo, podendo-se trabalhar *in situ* e *on-line* para o monitoramento do transporte, armazenamento e distribuição do combustível.

5.3 PERSPECTIVAS FUTURAS

Perspectivas para trabalhos futuros podem ser enunciadas:

- a) Substituir a camada de ITO por uma camada de ITMO, a qual poderá aumentar a eficiência da CL, possibilitando estudos na região de 1940 nm, onde absorção da água é maior;
- b) Pelo fato da CL possuir um transdutor antes do líquido existe a possibilidade de investigar amostras opacas;
- c) Desenvolver um sistema miniaturizado para que possa constituir um sistema portátil de monitoramento;
- d) Nos estudos realizados neste trabalho com outros álcoois, evidenciou-se a potencialidade de utilizar a CL para investigações de amostras líquidas, mudando-se a frequência de excitação da fonte;
- e) Pesquisar processos alternativos na colagem dos elementos da CL, que não sofram corrosões de alguns líquidos.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMS, S. C.; BEBNSTEIN, J. L. Ferroelectric lithium tantalate - 1. Single crystal x-ray diffraction study at 24°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 28, p. 1685-1692, 1967.
- ABRAHAMS, S. C.; MARSH, P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. **Acta Crystallographica Section B**, Malden, v. 42, n. 1, p. 61-68, 1986.
- ALMOND, D.; PATEL, P. **Photothermal science and techniques**. London: Chapman & Hall, 1996. 241 p.
- ARNAUD, N.; GEORGES, J. Investigation of the thermal lens effect in water-ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhancement factor and the Soret effect. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 57, n. 6, p. 1295-1301, 2001.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 197, n. 3, p. 255-258, 1992.
- BALLATO, A. Piezoelectricity: old effect, new thrusts. **Transaction on IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency Control**, New York, v. 42, n. 5, p. 916-926, 1995.
Disponível em: < <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=464826>>.
Acesso em: 20 dez. 2013.
- BARBOSA, D. A. B. **Síntese e caracterização vibracional de perovskitas complexas com estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$** . 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.
- BARNABÉ, H. S. **Efeito miragem resolvido no tempo: teoria e experimentos**. 2012. 94 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- BATISTA, J. A. **Microscopia térmica de reflexão aplicada à caracterização de dispositivos microeletrônicos**. 1996. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1996.
- BEAUCHAINE, J.; BRIGGS, J. Measurement of water in ethanol using encoded photometric NIR spectroscopy. **Spectroscopy**, Hoodlans Hills, v. 22, p. 40-44, 2007.
- BERTOLOTTI, M. et al. On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, p. 1576-1583, 1993.
- BOCCARA, A. C.; FOURNIER, D.; BADOZ, J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". **Applied Physics Letters**, College Park, v. 36, p. 130-132, 1980.
- BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 6, p. 3-17, 1998.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 7, DE 9.2.2011**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 fev. 2011. Retificada pelo Diário

Oficial da União, Brasília, DF, 14 abr. 2011. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml>. Acesso em: 05 jan.2014.

BRASIL. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro: BNDS, 2008. 316 p.

BROWN, R. J. C.; KEATES, A. C.; BROWN, A. S. Optimised determinations of water in ethanol by encoded photometric near-infrared spectroscopy: a special case of sequential standard addition calibration. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 690, n. 1, p. 47-52, 2011.

BUENO, L.; PAIXAO, T. R. L. C. A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water. **Talanta**, Amsterdam, v. 87, p. 210-215, 2011.

CABRAL, A.J.F. **Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

CARNEIRO, H. S. P. et al. Determination of ethanol fuel adulteration by methanol using partial least-squares models based on fourier transform techniques. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 4, p. 2767-2770, 2008.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. Oxford: Clarendon Press, 1959. 517 p.

CARVALHO, A. A. **Dosimetria fotoacústica e piroelétrica de radiação X na faixa de diagnóstico**. 1987. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1987.

CASSON, J. L. et al. Electro-optic coefficients of lithium tantalate at near-infrared wavelengths. **Journal of the Optical Society of America B**, Washington, v. 21, n. 11, p. 1948-1952, 2004.

CHAGAS, P. I. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina**. 2006. 132 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CHIRTOC, M.; MIHILESCU, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. **Physical Review B**, College Park, v. 40, n. 14, p. 9606-9617, 1989.

CHO, S. et al. Determination of water content in ethanol by miniaturized near-infrared (NIR) system. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, , v. 26, n. 1, p. 115-118, 2005.

CORADIN, F. K. et al. Etched fiber bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v.9, p.131-143, 2010.

COUFAL, H. Photothermal spectroscopy of weakly absorbing samples using a thermal wave phase shifter. **Applied Physics Letters**, New York, v. 45, p. 516-518, 1984.

CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. History of ferroelectrics: high-technology ceramics-past, present, and future. **The American Ceramic Society**, Westerville, v.11, p. 289-291, 1987.

DA SILVA, H. E. B.; PASQUINI, C. Dual-beam near-infrared Hadamard spectrophotometer. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 55, n. 6, p. 715-721, 2001.

DADARLAT, D.; FRANDAS, A. Inverse photopyroelectric detection of phase transitions. **Applied Physics A**, College Park, v. 57, n. 3, p. 235-238, 1993.

DE PAULA, A. H. et al. An opened photothermal cell for in vivo measurements. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 61, p. 2617-2620, 1987.

DE PAULA, M. H. et al. The photothermal transparent transducer method applied to the spectroscopy of liquids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 136, n. 2, p. 287-289, 2009.

DEMKO, M. T.; HOSTLER, S. R.; ABRAMSON, A. R. The numerical mirage method for photothermal characterization of materials. **Review of Scientific Instruments**, College Park, v. 79, p. 044902(1-7), 2008.

DEMTRÖDER, W. **Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation**. New York: Springer, 2003. 924 p.

DUFOUR, E. Principles of Infrared Spectroscopy. In: SUN, D. (Ed.). **Infrared spectroscopy for food quality analysis and control**. 9. ed. San Diego: Elsevier, 2009. cap. 1, p.1-27.

ESTEVAM, G. P. **Preparo, caracterização e aplicação do compósito PTCa (Titanato de chumbo modificado com cálcio)/PEEK (Poliéter éter cetona) como sensor de radiação**. 2008, 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

FABIAN, M. et al. Fibre-optic evanescent-wave field fluid concentration sensor. In: PROCEEDINGS OF THE IEEE INTERNATIONAL MUTI-CONFERENCE ON SYSTEM, SIGNALS AND DEVICES, 6, 2009, Djerba. **Proceeing of the...** Djerba: IEEE, 2009. p. 1-6. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=4956701>>. Acesso em: 12 dez. 2013.

FALCÃO, E. A. et al. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, p. 337-340, 2009.

FIGUEIREDO, M. K. K. et al. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. **Fuel**, Houston, v. 91, n. 1, p. 209-212, 2012.

- FRANK, H. S.; EVANS, M. W. Free volume and entropy in condensed systems III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molar entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. **Journal Chemical Physics**, St Louis, v. 13, p. 507-532, 1945.
- FUJIWARA, E. et al. Real time optical fibre sensor for hydro-alcoholic solutions. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 21, p. 1-5, 2010.
- GANGULY, P.; RAO, C. N. R. Photoacoustic spectroscopy of solids and surfaces. **Chemical Science**, Cambridge, v. 90, p. 153-214, 1981.
- GEORGES, J. A single and simple mathematical expression of the signal for cw-laser thermal lens spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v. 41, n. 12, p. 2015-2023, 1994.
- GOETTEMOELLER, J.; GOETTEMOELLER, A. **Sustainable ethanol: biofuels, biorefineries, cellulosic biomass, flex-fuel vehicles, and sustainable farming for energy independence**. Maryville: Missouri: Prairie Oak Publishing, 2007.
- GRANQVIST, C. G.; HULTÅKER, A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 411, n. 1, p. 1-5, 2002.
- GUCHARDI, G. **Espectroscopia no infravermelho próximo com o uso de filtro Óptico-Acústico sintonizável: instrumentação e aplicações**. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- HADNI, A. Applications of the pyroelectric effect. **Journal of Applied Physics E: Scientific Instrument**, College Park, v. 14, p. 1233-1240, 1981.
- HATA, T. et al. Evaluation of optical absorption coefficient of Si by photothermal spectroscopy using transparent pyroelectric transducer. **Japanese Journal Applied Physics**, Yushima, v. 34, p. 2911—2916, 1995.
- HATA, T.; SATO, Y.; KUREBAYASHI, M. Photoacoustic spectroscopy of CdS by transducer method. **Japanese Journal Applied Physics**, Yushima, v. 22, p. suppl., p. 205-207, 1983.
- HORITA, S. et al. Analysis of pyroelectric signal in photoacoustic spectroscopy using a transparent transducer. **Japanese Journal Applied Physics**, Yushima, v. 32, p. 3561-2566, 1993.
- HORITA, S.; SAIKAWA, T.; HATA, T. Influence of piezoelectric and pyroelectric effects on signal of PAS using a transparent transducer. **Japanese Journal Applied Physics**, Yushima, v. 31 p.152-154, 1992.
- IEEE Standard on Piezoelectricity. **ANSI/IEEE Std 176-1987**, p. 0_1, 1988. Disponível em: < <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=26560>>. Acesso em: 12 dez. 2013.
- INGLEJR, J. D. Sensitivity and limit of detection in quantitative spectrometric methods. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 51, p. 100-105, 1974.

JACKSON, W.; AMER, N. M. Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 51, n. 6, p. 3343-3353, 1980.

JACKSON, W. B. et al. Photothermal deflection spectroscopy and detection. **Applied Optics**, Washington, v. 20, n. 8, p. 1333-1344, 1981.

KIM, T. H.; KIM, T. H. Overview of technical barriers and implementation of cellulosic ethanol in the U.S. **Energy**, Rodebosh, (no prelo). Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S036054421300683X/1-s2.0-S036054421300683X-main.pdf?_tid=cbbbcd50-94a9-11e3-a878-00000aacb35e&acdnat=1392294454_61512a8b171137b5e42f3b14f4fc2d66>. Acesso em: 12 jan. 2014.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. New York: Wiley; 1996. 673 p.

LA ROVERE, E. L.; PEREIRA, A. S.; SIMÕES, A. F. Biofuels and sustainable energy development in Brazil. **World Development**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 1026-1036, 2011.

LANG, S. B.; DAS-GUPTA, D. K. Chapter 1 - Pyroelectricity: Fundamentals and applications. In: HARI SINGH, N. et al (Ed.). **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices**. Burlington: Academic Press, 2001. p.1-55.

LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. **MRS Bulletin**, New York, v. 25, n. 08, p. 22-27, 2000.

LIU, S. T.; LONG, D. Pyroelectric detectors and materials. **Proceedings of the IEEE**, New York, v. 66, p. 14-26, 1978.

MANDELIS, A. Perspective: photopyroelectric effects and pyroelectric measurements: invited review article: photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase transitions. **Review Scientific Instruments**, College Park, v. 82, p. 120991, 2011.

MANDELIS, A.; ZVER, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 57, p. 4421-4430, 1985.

MARTÍN-BIOSCA, Y.; GARCÍA-ALVAREZ-COQUE, M. C.; RAMIS-RAMOS, G. Determination of inorganic species by thermal lens spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 342-351, 1997.

MATSUBARA, K.; KAWATA, S.; MINAMI, S. A compact surface plasmon resonance sensor for measurement of water in process. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 42, p. 1375-1379, 1988.

MENDES, L. S. et al. Determination of ethanol in fuel and beverages by Fourier Transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. **Analysis Chimica Acta**, Amsterdam, v. 493, p. 219-231, 2003.

MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R=La,Ba)**. 2011. 185 f. Tese (Doutorado em Ciências e

Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, 2011.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Harlow: Prentice Hall, 2005. 271 p.

MOHAMMADI, S.; ABDIZADEH, H.; GOLOBOSTANFARD, M. R. Opto-electronic properties of molybdenum doped indium tin oxide nanostructured thin films prepared via sol-gel spin coating. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 6953-6961, 2013.

MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. **Physical Review**, College Park, v. 34, n. 1, p. 57-64, 1929.

NASCIMENTO, E. C. L. **Um fotômetro microcontrolado LED-NIR, portátil e de baixo custo para análise screening de gasolinas tipo C**. 2008. 110 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

OGURA, M. et al. Measurements of liquid using reflected type SH-SAW sensor. **Proceedings Symposium Ultrason Electronics**, Piscatawai, v. 30, p. 269-270, 2009. Disponível em: <<http://www.use-jp.org/USE2010/proceedings/USE09/pdf/2P3-3.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

OMIDO, C. R. et al. Quantification of water in ethanol using a photothermal transparent transducer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 178, p. 581-585, 2013.

PARKE, S. A.; BIRCH, G. G. Solution properties of ethanol in water. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 67, n. 3, p. 241-246, 1999.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, p. 198-219, 2003.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks Cole, 2008. 752 p.

PEREIRA, J. R. **Deteção fotopirelétrica em meios líquidos e pastosos**. 1999. 153 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PERRON, P. The great crash, the oil price shock and the unit root hypothesis. **Econometric Research Program**. n° 338, Princeton University, 1988. Disponível em: <http://www.est.uc3m.es/masters/Series_Temporales_Avanzadas/Papers/Articulo%20P%20Perron%201989.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2014.

POSSETTI, G. R. C. et al. Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry. **Measurement Science & Technology**, Bristol, v. 20, n. 3, 2009. Disponível em: <http://pessoal.utfpr.edu.br/fabris/laser/arquivos/artigos/abstracts/MST_2009_fuel.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2014.

- QU, R. et al. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Houston, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.
- RAIKAR, U. S. et al. Etched fiber bragg grating as ethanol solution concentration sensor. **Journal Optoelectronics and Advanced Materials**, Bucharest, v. 1, p. 149-151, 2007.
- RAMÍREZ TRIANA, C. A. Energetics of Brazilian ethanol: comparison between assessment approaches. **Energy Policy**, London, v. 39, n. 8, p. 4605-4613, 2011.
- ROHLING, J. H. et al. Thermal lens scanning of the glass transition in polymers. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 89, p. 2220-2226, 2001.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 47, p. 64-69, 1976.
- SAKAMOTO, W. K.; SHIBATTA-KAGESAWA, S. T.; MELO, W. L. B. Voltage responsivity of pyroelectric sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 28-33, 1999.
- SALAZAR, A.; SÁNCHEZLAVEGA, A.; FERNÁNDEZ, J. Theory of thermal diffusivity determination by the “mirage” technique in solids. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 65, p. 4150-4156, 1989.
- SAPPENFIELD, W. J. The Absorption spectra of certain organic liquids in the near infra-red. **Physical Review**, College Park, v. 33, p. 37-47, 1929.
- SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 165, p. 385-396, 1992.
- SIEGMAN, A. E. **An introduction to lasers and masers**. New York: McGraw-Hill, 1971. 520 p.
- SILVA, A. C. et al. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. **Talanta**, Amsterdam, v. 93, p. 129-134, 2012.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- SOLOMON, B. D.; KRISHNA, K. The coming sustainable energy transition: History, strategies, and outlook. **Energy Policy**, London, v. 39, n. 11, p. 7422-7431, 2011.
- SOUZA, E. A. **Medidas de fluxo de nêutron térmicos utilizando cerâmica piezoelétrica do tipo PZT com conversores de Boro**. 1995. 43 f (Dissertação de Mestrado). - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1995.

SRIVASTAVA, S. K.; VERMA, R.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol. **Sensors and Actuators B-Chemical**, Amsterdam, v. 153, n. 1, p. 194-198, 2011.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004. 224 p.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, n. 5, p. 2452-2456, 2011.

VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in rochelle salt. **Physical Review**, College Park, v. 17, p. 475-481, 1921.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports**, Amsterdam, v. 161, n. 2, p. 43-101, 1988.

VELLEKOOP, M. J. et al. Integrated-circuit-compatible design and technology of acoustic-wave-based microsensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, Amsterdam, v. 44, n. 3, p. 249-263, 1994.

VIEIRA, C. A.; MOREIRA, D. G.; BARBIERI, R. S. Produção e análise de álcool hidratado pela técnica de karl fisher. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47, 2007, Natal. **Anais...** Natal: ABQ, 2007. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/9/9-473-644.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

WELLS, P.; FARO, T. Eco-efficiency, self-sufficiency and sustainability in transport: The limits for Brazilian sugarcane ethanol policy. **Natural Resources Forum**, West Sussex, v. 35, n. 1, p. 21-31, 2011.

WORKMAN, J. J. Interpretive spectroscopy for near infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, Philadelphia, v. 31, n. 3, p. 251-320, 1996.

WU, D.; LIU, J.; WANG, Y. Enhancing indium tin oxide (ITO) thin film adhesiveness using the coupling agent silane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, n. 9, p. 2934-2938, 2010.

XIONG, F. B.; SISLER, D. Determination of low-level water content in ethanol by fiber-optic evanescent absorption sensor. **Optics Communications**, v. 283, n. 7, p. 1326-1330, 2010.

XUE, D.; BETZLER, K.; HESSE, H. Dielectric properties of lithium niobate-tantalate crystals. **Solid State Communications**, Oxford, v. 115, n. 11, p. 581-585, 2000.

YUE, W.; YI-JIAN, J. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in LiNbO₃ and LiTaO₃. **Optical Materials**, New York, v. 23, n. 1-2, p. 403-408, 2003.

ZHANG, J. et al. Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study. **Science in China Series B-Chemistry**, Beijing, v. 51, n. 5, p. 420-426, 2008.

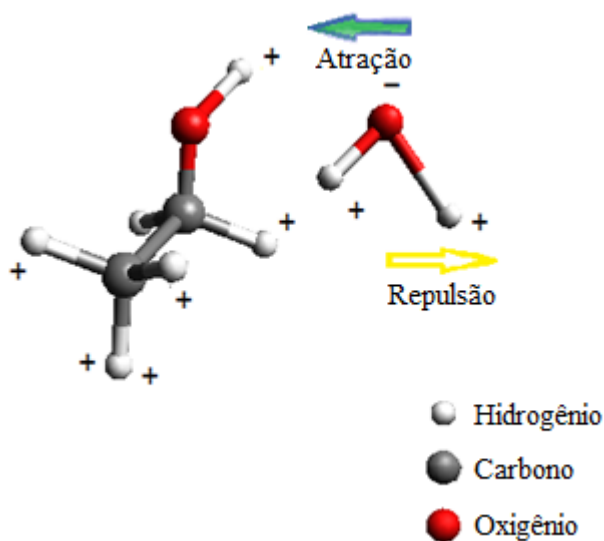
ZHU, W. et al. Piezoelectric detection of water with a separated electrode. **Analytical Chemistry**, Rajkot, v. 65, n. 19, p. 2568-2571, 1993.

APÊNDICE - Particularidades da Mistura Água e Etanol

Características das Moléculas de Água e Etanol

As diferenças nas estruturas moleculares da água e do etanol fazem com que a mistura entre elas apresente algumas características bem distintas. A água é altamente polar, apresentando uma forte ‘má distribuição’ de cargas elétricas. No etanol, parte da molécula é polar e a outra parte é pouco polar. Enquanto parte da molécula do etanol tem grande afinidade pela água, a outra tem uma verdadeira aversão, portanto, o etanol não é muito semelhante a água. Na Figura 60 representa-se esquematicamente a interação água/etanol.

Figura 60 - Comportamento das moléculas de água e etanol com relação às distribuições das cargas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Este comportamento de repulsão/atração entre as moléculas faz com que o ‘empacotamento’ das moléculas na mistura seja dependente da concentração de moléculas de água na solução, isto é, dependendo da quantidade de moléculas de água envolvidas na solução se aumenta ou se diminui o caráter hidrofóbico do etanol.

Volume de Fração e Volume de Concentração

Experimentalmente, outro fato é observado ao se trabalhar com a mistura água/etanol. Ao se misturar água em etanol provoca-se uma mudança na entropia do sistema. Percebe-se nitidamente um aquecimento no recipiente (reação exotérmica) e também pode ser observada uma diminuição no seu volume total. Por exemplo, se forem colocadas em um balão volumétrico de 250 ml, cinco buretas (25 ml) completas de água e cinco buretas (25 ml) completas de etanol, o volume final não será de 250 ml, mas sim, de 242,9 ml da mistura. Enfim, a soma final dos volumes ao final da mistura etanol/água é sempre menor que a soma dos volumes iniciais. Devido a este fato, é importante diferenciar volume de fração de volume de concentração.

A diferença entre esses volumes está no valor total utilizado no denominador da razão apresentada. Se a quantidade utilizada no denominador é a soma dos volumes dos componentes antes da mistura, então, se receberá a denominação fração de volume. Caso, se utilize no denominador o volume total da mistura após a colocação dos componentes, este será denominado de volume de concentração. Na maioria dos casos envolvendo mistura de líquidos, estes valores serão nominalmente idênticos. No entanto, não é bem o caso de água em soluções de etanol, onde há alteração de volume associada com a mistura, de tal modo que a mistura dos dois componentes é sempre mais densa do que a combinação linear das densidades dos componentes puros (BROWN; KEATES; BROWN, 2011).

Neste trabalho, foram obtidas amostras pelos dois métodos, fração de volume, que representa-se por (v/v), e fração de concentração, representado por (V/V). Na produção das amostras por fração de volume (v/v) foram utilizadas duas buretas de 25 ml. Por exemplo, para produzir uma amostra de 8%(v/v) de água em etanol, media-se 2,0 ml de água com uma bureta e a depositava em um frasco. Em seguida, com outra bureta, media-se 23,0 ml de etanol e o adicionava dentro do recipiente que já continha a água. Na produção das amostras por fração de concentração (V/V) foi utilizada uma bureta de 25 ml e um balão volumétrico de 25 ml. Por exemplo, para uma amostra de 8%(V/V) de água em etanol, media-se com a bureta 2,0 ml de água e depositava em um balão volumétrico de 25 ml. Em seguida, depositava-se lentamente etanol no balão volumétrico, sempre agitando o mesmo, até se completar o traço de aferição do balão volumétrico.

Unidades Usuais para Indicar Água em Etanol

Na prática as unidades usuais para informar a quantidade de água em álcool são o grau INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas) e o grau GL (Gay Lussac). °INPM (%p = porcentagem de álcool em peso) indica a quantidade em gramas de álcool absoluto, contida em 100 gramas da mistura hidro-alcoólica. Um frasco com 93°INMP tem 93% em massa de álcool e 7% em massa de água. O °GL (%v = porcentagem em volume) indica a quantidade em mililitros de álcool absoluto contida em 100 mililitros de mistura hidro-alcoólica. Um frasco de álcool com 91 graus GL tem 91% em volume de álcool e 9% em volume de água. A conversão de °GL para °INPM é feita com o auxílio de tabelas específicas. Na maior parte das usinas de produção de etanol, o grau de pureza de água no etanol é fornecido em °INPM, determinado por meio de densímetros eletrônicos.

Outra característica da mistura de água com etanol é que, quando se chega na proporção de 95,5% de etanol (temperatura de ebulição 78,4°C) e 4,5% de água (temperatura de ebulição 100°C), a mistura torna-se azeotrópica (BEAUCHAINE; BRIGGS, 2007), ou seja, a mistura se comporta como se fosse uma substância pura em relação à ebulição. Apesar de ter em sua composição duas substâncias diferentes, a temperatura mantém-se inalterada em torno de 78,2°C, do início ao fim da ebulição (pressão constante). Esta mistura homogênea de líquidos não pode ter seus componentes separados por métodos convencionais como a destilação. Isto só seria possível se os pontos de ebulição fossem diferentes, o que não acontece com misturas azeotrópicas. No processo de obtenção do álcool anidro é preciso recorrer a métodos especiais de separação de misturas. Esse álcool, também conhecido como álcool absoluto, precisa apresentar no máximo 1% de água, sendo o que se conhece por álcool puro (PA).