

**CONTRIBUIÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
FOTOTÉRMICA AO ESTUDO DE PROPRIEDADES
ÓPTICAS E TÉRMICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS**

*Este exemplar corresponde à redução final da Tese de
Doutoramento defendida pelo aluno Norberto Cella e
aprovada pela Banca Examinadora*

Campinas 4 de Janeiro de 1990
Helion Vargas

Prof. Helion Vargas

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin", da Universidade Esta-
dual de Campinas, para obtenção do título
de Doutor em Física.

Campinas - Dezembro de 1990

CLASSIF. _____
AUTOR _____
V. _____ EX. _____
TOMBO BCI 13275

M

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º de ... 15109191 D

n.º ... C 330

... ..

n.º tomo TD 804

CM 000 104254

Dedico este trabalho
a meus pais e irmãos,
e a todos os meus
amigos.

Agradecimentos

Agradeço a todos os que, de uma forma direta ou indireta, colaboraram durante a realização deste trabalho, sobretudo pela amizade:

- Ao Prof. Helion Vargas, pelo incentivo e encorajamento, com sua dedicação e com seu conhecimento, orientando-me neste dinâmico trabalho. Ainda, pela oportunidade de trabalhar num grupo ativo, o qual dirige, de muita amizade e espírito de colaboração.
- Ao Prof. Luiz C. M. Miranda, pela colaboração na análise dos resultados, com constantes discussões ao longo deste trabalho.
- Aos Profs. F. Galembeck e Willian J. da Silva, pelas colaborações com amostras e discussões nos campos da Química e da Biologia, respectivamente.
- À técnica Maria do Carmo - IQ e à técnica Elizabete - IB pela ajuda com as amostras.
- À Dinah B. Serra pela amizade e ajuda sempre pronta, no nosso grupo.
- Aos Profs. Curt, Edson e Flávio pelo apoio e constantes incentivos.
- Ao pessoal do laboratório: Dinah, Vinha, Bento, Antonio Mansanares, Valéria, Mauro, Antônio Neto, Ossamu, Guilherme, Alexandre e Marcos, pela convivência, amizade e apoio diários.
- Ao Bento, pela amizade, colaboração em todas as etapas e apoio desde os meus primeiros dias no nosso laboratório.
- Ao Antonio Mansanares, pela amizade, pelas constantes colaborações, em especial, no campo da computação.

- À Valéria, pela amizade e colaboração nos trabalhos em folhas vegetais.
- Ao Luiz Annes, pelo apoio no uso do VAX.
- A todos os que colaboraram na edição deste trabalho: Antonio Mansanares, Dinah, Bel (Zinha), Bento, Alexandre, Mauro, Ossamu e Rogério.
- Aos amigos do departamento, em especial ao João Facin, Medina e Rogério.
- Aos funcionários do departamento, em especial à Vera e à Cora, e ao pessoal da CPG-IF e da Biblioteca-IF.
- A todos os meus parentes e amigos que de alguma forma me ajudaram, em especial, ao Laércio, Marcos, Carlos e Max.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudo, na categoria "Sandwich", no período de outubro/89 a junho/90, no "The Weizmann Institute of Science", em Israel.
- À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro aqui no Brasil.

Resumo

A aplicação da Espectroscopia Fotoacústica numa variedade de situações experimentais, em diferentes materiais orgânicos e inorgânicos é apresentada.

O processo de reticulação do polietileno de baixa densidade é monitorado através de medidas da difusividade térmica, onde a sensibilidade da técnica fotoacústica detetou os primeiros estágios do processo. Também, um estudo da cinética de dopagem do poliestireno com o vapor de iodo é feito, onde mudanças nas propriedades físicas, difusividade térmica e tempo de relaxação não radiativa, sugerem uma transição de ordem - desordem em função do tempo de dopagem nas amostras.

O estudo "*in vivo*" da ação do alumínio tóxico em plantas de milho (*Zea Mays L.*) geneticamente diferentes, usando a "*Célula Aberta*" , é apresentado. Uma discriminação da susceptibilidade a esse agente é obtida em tempo menor do que os métodos tradicionais. Também a possibilidade de uma completa caracterização óptica e térmica de folhas utilizando a "*Célula Aberta*" é demonstrada. Ainda, um estudo qualitativo de transientes fotoacústicos da indução fotossintética em folhas após adaptação ao escuro é mostrado.

Um estudo fotoacústico do aluminato de lítio dopado com ferro na forma de pó é feito através do comportamento do tempo de relaxação térmica. A detecção do efeito Peltier eletroquímico, através de medidas acústicas, é apresentada. Um estudo experimental da possível influência dos comprimentos de difusão térmica e eletrônica nas medidas fotoacústicas em células solares é mostrado.

Summary

The Photoacoustic (PA) technique is applied in a variety of experimental arrangements for different organic and inorganic materials.

The PA monitoring of crosslinking reactions in low - density polyethylene (LDPE) is made by measurements of the thermal diffusivity of this material. The PA technique has proven to be sufficiently sensitive to detect the early stages of LDPE crosslinking. Also, the kinetics of iodine doping of polyethylene films is investigated. The changes in the measured physical properties, such as nonradiative relaxation time and thermal diffusivity, showed strong evidence that an order - disorder transition is taking place as a function of the doping time.

The “*in vivo*” genotypical response of corn (*Zea Mays L.*) to toxic aluminium using an open photoacoustic cell (OPC), is presented. An earlier discrimination among specimens is obtained with this technique than has been possible so far with previous techniques. Also, the possibility of the OPC technique to provide the complete optical and thermal characterization of leaves is demonstrated. Finally, a qualitative study of the PA transients of photoacoustic induction from dark - adapted leaves is presented.

The PA study of iron doped lithium aluminate, made by looking at the behavior of the nonradiative relaxation time, is shown for powdered samples. An acoustic detection of the electrochemical Peltier effect has been made. Finally, an experimental study on the possible influence of thermal and electronic diffusion lengths on PA measurements in solar cells is shown.

Conteúdo

1	Considerações teóricas	1
1.1	Introdução	1
1.2	Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos	2
1.3	Modelos teóricos para os diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico	3
1.3.1	Difusão térmica	5
1.3.2	Expansão térmica	9
1.3.3	Flexão termoelástica	12
1.3.4	Conceitos gerais	16
1.4	Aspectos teóricos da “célula aberta para espectroscopia fotoacústica” . .	17
1.4.1	Geração e detecção do sinal fotoacústico	18

1.4.2	Normalização do sinal fotoacústico para amostras opticamente transparentes	23
1.5	Comentários	27
2	Aspectos experimentais	33
2.1	Espectrômetro fotoacústico	33
2.2	Arranjo experimental para medidas não espectroscópicas	38
2.3	Configuração experimental para medidas “in vivo”, usando a “Célula Aberta”	41
2.4	Características gerais com relação as amostras	44
2.5	Generalidades	45
3	Estudo em Materiais Poliméricos	49
3.1	Introdução	49
3.2	Monitoramento da Reticulação do Polietileno de Baixa Densidade	50
3.2.1	Preparação das amostras e experimento	53
3.2.2	Medida da difusividade térmica	54
3.2.3	Resultados e Discussão	58

3.3	Estudo do Poliestireno dopado com Iodo	61
3.3.1	Preparação das amostras e experimento	64
3.3.2	Medidas dos tempos de relaxação não radiativos e difusividade térmica	65
3.3.3	Resultados e Discussão	70
3.4	Conclusões	80
4	Estudo em Folhas Vegetais	83
4.1	Introdução	83
4.2	Estudo do Efeito da Toxidez Metálica em Plantas de Milho	84
4.2.1	Preparação das amostras	85
4.2.2	Medidas Experimentais <i>in vivo</i>	87
4.2.3	Resultados e Discussão	88
4.3	Obtenção de Parâmetros Ópticos e Térmicos de uma Folha Vegetal usando a Célula Aberta	93
4.3.1	Experimento	94
4.3.2	Resultados e Discussão	96
4.4	Estudo da Fotossíntese em Folhas Vegetais	103

4.4.1	Aspectos Gerais	103
4.4.2	Medidas da Evolução do Oxigênio e Energia Armazenada	106
4.4.3	Estudo da indução fotossintética em folhas vegetais após adaptação ao escuro.	111
4.5	Conclusões	119
5	Aplicações da Técnica Fototérmica em Materiais Inorgânicos	122
5.1	Introdução	122
5.2	Estudo do Aluminato de Lítio Dopado com Ferro - $LiAl_5O_8 : Fe^{3+}$	123
5.2.1	Medidas Experimentais	124
5.2.2	Resultados e Discussões	124
5.3	Determinação do Coeficiente Peltier numa Célula Eletroquímica	130
5.4	Determinação Experimental da Influência dos Comprimentos de Difusão térmica e Eletrônica no Estudo de Células Solares	134
5.4.1	Introdução	134
5.4.2	Modelo Teórico	135
5.4.3	Experimento	136
5.4.4	Resultados e Discussões	138

5.5	Conclusões	146
-----	----------------------	-----

6	Conclusões e Perspectivas de Estudo	149
----------	--	------------

Apresentação

Uma área de pesquisa muito ativa no campo da Física Aplicada está voltada para as aplicações da Espectroscopia Fotoacústica ou Fenômenos Fototérmicos. Estes termos implicam na geração de ondas acústicas ou outros efeitos termoelásticos, devidos à absorção de qualquer tipo de radiação eletromagnética modulada incidente, sobre uma amostra em observação. Nos dias atuais essas técnicas Fototérmicas têm sido aplicadas com real sucesso para vários problemas em Física, Química, Biologia, Medicina e Engenharia.

Esta dissertação tem como objetivo principal a aplicação da Técnica Fotoacústica numa variedade de situações experimentais e em diferentes materiais orgânicos e inorgânicos.

O presente trabalho é constituído de cinco capítulos independentes e organizados da seguinte forma :

No Capítulo 1, os mecanismos de geração do sinal fotoacústico, bem como seus respectivos modelos teóricos, são discutidos.

No Capítulo 2, as diferentes configurações experimentais para situações particulares, são apresentadas. Em particular, a configuração experimental de um novo detetor fotoacústico denominado "*Célula Aberta*" é apresentada.

As aplicações da técnica fotoacústica para obtenção das propriedades térmicas de materiais poliméricos constitui o Capítulo 3. A importância da difusividade térmica como parâmetro monitorador de reações químicas é demonstrada no importante processo da reticulação.

O Capítulo 4 tem como objetivo central, as aplicações da técnica fotoacústica em sistemas biológicos, no caso folha vegetal, para o estudo das propriedades ópticas e térmicas. Medidas “*in vivo*” são realizadas para monitorar e caracterizar óptica e termicamente uma folha vegetal. Uma contribuição para estudo da fotossíntese é apresentada.

O estudo de materiais inorgânicos é tema do Capítulo 5. Amostras em forma de pós, células eletroquímicas (efeito Peltier) e solares (efeito de difusão térmica e eletrônica) são estudados pela técnica fotoacústica .

As conclusões finais e perspectivas de estudo constituem o Capítulo 6.

Capítulo 1

Considerações teóricas

1.1 Introdução

A Espectroscopia Fotoacústica é uma técnica baseada no efeito fotoacústico, descoberto por Alexandre Graham Bell em 1880 [1]. Ele observou que um sólido, quando iluminado pela luz do sol modulada, produzia efeitos sonoros, dentro da câmara fechada onde se localizava a amostra, que dependiam da intensidade da luz do sol e da natureza da amostra. Apesar de ter sido também observado em líquidos e gases [2], este efeito foi deixado de lado por quase um século, tendo uma pequena utilização, a partir da década de 1930, na detecção de poluentes em gases [3]. Já na década de 1970, a utilização do efeito fotoacústico ganhou um grande impulso tanto para gases, onde o uso de laser como fonte de luz foi empregado [4], quanto para sólidos, onde o desenvolvimento de um modelo teórico explicava a maioria dos resultados experimentais [5]. De lá para cá, o grande número de trabalhos nas diferentes áreas de aplicações pode ser visto nos livros publicados [6]–[7] e nos trabalhos de revisão [8]–[9]. Hoje em dia, esta técnica é mais genericamente denominada de Espectroscopia Fototérmica, pois pode fazer a detecção do sinal por detectores piroelétricos [10], piezoelétricos [11] e deflexão de um feixe de prova (efeito mirage) [12], ou seja, generaliza-se pelo fato de ocorrer uma variação de

temperatura na amostra, como instância anterior ao surgimento de efeitos sonoros. Continuaremos, neste trabalho, a denominar o sinal, observado a partir do efeito, de “sinal fotoacústico”, pois a detecção foi feita utilizando-se microfones, em todas as etapas do trabalho.

Neste capítulo, faremos uma exposição dos modelos teóricos para os principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico, que utilizaremos para explicar e explorar nossos dados experimentais.

1.2 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos

Muitas foram as interpretações para o efeito fotoacústico em sólidos [6], mas só em 1973 Parker [13] assumiu que o sinal fotoacústico é produzido, principalmente, pela condução do calor do sólido para o gás em contato com este. Rosencwaig e Gersho [5], em 1976, reafirmaram este mecanismo de difusão térmica (figura 1.1a) e desenvolveram uma teoria para explicar quantitativamente o sinal fotoacústico (teoria RG). Segundo essa teoria, o sinal fotoacústico é gerado a partir da absorção de uma radiação eletromagnética modulada, por uma amostra (sólida) dentro de uma célula fechada, como mostrado na figura 1.2. Na amostra, a energia absorvida é convertida, parcial ou totalmente, em calor por processo de decaimento não radiativo. Esse calor é transferido ao gás, que está em contato com a amostra, o qual irá se expandir e contrair numa pequena camada fronteira, devido à modulação, funcionando como um pistão vibratório no resto do gás, produzindo, assim, o sinal acústico detectado por um microfone acoplado à célula.

Um segundo mecanismo de geração do sinal é o de expansão térmica da amostra (figura 1.1b). Este, negligenciado na teoria de RG, foi considerado por McDonald e Wetzel [14]. Eles propuseram um modelo de pistão composto, ou seja, a vibração mecânica da superfície da amostra, devido à expansão térmica, funcionaria como um segundo

pistão vibratório para o resto do gás. Esse mecanismo pode ser dominante, principalmente para amostras de baixo coeficiente de absorção óptica, para altas frequências de modulação e materiais porosos [15], e depende da temperatura média na amostra.

Quando se tem um gradiente de temperatura dentro da amostra, devido à absorção da luz incidente modulada, pode ocorrer a flexão termoelástica da amostra. Este efeito foi originalmente estudado por Rousset *et al* [16]. Esse mecanismo é dependente do gradiente de temperatura na amostra, perpendicular à face de maior dimensão desta. Devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade com relação a superfície iluminada, o que induzirá a flexão da amostra, ou seja, a dependência com a profundidade dos deslocamentos na direção perpendicular ao gradiente de temperatura, induzirá uma flexão da amostra, na direção do gradiente de temperatura (figura 1.1c).

Um último mecanismo de geração do sinal a ser considerado é o efeito fotobárico, que pode ocorrer em amostras fotoquimicamente ativas, com troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica (figura 1.1d). Bults *et al* [17] constataram esse mecanismo em folhas vegetais, onde a evolução do oxigênio, devido à atividade fotossintética modulada (que é devida à absorção da luz modulada), contribui para o sinal fotoacústico detectado pelo microfone.

1.3 Modelos teóricos para os diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Quando estamos estudando uma dada amostra, por espectroscopia fototérmica, a geração do sinal fotoacústico é proveniente de um dos mecanismos citados acima, que predomina sobre os demais. Na realidade os efeitos de difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica estão sempre presentes quando iluminamos moduladamente uma amostra sólida. Dependendo das propriedades ópticas e térmicas da amostra, bem

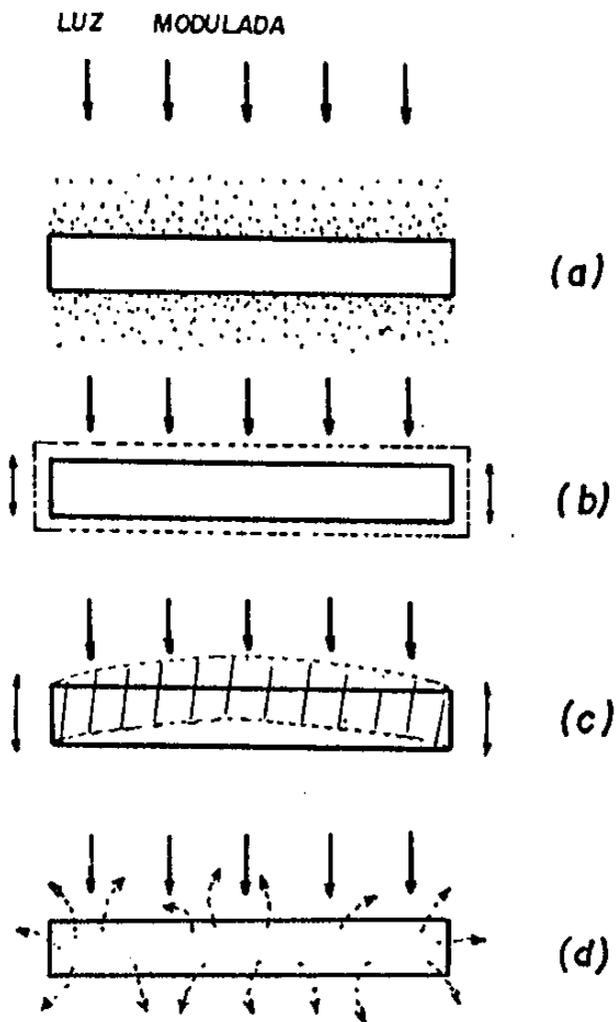


Figura 1.1: *Visão pictórica dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico. (a) difusão térmica; (b) expansão térmica; (c) flexão termoelástica; (d) evolução de gases.*

como de seus parâmetros geométricos, um dos mecanismos pode predominar sobre os outros, e o comportamento do sinal fotoacústico é “comandado” por tal mecanismo predominante. Isto colabora para a análise do sinal fotoacústico, uma vez que pode-se ajustar os dados experimentais com o modelo teórico do mecanismo predominante.

Abaixo, apresentaremos os modelos teóricos para os mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

1.3.1 Difusão térmica

Rosencwaig e Gersho [5] desenvolveram um modelo, unidimensional (modelo RG), para explicar o efeito fotoacústico. Como comentamos acima, este baseia-se na difusão do calor gerado, da amostra para o gás.

Define-se, usando os símbolos do modelo RG, para o material “*i*” (“*g*” - gás, “*s*” amostra, “*b*” - suporte):

k_i → condutividade térmica ($cal/cm s^{\circ}C$)

ρ_i → densidade (g/cm^3)

C_i → calor específico a pressão constante ($cal/g^{\circ}C$)

$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i}$ → difusividade térmica (cm^2/s)

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}}$ → coeficiente de difusão térmica (cm^{-1})

$\sigma_i = (1 + j)a_i$ → coeficiente complexo de difusão térmica (cm^{-1})

$\mu_i = \frac{1}{a_i}$ → comprimento de difusão térmica (cm)

β_i → coeficiente de absorção óptica (cm^{-1})

$l_{\beta_i} = \frac{1}{\beta_i}$ → comprimento de absorção óptica (cm)

onde $\omega = 2\pi f$, e f é a frequência de modulação da radiação incidente na amostra.

Usando o esquema de uma célula fotoacústica mostrada na figura 1.2 e partindo

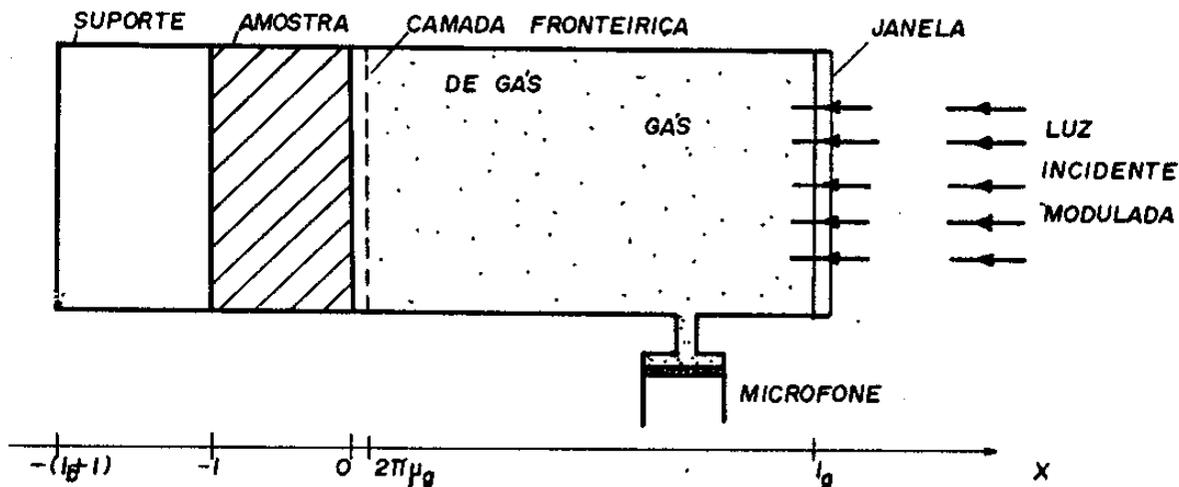


Figura 1.2: Geometria de uma célula fotoacústica convencional. É mostrada a posição da amostra, do suporte e da coluna de gás.

das equações de difusão térmica, unidimensionais, na amostra, no gás e no suporte, pode-se chegar na equação geral para a temperatura na interface amostra-gás [5].

As equações de difusão são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad -l \leq x \leq 0 \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad -(l_b + l) \leq x \leq l \quad (1.3)$$

Nas equações acima, $T(x,t)$ é a temperatura e $f(x,t)$ representa as fontes de calor geradas na amostra, devido à absorção da radiação incidente.

Assume-se que a intensidade da radiação incidente na amostra com comprimento de onda λ é dada por:

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (1.4)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente.

A densidade de calor produzida em um dado ponto x da amostra, devido à luz absorvida nesse ponto, é dada por:

$$f(x,t) = \frac{\beta(\lambda) I_0 \eta e^{\beta(\lambda)x}}{2k_s} [1 + e^{j\omega t}] \quad (1.5)$$

onde η é a eficiência na qual a luz, absorvida no comprimento de onda λ , é convertida em calor por processo de decaimento não radiativo (no modelo RG é assumido $\eta = 1$).

Nas equações 1.2 e 1.3 não se tem o termo devido a fontes de calor, pois considera-se que não há absorção por parte do gás e do suporte.

Resolvendo-se as equações 1.1, 1.2 e 1.3 e aplicando-se as condições de contorno

de Rosencwaig-Gersho, isto é, a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces

$$T_i = T_j$$

e

$$k_i \frac{dT_i}{dx} = k_j \frac{dT_j}{dx} \quad (1.6)$$

onde i e j são os meios adjacentes, pode-se obter a equação geral da temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$)

$$\theta(0) = \frac{\beta(\lambda)I_0}{2k_s[\beta^2(\lambda) - \sigma_s^2]} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s t} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s t} + 2(b-r)e^{-\beta t}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s t} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s t}} \right] \quad (1.7)$$

onde $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$, e $r = (1-j)\frac{\beta}{2a_s}$

Pode-se, então, estimar o deslocamento da camada fronteira de gás (considerando que apenas a coluna de gás, com $2\pi\mu_g$ de espessura, vai responder termicamente à variação periódica da temperatura na superfície da amostra), devido ao fluxo periódico de calor, considerando o gás ideal. Com isso, assumindo que o resto do gás responde adiabaticamente a esse pistão acústico chega-se a variação de pressão dentro da câmara fotoacústica:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (1.8)$$

onde

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ → razão entre os calores específicos

T_0 → é a temperatura média na superfície da amostra

P_0 → é a pressão ambiente

A equação 1.8 fornece a expressão genérica para a variação de pressão, dentro da câmara fotoacústica, quando o mecanismo de difusão térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico.

1.3.2 Expansão térmica

Como proposto por McDonald e Wetsel [14] a expansão térmica da amostra comporta-se como um pistão acústico para com a coluna de gás, na célula fotoacústica. Este deslocamento mecânico é proporcional à temperatura média na amostra.

A idéia básica do modelo do pistão composto [14] é de resolver as equações termoelásticas acopladas para temperatura e pressão, ou seja,

$$-k\nabla^2 T + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = S + \frac{\rho C_p}{B\alpha_T} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1.9)$$

$$B\nabla^2 P - \rho \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\rho B\alpha_T \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.10)$$

onde B é o módulo de compressibilidade, S representa a fonte de calor, devido à absorção da luz, e α_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra. Este conjunto de equações acopladas de temperatura e pressão é aplicado para a amostra, gás e suporte. No caso de amostra sólida, $\gamma \simeq 1$ de modo que o segundo termo do lado direito da equação 1.9 é desprezível. Dessa maneira, a distribuição de temperatura na amostra é obtida da solução da equação de difusão térmica.

Para uma configuração, da célula fotoacústica, dada na figura 1.2, tem-se as soluções para a distribuição de temperatura na amostra e no suporte, dadas por:

$$T_s = Ae^{\sigma_s x} + Be^{-\sigma_s x} + Ee^{\beta x} \quad (\text{amostra}) \quad (1.11)$$

$$T_b = We^{\sigma_b x} \quad (\text{suporte}) \quad (1.12)$$

onde A, B e W são coeficientes complexos a serem determinados e

$$E = \frac{\beta I_0}{k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad (1.13)$$

Quando o mecanismo de expansão térmica é dominante, pode-se fazer a aproximação de que o fluxo de calor da amostra para o gás é desprezível, com isso

$$\left(\frac{dT_s}{dx}\right)_{z=0} = 0$$

implicando que

$$A - B = -rE \quad (1.14)$$

onde $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$.

Da continuidade da temperatura e do fluxo do calor na interface amostra-suporte, obtém-se

$$(1 - b)Ae^{-\sigma \cdot l} - (1 + b)Be^{\sigma \cdot l} = -(r - b)E^{-\beta l} \quad (1.15)$$

onde $b = \frac{k_b a_b}{k_r a_r}$

De 1.14 e 1.15 obtém-se

$$A = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 + b)rEe^{\sigma \cdot l}}{(1 + b)e^{\sigma \cdot l} - (1 - b)e^{-\sigma \cdot l}} \quad (1.16)$$

$$B = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 - b)rEe^{-\sigma \cdot l}}{(1 + b)e^{\sigma \cdot l} - (1 - b)e^{-\sigma \cdot l}} \quad (1.17)$$

Pode-se, então, calcular a temperatura média na amostra

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_{-l}^0 (Ae^{\sigma \cdot x} + Be^{-\sigma \cdot x} + Ee^{\beta x}) dx \quad (1.18)$$

O deslocamento mecânico da amostra causa uma variação na pressão do gás, consistente com a lei dos gases adiabáticos

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x \quad (1.19)$$

onde o deslocamento δx pode ser escrito como

$$\delta x = l \alpha_T \Delta T \quad (1.20)$$

(lembrando que α_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra)

Calculando-se a temperatura média, em 1.18, e substituindo-se em 1.20, pode-se chegar à expressão geral para a variação de pressão dada em 1.19 [18], ou seja

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \alpha_T I_0}{l_g k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[r^2 - (1 - e^{-\beta l}) - r \frac{(r - b) e^{-\beta l} (e^{\sigma_s l} - e^{-\sigma_s l}) + 2br}{(1 + b) e^{\sigma_s l} - (1 - b) e^{-\sigma_s l}} \right] e^{j\omega t} \quad (1.21)$$

A equação acima fornece a expressão genérica para a variação da pressão, na célula fotoacústica, quando o mecanismo de expansão térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico.

1.3.3 Flexão termoelástica

Segundo o modelo de Rousset *et al* [16], a contribuição da flexão termoelástica da amostra, para o sinal fotoacústico, é devido, essencialmente, ao gradiente de temperatura, dentro da amostra, perpendicular ao plano da mesma. Devido a esse gradiente paralelo ao eixo x (ver figura 1.3), a expansão térmica depende de x , e esta dependência em x do deslocamento ao longo do eixo r , induz uma flexão na amostra na direção de x .

Usou-se o tratamento termoelástico na amostra, onde assumiu-se, para simplificar os cálculos, que a temperatura, T_s , dentro da amostra é dada pela equação clássica de difusão térmica, sem termos dependentes do deslocamento, ou seja, as deformações termoelásticas, na amostra, não modificam o perfil de temperatura devido à difusão térmica. Assim, a equação de difusão térmica pode ser resolvida independentemente das equações termoelásticas.

A seqüência usada por Rousset *et al* [16], para se obter a expressão geral para a pressão foi: calcular o perfil de temperatura na amostra, para uma absorção da luz que ocorre na superfície desta; calcular os deslocamentos da amostra usando as equações

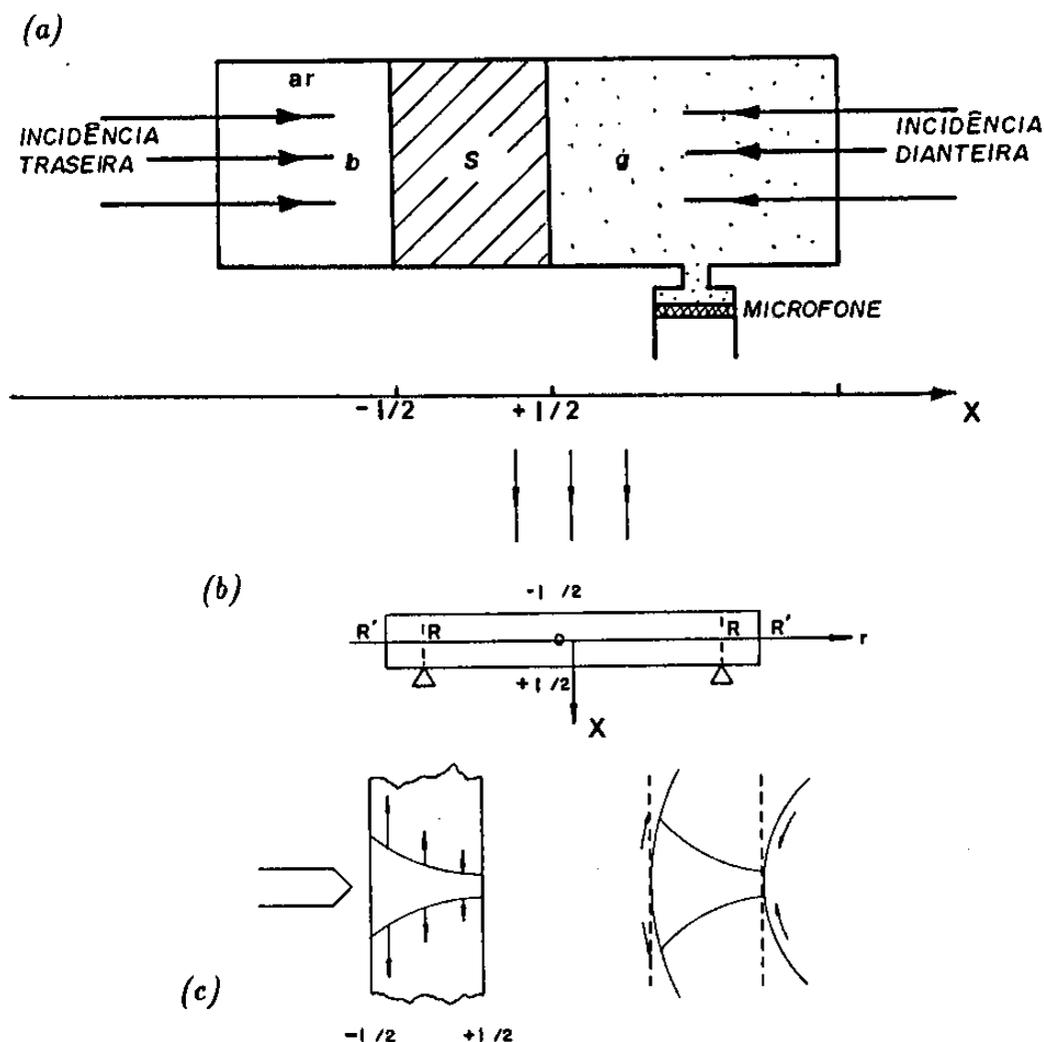


Figura 1.3: Configuração de uma célula fotoacústica para dois feixes. (a) célula: l é a espessura da amostra e o suporte é o ar; (b) amostra: R' é o raio da amostra e R é o raio do orifício da célula fotoacústica onde a amostra está fixada; (c) exemplo de flexão termoelástica para uma incidência traseira.

termoelásticas; com o deslocamento μ_x da amostra, calcular a variação de pressão na célula, usando a lei dos gases adiabáticos.

Seguindo essa mesma seqüência, o perfil de temperatura na amostra, onde a absorção da luz ocorre na sua superfície, quando a incidência for:

dianteira

$$T_{s,D}(x) = \frac{I_D}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s(x + \frac{l}{2})]}{\sinh(\sigma_s l)} \quad (1.22)$$

e

traseira

$$T_{s,T}(x) = \frac{I_T}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[\sigma_s(x - \frac{l}{2})]}{\sinh(\sigma_s l)} \quad (1.23)$$

onde I_D (I_T) é a intensidade da luz incidente dianteira (traseira).

Resolvendo as equações termoelásticas, Rousset *et al* [16] obtiveram as seguintes expressões, para os deslocamentos μ_x , na direção x , e μ_r , na direção r (ver figura 1.3)

$$\mu_x(r, x) = \alpha_T \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)M_T}{l^3} + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_{\frac{l}{2}}^x T_s(x) dx - \frac{\nu}{1 - \nu} \left[\frac{12M_T}{l^3} (x^2 - \frac{l^2}{4}) + \frac{2N_T}{l} (x - \frac{l}{2}) \right] \right\} \quad (1.24)$$

$$\mu_r(r, x) = r \alpha_T \left(\frac{12M_T x}{l^3} + \frac{N_T}{l} \right) \quad (1.25)$$

com

$$M_T = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} x T_s(x) dx \quad (1.26)$$

$$N_T = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} T_s(x) dx \quad (1.27)$$

onde ν é a razão de Poisson, e r é a coordenada na direção \bar{r} .

Usou-se somente o deslocamento na direção μ_x , pois apenas esse deslocamento é que contribui para a variação de pressão na câmara fotoacústica. Então, dependendo da iluminação, dianteira ou traseira, substituiu-se a equação 1.22 ou 1.23 nas equações 1.26 e 1.27 e estas na equação 1.24.

O deslocamento μ_x na interface amostra-gás ($x = -\frac{l}{2}$) é dado por:

para incidência dianteira

$$\mu_x\left(r, \frac{l}{2}\right) = \frac{6\alpha_T(R^2 - r^2)I_D}{k_s\sigma_s^3 l^3} \left[\frac{1 - \cosh(\sigma_s l) + (\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l)}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.28)$$

para incidência traseira

$$\mu_x\left(r, \frac{l}{2}\right) = \frac{6\alpha_T(R^2 - r^2)I_T}{k_s\sigma_s^3 l^3} \left[\frac{\cosh(\sigma_s l) - (\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.29)$$

Novamente aqui, considerou-se que o gás da célula fotoacústica responde adiabaticamente à variação de volume provocado pelo deslocamento $\mu_x(r, \frac{l}{2})$, de maneira que (semelhante em 1.19)

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^{R_c} 2\pi r \mu_x\left(r, \frac{l}{2}\right) dr \quad (1.30)$$

portanto, a expressão geral para a variação de pressão é dada por [19]:

para incidência dianteira

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_D 3R^4 \alpha_T}{l_g k_s \sigma_s^2 \sigma_g l^3 R_c^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l) - \cosh(\sigma_s l) + 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.31)$$

para incidência traseira

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_T 3R^4 \alpha_T}{l_g k_s \sigma_s^2 \sigma_g l^3 R_c^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\cosh(\sigma_s l) - (\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.32)$$

1.3.4 Conceitos gerais

Até aqui, apresentamos os modelos teóricos para os diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico (exceto para a contribuição fotobárica, que abordaremos mais tarde), onde as expressões gerais para a variação de pressão, nos diferentes mecanismos, são complicadas tornando-se um pouco difícil interpretá-las. Entretanto, assim como Rosencwaig e Gersho [5] propuseram, pode-se estudar uma dada amostra classificando-a nos casos especiais, nos quais as expressões gerais tornam-se relativamente mais simples. Esta classificação é feita a partir das propriedades ópticas e térmicas da amostra.

Com relação à propriedade óptica (de absorção), classifica-se as amostras comparando sua espessura l com o comprimento de absorção óptica l_β , que é a distância percorrida pela radiação na amostra até atingir $\frac{1}{e}$ da intensidade incidente. Com isso,

- se $l_\beta \ll l \rightarrow$ amostra opticamente opaca,
 se $l_\beta \sim l \rightarrow$ amostra absorvedora, e
 se $l_\beta > l \rightarrow$ amostra opticamente transparente.

Quanto à propriedade térmica, classifica-se as amostras comparando sua espessura l com o comprimento de difusão térmica μ_s , que é a distância na qual uma amplitude de oscilação térmica, transmitida de uma fonte de calor, se atenua a um valor $\frac{1}{e}$ da amplitude na fonte. Com isso,

- se $\mu_s > l \rightarrow$ amostra termicamente fina, e
 se $\mu_s < l \rightarrow$ amostra termicamente grossa.

Lembrando, aqui, que $\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_s}{\omega}}$, com $\omega = 2\pi f$ onde f é a frequência de modulação da radiação incidente.

A dependência de μ_s com f possibilita a variação de μ_s variando-se f e, portanto, podendo uma amostra passar de termicamente fina para termicamente grossa, aumentando-se a frequência de modulação f . Denomina-se frequência de corte, f_c (ou frequência característica [16]), a frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a amostra termicamente grossa, e é dada por:

$$\mu_s = l \rightarrow f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2} \quad (1.33)$$

1.4 Aspectos teóricos da “célula aberta para espectroscopia fotoacústica”

Nas secções anteriores, mencionamos na detecção do sinal fotoacústico via um microfone acoplado à célula fotoacústica. Aqui, apresentamos uma outra maneira de

detecção, introduzida por da Silva *et al* [20] e Perondi e Miranda [21]. Trata-se do uso de uma célula fotoacústica, denominada de “Célula Aberta”, onde se utiliza a câmara frontal de um microfone de eletreto comercial, como câmara fotoacústica convencional. O termo “célula fotoacústica aberta”, foi empregado antes por Helander [22] e McQueen [23], mas a detecção era piezoelétrica. O ponto comum entre as duas versões é a não necessidade de um meio transdutor adicional como a câmara fotoacústica convencional, uma vez que, no caso piezoelétrico a amostra é colocada em contato com o detector e, no caso fotoacústico, a amostra é colocada no topo do microfone de eletreto, como mostrado na figura 1.4. Com a “célula aberta”, o volume da câmara fotoacústica é o mínimo possível, pois é o da própria câmara do microfone detector.

1.4.1 Geração e detecção do sinal fotoacústico

A geração do sinal fotoacústico continua sendo proveniente dos mecanismos apresentados anteriormente, somados a uma possível contribuição proveniente da membrana de eletreto metalizada, para o caso de amostras transparentes, ou seja, quando parte da radiação incidente atravessa a amostra e é absorvida pela membrana [24]. Abaixo descreveremos a detecção do sinal fotoacústico.

A célula aberta é composta basicamente de um microfone de eletreto [25]–[26], como mostrado na figura 1.4. A membrana de eletreto possui uma densidade de carga σ_0 por cm^2 , constante dielétrica ϵ , espessura l_m , e está separada da placa de metal por uma camada de ar de espessura s_1 . Isto está mostrado na figura 1.5. Quando uma onda sonora encontra a membrana de eletreto, esta vibrará e conseqüentemente a espessura s_1 irá mudar, provocando mudança nos campos elétricos, induzindo cargas nas camadas dielétricas, e gerando uma voltagem V sobre o resistor R .

O deslocamento do diafragma devido à onda sonora pode ser representado em s_1 como:

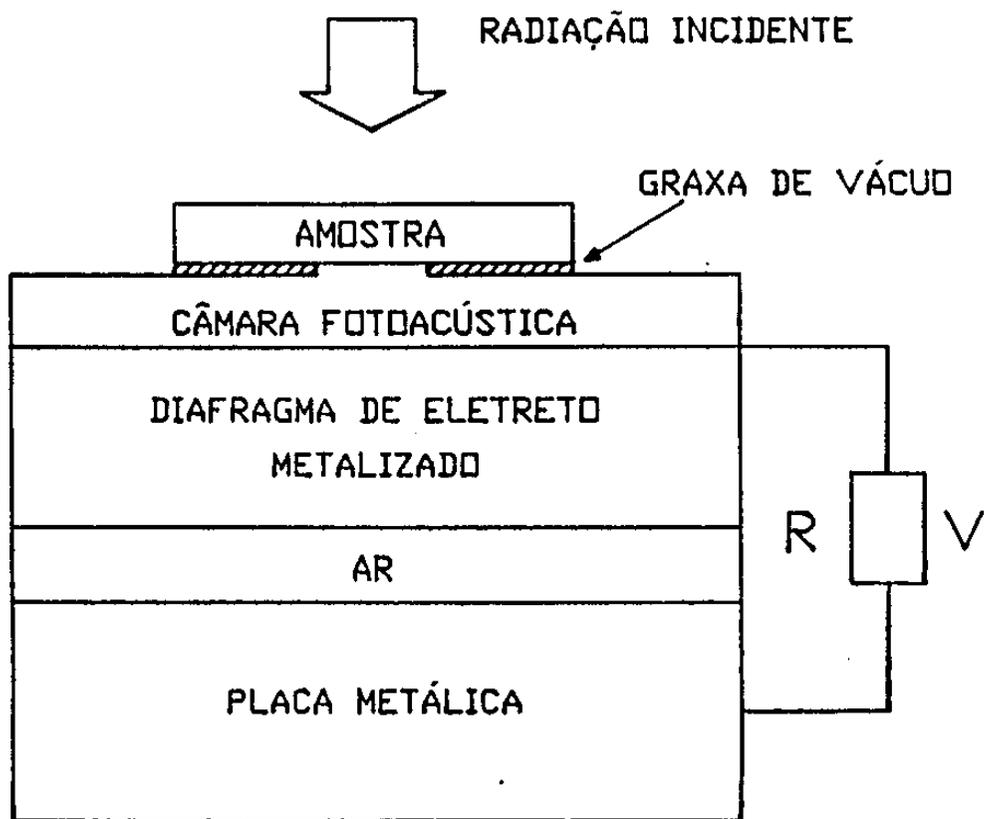


Figura 1.4: Secção reta esquemática da célula aberta. A câmara frontal do microfone de eletreto é usada como câmara fotoacústica.

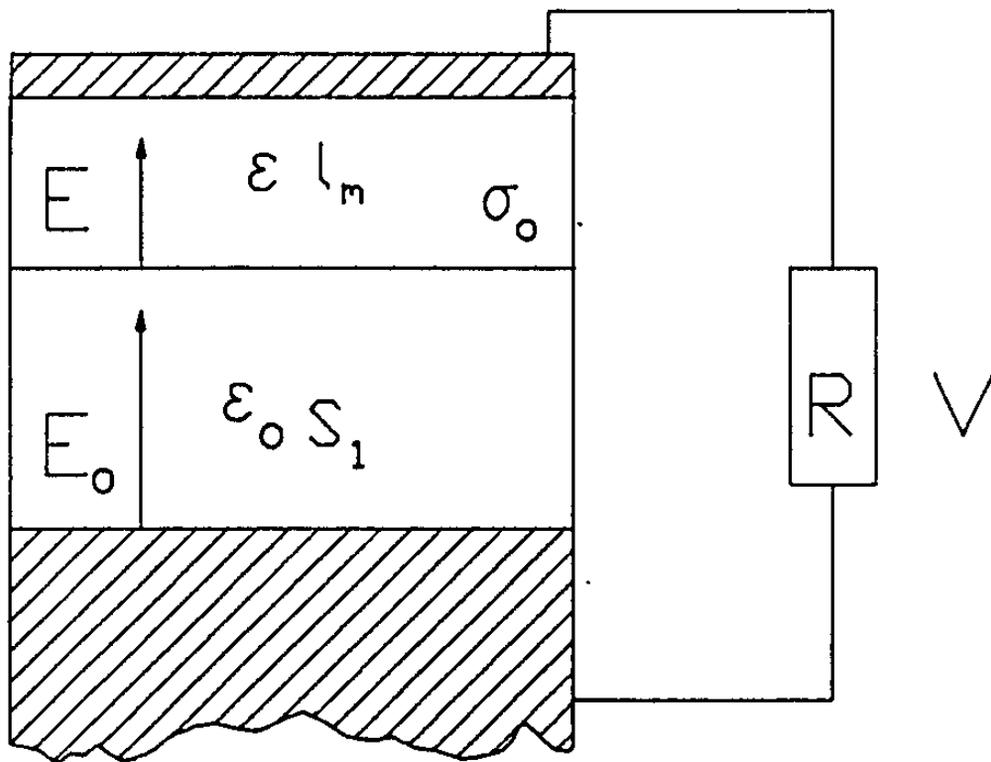


Figura 1.5: *Secção reta ampliada do microfone de eletreto. As dimensões horizontais são muito maiores do que as verticais.*

$$s_1 = l_b + \eta \exp(j\omega t) \quad (1.34)$$

onde $\eta \exp(j\omega t)$ é o deslocamento provocado pela variação de pressão $\delta P \exp(j\omega t)$.

Aplicando o teorema de Gauss nas interfaces ar-eletreto e ar-placa metálica, obtém-se:

$$\epsilon E - \epsilon_0 E_0 = \sigma_0 \quad (1.35)$$

$$\epsilon_0 E_0 = \sigma_i \quad (1.36)$$

onde σ_i é a densidade de carga induzida, e está relacionada com V por:

$$V = RA \frac{d\sigma_i}{dt} = RA\epsilon_0 \frac{dE_0}{dt} \quad (1.37)$$

onde A é a área da placa de metal.

Aplicando-se a lei de Ohm no circuito

$$E_0 = - \frac{\epsilon V + l_m \sigma_0}{l_m \epsilon_0 + s_1 \epsilon} \quad (1.38)$$

Diferenciando a equação 1.38 com relação ao tempo, e usando a equação 1.37 para eliminar $\frac{dE_0}{dt}$, se obtém

$$RC \frac{dV}{dt} + \left[1 - \frac{RC\epsilon}{l_m \epsilon_0 + s_1 \epsilon} \frac{ds_1}{dt} \right] V = RC \frac{l_m \sigma_0}{l_m \epsilon_0 + s_1 \epsilon} \frac{ds_1}{dt} \quad (1.39)$$

onde $C = A \frac{\epsilon \epsilon_1}{l_m \epsilon_0 + s_1 \epsilon}$ é a capacitância do microfone. Resolvendo a equação 1.39 com s_1 dado por 1.34 tem-se para $\eta \ll l_b$:

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_b \epsilon + l_m \epsilon_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \eta \exp(j\omega t) \quad (1.40)$$

O deslocamento do diafragma é obtido resolvendo-se a equação de movimento para uma membrana circular [27]. Se a velocidade das ondas na membrana é considerada menor do que a velocidade do som no ar, então a compressão e expansão da camada de ar é aproximadamente a mesma em toda a extensão da membrana e dependerá do deslocamento médio desta, que é dado por:

$$\bar{\eta} = \frac{l_b}{\gamma P_0} \delta P \quad (1.41)$$

onde P_0 é a pressão ambiente e γ é a razão dos calores específicos. Com isso, a equação 1.40 fica:

$$V = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \epsilon + l_m \epsilon_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t) \quad (1.42)$$

A equação 1.42 nos fornece a expressão geral para o sinal fotoacústico, onde se inclui explicitamente parâmetros do microfone de eletreto. Entretanto ela não explicita, ainda, a expressão para a variação de pressão δP .

1.4.2 Normalização do sinal fotoacústico para amostras opticamente transparentes

Ressaltamos, aqui, a definição de amostras opticamente transparentes, isto é, amostras nas quais a radiação transmitida é no mínimo em torno de 30% da incidente (pela própria definição de l_β , já que nesse caso $l_\beta > l$), como apresentamos na secção 1.3.4.

Para obter a variação de pressão δP em 1.42, na configuração mostrada na figura 1.6, assume-se [24] o modelo RG [5] para geração do sinal fotoacústico, ou seja

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{T_0} \langle T_g \rangle \quad (1.43)$$

onde $\langle T_g \rangle$ é a média de temperatura na câmara fotoacústica (isto é, de $x = -l_g$ até $x = 0$). A variação de temperatura no sistema amostra-câmara fotoacústica-membrana é obtida através da solução da equação de difusão térmica para o sistema. Assumindo que um feixe de luz monocromática, modulado a uma frequência angular ω , com intensidade $I_0 \exp(j\omega t)$, incide sobre a amostra com um coeficiente de absorção óptica β , no comprimento de onda incidente, as equações de difusão térmica podem ser escritas como:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \sigma_s^2 T_s - \frac{\beta I_0}{k_s} \exp[-\beta(l-x)] \quad (\text{amostra} - s) \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} = \sigma_g^2 T_g \quad (\text{câmara fotoacústica} - g) \quad (1.45)$$

$$\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} = \sigma_m^2 T_m - \frac{\beta' I_0}{k_m} \exp[-\beta l] \delta(x+l_g) \quad (\text{membrana} - m) \quad (1.46)$$

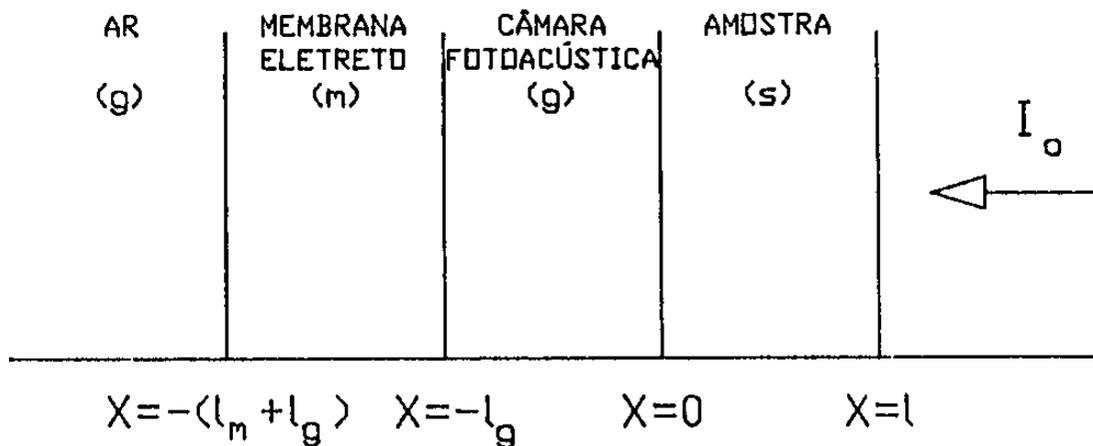


Figura 1.6: Representação esquemática da configuração geométrica da "Célula Aberta".

onde β' é o coeficiente de absorção superficial da membrana (adimensional), e os demais símbolos foram previamente definidos.

Nas equações acima assumiu-se duas fontes de calor; uma proveniente da absorção da radiação incidente, pela amostra, e outra através da absorção da radiação transmitida, pela membrana do microfone (segundos termos do lado direito das equações 1.44 e 1.46, respectivamente). A fonte de calor na membrana de eletreto foi assumida em sua superfície metalizada.

Resolvendo-se as equações 1.44, 1.45 e 1.46 obtém-se:

$$\langle T_g \rangle = \theta_s + \theta_m \quad (1.47)$$

onde

$$\theta_s = \frac{I_0 r [\cosh(\sigma_g l_g) - 1] \{ 2r - e^{-\beta l} [(r+1)e^{\sigma_s l} + (r-1)e^{-\sigma_s l}] \}}{l_g \sigma_g k_s \sigma_s (r^2 - 1) \sinh(\sigma_g l_g) (e^{\sigma_s l} - e^{-\sigma_s l})} \quad (1.48)$$

$$\theta_m = \frac{\beta' I_0 e^{-\beta l} \cosh(\sigma_m l_m) [\cosh(\sigma_g l_g) - 1]}{l_g \sigma_g k_m \sigma_m \sinh(\sigma_m l_m) \sinh(\sigma_g l_g)} \quad (1.49)$$

com $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$. As equações 1.48 e 1.49 representam as contribuições da amostra e da membrana para a variação da temperatura na câmara fotoacústica, respectivamente. Substituindo as equações 1.48 e 1.49 em 1.47 e esta em 1.43 e em seguida esta última em 1.42, a resposta da célula aberta pode ser escrita como:

$$V = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\theta_m + \theta_s}{T_0} \exp(j\omega t) \quad (1.50)$$

onde $V_0 = \frac{l_h l_m \sigma_0}{l_b \epsilon + l_m \epsilon_0}$.

A equação 1.50 representa a expressão geral para o sinal fotoacústico. Esta expressão é simplificada para o caso específico da amostra analisada, de acordo com suas propriedades ópticas e térmicas.

Para o caso de uma amostra opticamente opaca, a contribuição da membrana, para o sinal fotoacústico, vai a zero, pois se nenhuma radiação é transmitida não haverá

geração de calor na membrana. No caso de uma amostra transparente haverá a contribuição da membrana e se estivermos interessados no espectro da amostra teremos que normalizar o sinal.

Para uma amostra transparente e termicamente grossa o sinal fotoacústico em 1.50 fica dado por:

$$V = V_0 \chi G \frac{I_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} F_s \exp(j\omega t) \quad (1.51)$$

onde $\chi = \frac{j\omega\tau_E}{1+j\omega\tau_E}$, $\tau_E = RC$, é a função resposta do microfone, $G = \frac{\cosh(\sigma_g l_g) - 1}{\sinh(\sigma_g l_g)}$ e F_s é dado por:

$$F_s = \left[\frac{r}{1-r} + \beta' \frac{k_s}{k_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)^{\frac{1}{2}} F_m \right] e^{-\beta l} \quad (1.52)$$

com

$$F_m = \frac{\cosh(\sigma_m l_m)}{\sinh(\sigma_m l_m)} \quad (1.53)$$

No intervalo de frequência de modulação onde a amostra é termicamente grossa, o fator F_s fica dominado pelo segundo termo da equação 1.52 e proporcional a $e^{-\beta l}$.

Se uma incidência direta na membrana ocorrer, então θ_s e β são iguais a zero. Com isso, a equação 1.50 torna-se:

$$V_D = V_0 \chi G \frac{I_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \beta' \frac{k_s}{k_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)^{\frac{1}{2}} F_m \exp(j\omega t) \quad (1.54)$$

Comparando as equações 1.51, o segundo termo da 1.52 e a 1.54, o espectro de absorção é obtido calculando-se o sinal normalizado que é dado por:

$$V_N = \frac{V_D - V}{V_D} = 1 - e^{-\beta t} \quad (1.55)$$

onde V_N é a diferença do sinal normalizada, representando a absorbância da amostra ($1 - e^{-\beta t}$), que para amostras transparentes se reduz a βt .

1.5 Comentários

Os modelos teóricos que mencionamos neste capítulo, são todos unidimensionais. Ignorou-se o transporte de calor lateral para as paredes da célula fotoacústica. Quimby e Yen [28] mostraram que; para um feixe de laser modulado incidente numa amostra, cujo diâmetro é muito maior (~ 10 vezes) do que o do feixe de laser, o sinal fotoacústico pode sentir o efeito do fluxo de calor tri-dimensional à medida que se aproxima o feixe de laser da parede da célula, principalmente para baixas frequências onde o comprimento de difusão térmica ($\mu = \sqrt{\frac{2\alpha_z}{2\pi f}}$) se torna maior. Por outro lado, McDonald [29] mostrou teoricamente que, a teoria generalizada do efeito fotoacústico, incluindo o fluxo de calor tri-dimensional, prediz o mesmo resultado para o sinal fotoacústico que quando tratado unidimensionalmente, sob condição de que todas as regiões da célula (coluna de gás, amostra e suporte) sejam radialmente “infinitas”, ou seja, as dimensões laterais têm que ser maiores que os comprimentos de difusão térmica das regiões da célula. Uma vez satisfeita essa condição, que é o caso para a maioria das situações experimentais, além de se ter a área iluminada maior do que a não iluminada na amostra, o modelo unidimensional é correto para explicar o efeito fotoacústico [29].

Outro fato é que, nos modelos teóricos que mencionamos, foi considerado a rápida desexcitação não radiativa para a geração das fontes de calor, empregadas nas equações

de difusão, ou seja, não se considerou o tempo de relaxação não radiativo, assumindo geração instantânea de calor. Normalmente, para baixas frequências de modulação, esta aproximação é válida uma vez que, o tempo entre as excitações é maior que o tempo de relaxação não radiativa. Entretanto, assim como proposto por alguns autores [30]–[31] pode-se introduzir o tempo de relaxação não radiativa, τ , considerando-se que a absorção da radiação incidente pelo estado fundamental da amostra provoca o surgimento de uma energia associada ao estado excitado, $E(x,t)$, que pode ser escrita como [31]:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = I(x,t) - \frac{E(x,t)}{\tau} \quad (1.56)$$

onde $I(x,t)$ é a densidade de energia absorvida (equivalente à equação 1.5). O sinal fotoacústico é o resultado do decaimento não radiativo do estado excitado para o estado fundamental cuja eficiência é representada por η . Sendo assim, a correspondente fonte de calor $f(x,t)$ resultante desse processo pode ser escrita como [31]:

$$f(x,t) = \frac{1}{1+j\omega\tau} \frac{\beta(\lambda)I_0\eta e^{\beta(\lambda)x}}{2k_s} (1 + e^{j\omega t}) \quad (1.57)$$

lembrando que todos os símbolos foram definidos anteriormente. Pode-se notar que a diferença entre a equação 1.57 e a equação 1.5 é o fator $\frac{1}{1+j\omega\tau}$. Portanto, se multiplicarmos todas as fontes de calor que aparecem nas equações de difusão dos diferentes modelos teóricos por tal fator, resgataremos [30] as expressões gerais para a variação de pressão na célula fotoacústica que, também se diferenciará daquelas previamente obtidas, pelo fator $\frac{1}{1+j\omega\tau}$.

Um último comentário, fazemos sobre o trabalho de Korpium e Büchner [32] que criticaram os modelos teóricos até então desenvolvidos, para explicar o efeito fotoacústico, pois tais modelos consideraram a flutuação de pressão dentro da câmara fotoacústica como um processo isobárico-adiabático, e esses autores [32] propuseram que a relação temperatura pressão deveria ser descrita como um processo isocórico (vo-

lume constante), além de se considerar o volume residual da câmara fotoacústica (isto é, o volume ocupado pelo gás em frente do microfone somado ao volume do gás no canal que liga o microfone à câmara fotoacústica). Estas observações foram feitas quando eles tentaram explicar o efeito fotoacústico para frequências baixas e para pequenas espessuras da coluna de gás, ou seja, para situações onde $a_g l_g \ll 1$. Com isso, as expressões gerais para a variação da pressão na câmara fotoacústica sofrem algumas alterações, mas para casos onde $a_g l_g \gg 1$ as expressões são as mesmas exceto pela ausência do fator multiplicador $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Bibliografia

- [1] Bell, A. G.: *On the Production and Reproduction of Sound by light*: Am. J. Sci., **20**, 305 (1880).
- [2] Bell, A. G., Philos. Mag., **11**, 510 (1881).
- [3] Pfund, A. H., Science, **90**, 326 (1939).
- [4] Pao, Y. H.: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic Press, New York (1977).
- [5] Rosencwaig, A.; Gersho, A.: *Theory of Photoacoustic Effect with solids*, J. Appl. Phys., **47**, 64 (1976).
- [6] Rosecwaig, A.: *Photoacoustics an Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [7] Mandelis, A.: *Photoacoustic and Thermal Waves Phenomena in Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam (1987).
- [8] Tam, A.C., Rev. Mod. Phys., **58**, 381 (1986).
- [9] Vargas, H; Miranda, L. C. M., Phys. Rept., **161**, 43 (1988).
- [10] Mandelis, A.; Zver, M. M., J. Appl. Phys., **57**, 4421 (1985).
- [11] Jackson, W.; Amer, N. M., J. Appl. Phys., **51**, 3343 (1980).

- [12] Boccara, A. C.; Fournier, D.; Badoz, J., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 130 (1980).
- [13] Parker, J. G., *Appl. Opt.*, **12**, 2974 (1973).
- [14] McDonald, F. A.; Wetsel, G.C.Jr., *J. Appl. Phys.*, **49**, 2313 (1978).
- [15] Bertrand, L.; Monchalain, J.P.; Lepoutre, F., *Appl. Opt.*, **21**, 248 (1982).
- [16] Rousset, G.; Lepoutre, F.; Bertrand, L., *J. Appl. Phys.*, **54**, 2383 (1983).
- [17] Bults, G.; Horwitz, B. A.; Malkin, S.; Cahen, D., *Biochim. Biophys. Acta*, **679**, 452 (1982).
- [18] Baesso, M. L.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **40**, 1880(1989).
- [19] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **61**, 3025 (1987).
- [20] da Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; Miranda, L. C. M., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **20**, 1476 (1987).
- [21] Perondi, L. F.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **62**, 2955 (1987).
- [22] Helander, P., *J. Photoacoustic*, **1**, 103 (1982).
- [23] McQueen, D. H., *J. Phys. E*, **16**, 738 (1983).
- [24] Marquezini, M. V.; Cella, N.; Mansanares, A. M.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, (aceito para publicação).
- [25] Sessler, G. M., *J. Acoust. Soc. Am.*, **35**, 1354 (1963).
- [26] Sessler, G. M.; West, J. E., *J. Acoust. Soc. Am.*, **40**, 1433 (1966).
- [27] Morse, P. M., *Vibrations and Sound*, McGraw-Hill, N.Y., pp. 193 (1948).
- [28] Quimby, R.S.; Yen, W. M., *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 43 (1979).
- [29] McDonald, F. A., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 123 (1980).

- [30] Mandelis, A.; Teng, Y. C.; Royce, B. S. H., *J. Appl. Phys.*, **50**, 7138 (1979).
- [31] Lima, G. A. R.; Baesso, M. L.; Arguello, A. P.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **36**, 9812 (1987).
- [32] Korpiun, P.; Büchner, B., *Appl. Phys. B*, **30**, 121 (1983).

Capítulo 2

Aspectos experimentais

Neste capítulo apresentaremos os aspectos gerais da metodologia experimental da técnica fotoacústica, empregada em nossas medidas experimentais. Detalhes particulares de cada experimento serão abordados nas respectivas secções dos capítulos seguintes.

2.1 Espectrômetro fotoacústico

Nos experimentos onde estamos interessados no espectro de absorção óptica da amostra (lembrando que para amostras fotoquímica ou fotoeletricamente ativas, o espectro fotoacústico pode ser um pouco diferente do espectro de absorção óptica, pois o sinal é gerado somente pela parte da radiação absorvida que decai não radiativamente), faz-se necessário o uso do espectrômetro fotoacústico mostrado na figura 2.1.

A fonte de radiação é uma lâmpada de Xe (da Oriel Corp. modelo 6269, 1000 W) de emissão contínua do ultravioleta ao infravermelho próximo. A estabilidade da fonte de radiação é conseguida através de uma fonte de tensão estabilizada (Oriel Corp. modelo 6128).

A luz emitida passa por um modulador ("Chopper", PAR (EGG), modelo 191) que possui uma pá giratória cuja velocidade é selecionada por um controlador de velocidade, que varia de 2.5 a 100 rps de maneira estável, e a frequência de modulação é dada pela multiplicação da velocidade como o número de pás. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador, o sinal de referência da modulação, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico.

A luz modulada é então difratada, em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura (Jarrell-Ash, modelo 82-020). A rede de difração utilizada foi a de 1180 linhas por milímetro, com "blaze" em $500nm$, o que permite fazer uma varredura de 300 até $900nm$. A resolução é de $\lambda \pm 5nm$, ou seja uma banda passante de $10nm$ centrada em λ . A existência de ordens superiores de difração obriga o uso de um filtro amarelo (FUNBEC, modelo CO-55-26) que corta os picos de segunda que começam a aparecer depois de $580nm$.

Passando por um arranjo de espelhos e, em alguns casos, lentes (fabricados pela FUNBEC), o feixe de luz monocromático incide na célula fotoacústica, onde se encontra a amostra. Um detalhe da célula, normalmente utilizada, é mostrado na figura 2.2 (EDT modelo OAS 401.10). O microfone acoplado à célula (Brüel & Kjaer tipo 4148) tem uma resposta constante com a frequência de modulação desde alguns hertz até alguns quilohertz, com um pré-amplificador de ganho 100, e polarização de 28 volts. Pode-se colocar amostras sólidas, na forma de pó, com essa configuração.

O sinal do microfone é levado ao amplificador sintonizado, ou "lock-in" (PAR, modelo 124A) que é utilizado para detecção da intensidade e fase do sinal fotoacústico. A sensibilidade deste, permite medir sinais desde alguns nanovolts até $500mV$, em frequência de $0,2Hz$ a $210KHz$. A fase do sinal fotoacústico se refere à diferença de fase entre o sinal proveniente do microfone e o sinal de referência, proveniente do modulador. Se tudo ocorresse instantaneamente, queremos dizer, excitação, desexcitação, detecção, e a propagação das respectivas ondas nos respectivos meios, a fase do sinal fotoacústico seria zero, mas como isto não é real, sempre teremos algum atraso na fase do sinal fotoacústico durante tal processo.

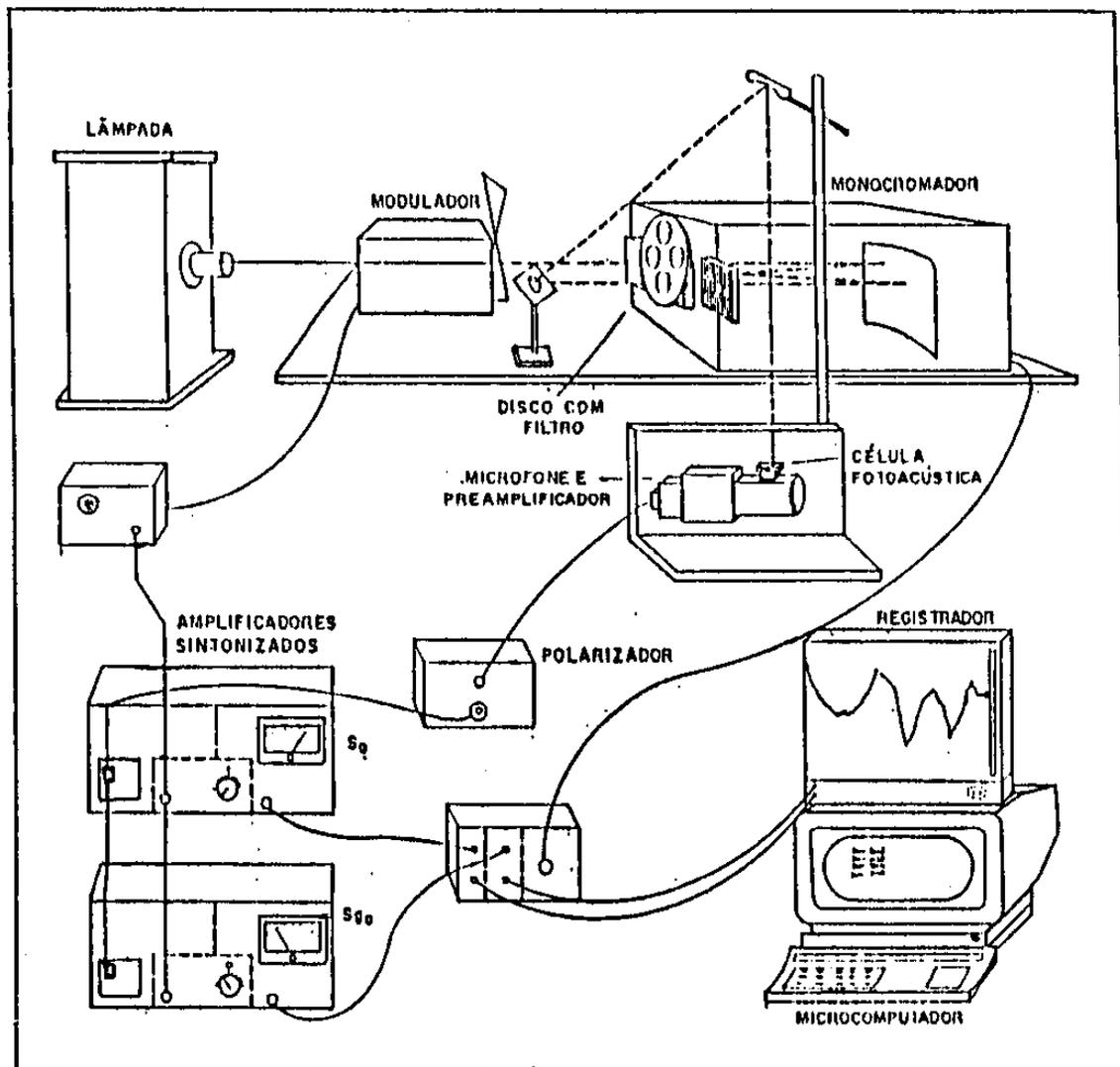


Figura 2.1: *Espectrômetro Fotoacústico*. A luz proveniente de uma lâmpada de Xe é modulada, difratada num monocromador, e um comprimento de onda é selecionado para incidir na amostra colocada na célula fotoacústica. Dois amplificadores sintonizados ("lock-in") determinam a intensidade e fase do sinal fotoacústico, que são armazenados num microcomputador para posterior análise.

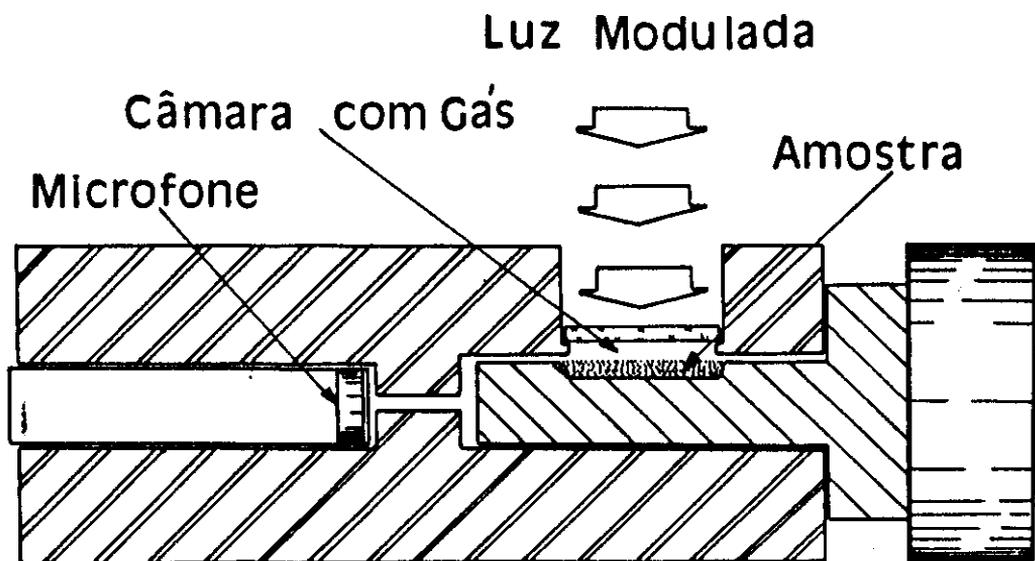


Figura 2.2: Célula fotoacústica. A câmara fotoacústica é cilíndrica com 6mm de diâmetro e 2mm de altura. Um pequeno duto liga esta ao microfone. (Vista do corte lateral da célula).

Tratar a fase do sinal fotoacústico de maneira absoluta, não faz muito sentido, ou seja, mesmo que se trabalhe com as mesmas amostras em duas medidas independentes e tudo se mantenha na mesma configuração experimental, exceto por algum pequeno detalhe (por exemplo: diferente posicionamento da amostra na célula, ou pequeno “esbarrão” no modulador, mudando sua posição no arranjo, etc.), a fase não será a mesma. Contudo, a diferença de fase do sinal fotoacústico, entre duas frequências de modulação diferentes, será invariante, dentro da suposição acima, pois esta diferença de fase depende estritamente de propriedades ópticas e térmicas da amostra e, uma vez ela sendo a mesma, o resultado da medida é reprodutivo.

Como, no “lock-in”, a fase do sinal é ajustada manualmente, então usa-se dois amplificadores “lock-ins”, um em fase (S_0) e outro em quadratura (S_{90}) em relação ao sinal de referência. O procedimento é feito da seguinte maneira: conecta-se o sinal do microfone nos dois “lock-ins”; ajusta-se a fase de modo que o sinal seja nulo em ambos; após isso gira-se de 90° ambos ajustes de fases de modo que os sinais tenham a mesma intensidade nos dois “lock-ins”; o último passo é manter um deles nesta posição (que é chamado de “em fase” ou S_0) e o outro gira-se 90° para a frente (que é chamado de “em quadratura”, ou S_{90}) zerando-se, assim, o sinal nesse “lock-in”. Com isso, a intensidade e fase do sinal fotoacústico podem ser obtidas através das componentes S_0 e S_{90} da forma:

$$S = \sqrt{S_0^2 + S_{90}^2} \quad (2.1)$$

$$\phi = \arctan \frac{S_{90}}{S_0} \quad (2.2)$$

sem ser preciso o ajuste manual como no caso de um único “lock-in”.

Usando esse procedimento, os sinais dos “lock-ins” S_0 e S_{90} , juntamente com o sinal do monocromador (a cada $1nm$, durante a varredura, um pulso é enviado) são enviados para uma interface [1] e desta para um microcomputador (Commodore,

modelo CBM 4032, 8 bits). Sendo assim, um programa de aquisição de dados [1] recebe as componentes do sinal S_0 e S_{90} para cada pulso do monocromador, ou seja, para cada $1nm$. O espectro é obtido usando a equação 2.1 para cada comprimento de onda (usando os dados armazenados de S_0 e S_{90}) e em seguida fazendo-se um gráfico no registrador x-y (Hewlett Packard, modelo 7046), obtém-se a curva $S(\lambda)$ versus λ , que é o espectro desejado.

Este procedimento foi utilizado antes num importante método desenvolvido por Cesar, Vargas, Pelzl e Miranda [2]-[3] chamado de Método da separação de espectros na fase ϕ ($MS\phi$). Se uma amostra possuir um sinal fotoacústico S proveniente de duas contribuições S_1 e S_2 (exemplo: duas camadas, dois centros absorvedores,...) o espectro obtido, numa dada frequência de modulação, pelo método acima, pode ser “projetado” em qualquer ângulo ϕ pela composição vetorial

$$S_\phi = S_0 \cos(\phi) + S_{90} \sin(\phi) \quad (2.3)$$

Dessa forma, haverá um ângulo ϕ_1 (ϕ_2) onde a “projeção de S_1 (S_2)” seja nula, então se diz que nesse ângulo se separa somente o espectro devido ao sinal S_2 (S_1).

Uma ilustração do que foi dito nos três últimos parágrafos é dada na figura 2.3.

2.2 Arranjo experimental para medidas não espectroscópicas

Quando não estamos interessados na dependência do sinal fotoacústico com o comprimento de onda, λ , não precisamos usar o espectrômetro, descrito acima, e sim usar um arranjo mais simples que não requer o uso do monocromador e nem de lâmpadas de arco de alta pressão, como a de Xe. Na figura 2.4 mostramos esse arranjo, onde também está mostrado a técnica da fase dos dois feixes (T2F) [4], onde em uma única frequência

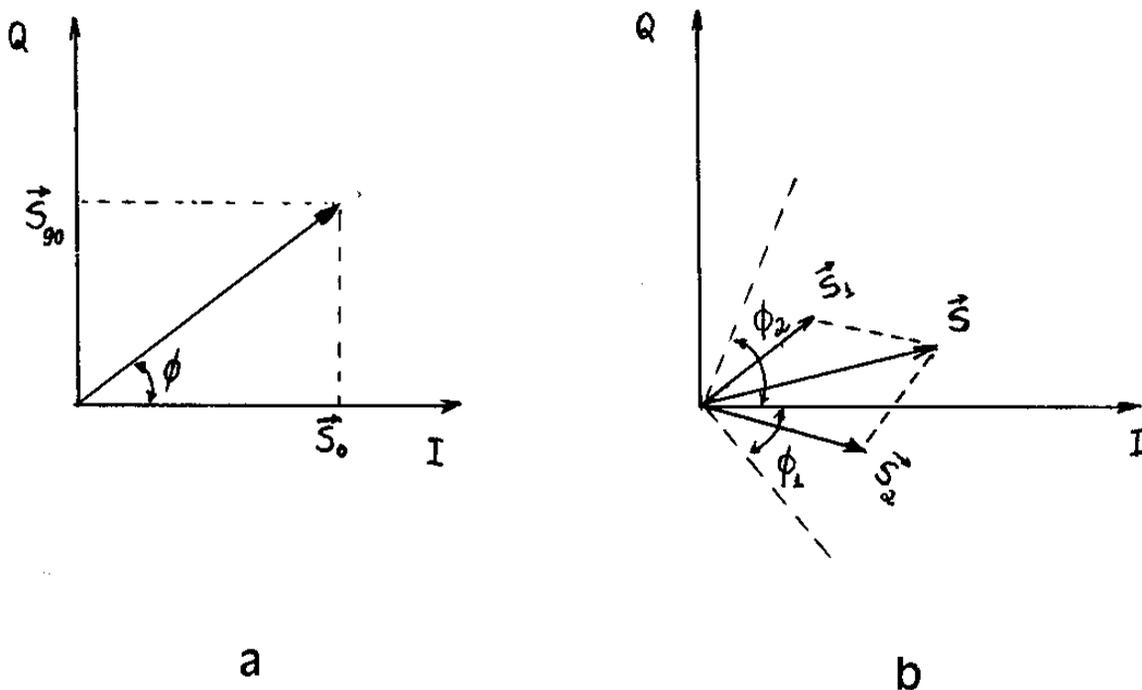


Figura 2.3: (a) Representação vetorial do sinal fotoacústico com suas projeções S_0 e S_{90} nos eixos em fase e quadratura, respectivamente. (Lembrando que o eixo em fase representa 0° em relação ao sinal de referência). (b) Representação da composição vetorial de $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ e os ângulos nos quais o eixo I necessita girar para se separar os espectros.

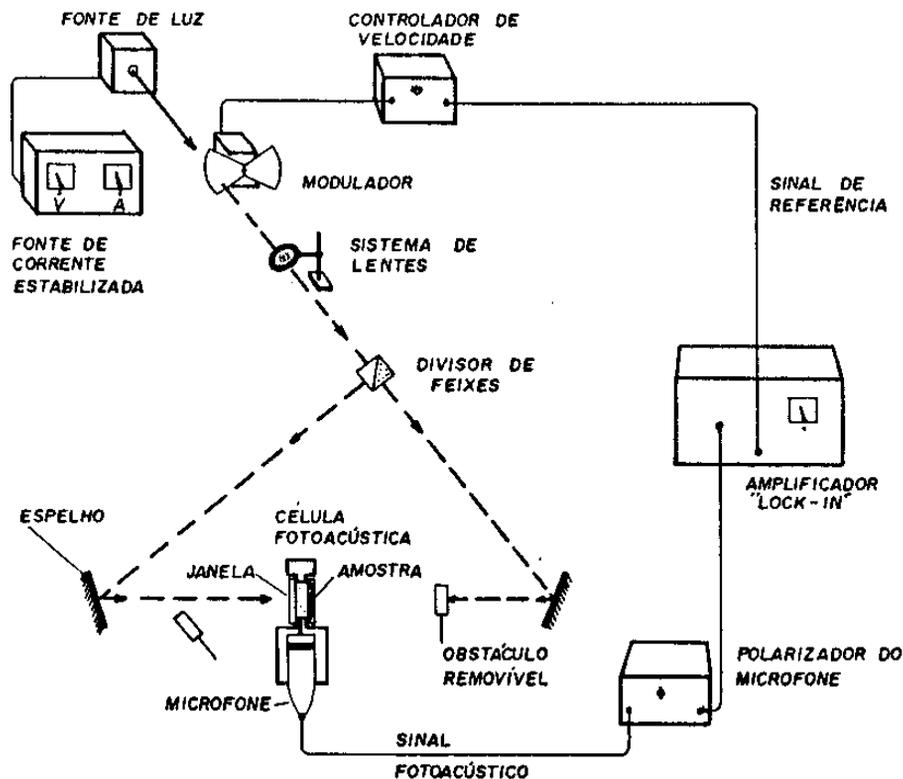


Figura 2.4: Arranjo experimental para medidas não espectroscópicas. Mostra-se também a possibilidade de se fazer incidência dianteira e traseira na amostra.

de modulação (f), mede-se as fases dianteira ϕ_D e traseira ϕ_T do sinal fotoacústico, das respectivas incidências dianteira e traseira, e se obtém a difusividade térmica, α_s , resolvendo a equação [4]

$$\tan(\phi_D - \phi_T) = \tanh(a_s l) \tan(a_s l) \quad (2.4)$$

lembrando que $a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}$ e l é a espessura da amostra.

A fonte de luz consiste de uma lâmpada de filamento de tungstênio (Flecta Halogen, 24V/250W), colocada numa caixa metálica que possui um orifício para a saída do feixe luminoso e uma ventoinha para refrigeração. Ela é alimentada por uma fonte de tensão estabilizada (TECTROL, modelo TCA 40-50A).

Quando se quer fazer medidas com incidências de luz dianteira e traseira usa-se um divisor de feixes (FUNBEC).

A célula fotoacústica usada nesse arranjo é mostrada na figura 2.5. A coluna de gás tem a forma cilíndrica, com 8mm de diâmetro e 2mm de altura. Esta coluna de gás é fechada de um lado por uma janela de quartzo, e do outro lado pela própria amostra. Desta câmara fechada saem dois dutos; um que liga esta à câmara do microfone, e outro que liga a um parafuso removível, a fim de evitar uma sobrepressão no condensador do microfone, quando se coloca a amostra na célula. Esta célula foi feita no IF-UNICAMP.

Assim como no espectrômetro, o microfone usado nesse arranjo (Brüel & Kjaer, modelo 4166) é de alta sensibilidade e com resposta constante no intervalo de frequência de $\sim 5Hz$ a $5KHz$.

Os demais equipamentos já foram descritos anteriormente. Vale ressaltar o uso de um único "lock-in" nesse arranjo: como não necessitamos de tantos pontos para uma varredura de frequência, como no caso da varredura em comprimento de onda (espectro), então a leitura da fase e intensidade do sinal fotoacústico é feita manualmente.

2.3 Configuração experimental para medidas "in vivo", usando a "Célula Aberta"

Das medidas experimentais em folhas vegetais, parte delas foi feita em folhas de milho "in vivo", ou seja, pequenos vasos com plantas de milho foram trazidos para o laboratório e usando-se a configuração mostgrada na figura 2.6, em lugar da célula

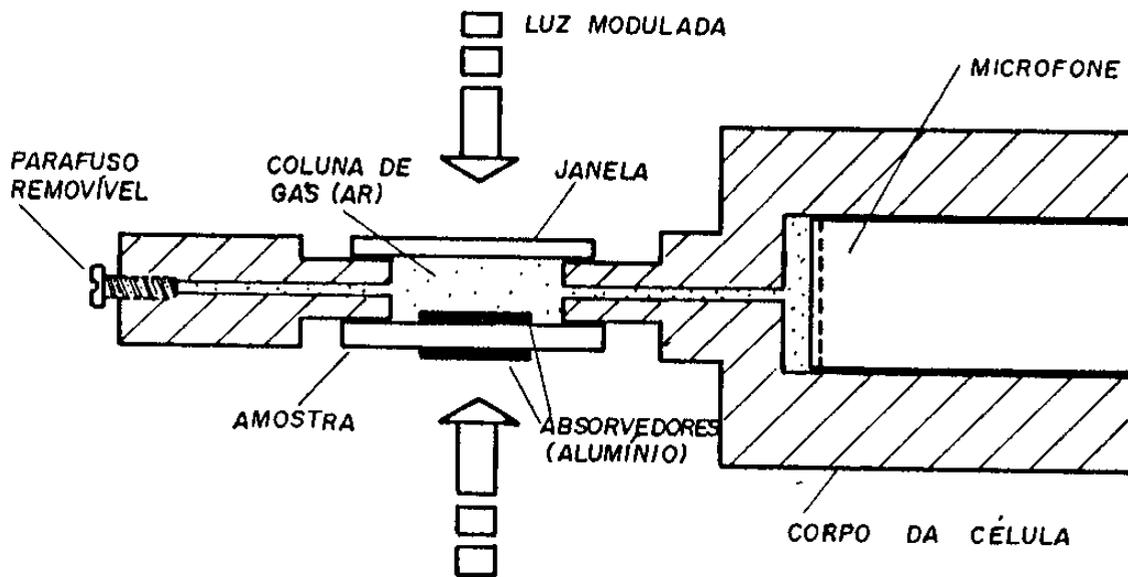


Figura 2.5: Célula fotoacústica usada para medidas experimentais não espectroscópicas. Com ela pode-se fazer incidência dianteira e traseira. (Vista do corte lateral da célula).

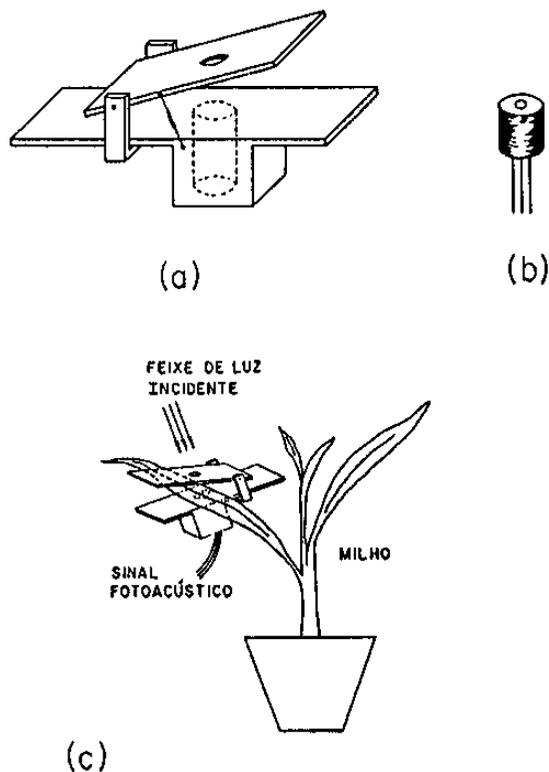


Figura 2.6: Configuração usada para medidas “in vivo”. (a) suporte para o microfone de eletreto; (b) microfone de eletreto (célula aberta); (c) representação da medida “in vivo”.

fotoacústica convencional do espectrômetro 2.1, fizemos os experimentos de maneira que a planta permanecia intacta.

Um microfone de eletreto comercial polarizado com 3V (2 pilhas comerciais, 1.5V) foi usado como nossa célula aberta (figura 2.4). Para facilitar o manuseio e a fixação da folha de milho em seu topo, fizemos um suporte em alumínio onde o encaixamos cuidadosamente, afim de não pressioná-lo lateralmente. Dessa maneira conseguimos posicionar o conjunto na direção do feixe de luz, usando prendedores típicos de bancada

óptica. No suporte, uma presilha foi instalada, com uma mola ajustável, a fim de que quando a folha fosse assentada sobre a célula, a pressão exercida pela presilha auxiliaria a fixação da folha. Isto foi necessário pois a folha, por estar presa ao “caule” da planta, muitas vezes, exerce um torque no sentido de desgrudar do topo do microfone, onde é usado graxa de silicone para a fixação e vedação. A presilha possui um orifício para a passagem da luz e um “o-ring” de borracha macia, sob este, que faz o contato com a folha, de tal maneira que a pressão não danifique a folha.

2.4 Características gerais com relação as amostras

A princípio nenhum preparo de amostra é necessário quando se usa a técnica fotoacústica, o que faz dela uma técnica não destrutiva. Pouca quantidade de amostra é necessária, ou seja pequenos discos da ordem de milímetros são usados. No caso da amostra em pó, também, usa-se uma pequena quantidade.

Comentamos na secção 1.3.4, que as amostras são classificadas de acordo com suas propriedades ópticas e térmicas. No caso de querermos que uma amostra seja termicamente grossa, podemos a partir da região de freqüência de modulação que ela é termicamente fina, aumentar a freqüência e passar para o regime termicamente grosso. O caso contrário também é possível, ou seja, passar de uma região termicamente grossa para termicamente fina, diminuindo a freqüência de modulação. O limite dessa versatilidade é dado pelo limite de baixa e alta freqüência que o aparato experimental oferece, ou seja, limites do modulador, microfone e “lock-in”. No caso da opacidade da amostra, a dependência do coeficiente de absorção, β , com o comprimento de onda, λ , pode fazer com que uma amostra seja opticamente transparente numa região de λ e opaca em outra. Entretanto, como normalmente usamos luz na região de 300 a 800 nanômetros, basicamente no visível, nossas amostras ficam fixas quanto a esta dependência. Portanto, se quisermos mudar a condição de opacidade, temos que trabalhar com a variação de espessura da amostra, mas este recurso não é muito versátil pois temos a limitação da espessura da amostra quando fazemos medidas com incidência traseira na amostra, que

é o caso da configuração da célula aberta e da célula de dois feixes (secções 2.3 e 2.2 respectivamente).

Um recurso para se conseguir a opacidade de amostras transparentes, e além disso, com absorção na superfície, é usar uma fina folha de alumínio em contato com a superfície da amostra, [5]. A folha de alumínio de $20\mu\text{m}$ de espessura e de 3 a 5 milímetros de diâmetro (dependendo da célula usada) é fixada, na segunda superfície da amostra, com uma fina camada de óleo (usado em microscópio, fabricado pela E. Merck Ag.Darmstadt). Uma pequena pressão sobre o alumínio, óleo e amostra, feita com um papel liso e absorvedor, faz com que o alumínio fique bem aderido à amostra garantindo o bom contato térmico e a fina camada de óleo, uma vez que o excesso de óleo é expelido para as bordas e absorvido pelo papel. Dessa maneira nem o alumínio nem a camada de óleo interferem no sinal fotoacústico, pois ambos são termicamente finos até alguns quilohertz de frequência de modulação, fazendo com que o calor seja instantaneamente transmitido para a superfície da amostra.

2.5 Generalidades

Voltando para as medidas espectroscópicas, normalmente as lâmpadas de arco de alta pressão, como é o caso da lâmpada de Xe que utilizamos, possui um espectro de emissão característico. Esta emissão varia com o comprimento de onda, como mostra a figura 2.7. Para neutralizar essa variação, os espectros fotoacústicos precisam ser normalizados com o espectro de emissão da lâmpada. Este é obtido usando o carvão (em pó) como amostra, no espectrômetro. Uma vez obtido o espectro de emissão da lâmpada, armazena-se no micro e depois normaliza-se ponto a ponto o espectro da amostra. Devido ao envelhecimento da lâmpada um cuidado precisa ser tomado, de estar sempre renovando o espectro do carvão normalizador.

No caso da célula aberta, quando utilizamos amostras transparentes, a normalização proposta na equação 1.55 está implícita tanto a normalização de V (que é o sinal

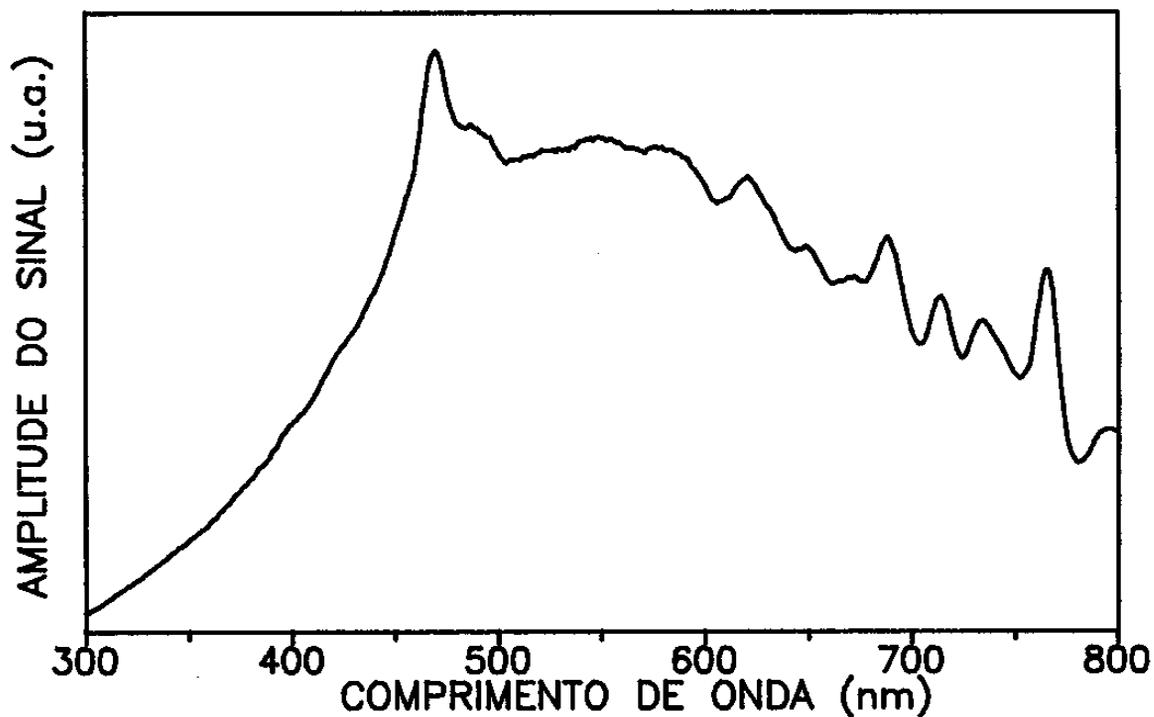


Figura 2.7: Espectro de emissão da lâmpada de Xe citada no texto. Foi tirado usando o carvão como amostra no espectrômetro fotoacústico.

da amostra) quanto a de V_D (que é o sinal da membrana) com relação ao carvão. O sinal direto na membrana V_D , é conseguido colocando-se uma janela de quartzo no topo da célula ao invés da amostra, assim toda a luz incidente na janela vai ser transmitida pela janela e irá incidir na membrana do microfone.

Com relação ao microfone, se estivermos usando os microfones tipo B & K, não precisamos pensar em normalização do sinal fotoacústico quando fazemos uma dependência do sinal com a frequência de modulação, pois estes microfones possuem uma resposta constante no intervalo de frequência que trabalhamos. Entretanto, quando se usa a célula aberta, a dependência de frequência do sinal fotoacústico precisa ser normalizada quando a amostra é opaca e, no caso de amostras transparentes usar as expressões dadas na secção 1.4 (veremos isso no capítulo 4).

A dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação é de grande importância no estudo de propriedades ópticas e térmicas dos materiais. Com a intensidade do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação, podemos avaliar que mecanismo está predominando na geração do sinal, e através de um ajuste numérico dos dados experimentais, da própria intensidade do sinal ou da fase deste com a expressão teórica desse mecanismo, podemos determinar tais parâmetros como: difusividade térmica, tempo de relaxação não radiativa, condutividade térmica, coeficiente de absorção óptica, etc. Isto será explorado nos capítulos seguintes.

Com a aquisição, por parte do laboratório, de novos microcomputadores (PC-XT, SID, modelo 502) e interfaces comerciais (STD, modelo AD851) dispoño de controles analógico-digital e digital-analógico, foi possível aprimorar o sistema, já existente, de aquisição de dados, onde novos "software" [6] foram desenvolvidos. Com isso, os experimentos ficaram mais rápidos e versáteis. Durante o nosso trabalho, usamos o antigo sistema de aquisição de dados, descrito anteriormente.

Bibliografia

- [1] Cavalleiro, F. R. F., Tese de mestrado, FEC-UNICAMP (1985).
- [2] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Pelzl, J.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **55**, 3460 (1984).
- [3] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *J. Phys. D*, **18**, 599 (1985).
- [4] Pessoa Jr., O.; Cesar, C. L.; Patel, N. A.; Vargas, H.; Ghizoni, C. C.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **59**, 1316 (1986).
- [5] Bento, A. C., Tese de mestrado, IF-UNICAMP (1987).
- [6] Mansanares, A. M., Tese de Doutorado, IF-UNICAMP (Fase Final).

Capítulo 3

Estudo em Materiais Poliméricos

3.1 Introdução

Uma grande variedade de materiais poliméricos de diferentes tipos podem ser encontrados em inumeráveis aplicações tecnológicas. Assim como proposto por Saunders [1], classifica-se tais materiais como orgânicos ou inorgânicos e, como subgrupo de cada um desses grupos, naturais ou sintéticos. Os polímeros com os quais trabalhamos são orgânicos e sintéticos, a saber: Polietileno de baixa densidade (PEBD) e o Poliestireno (PS).

Materiais poliméricos como o PEBD e o PS são compostos de longas cadeias moleculares que não são ligadas umas às outras por ligações covalentes. Com isso, quando este tipo de material é aquecido sob pressão pode-se moldar em um novo formato, que quando resfriado manterá esse novo formato. Pode-se repetir esse processo indefinidas vezes (desde que a decomposição térmica não ocorra). Tais polímeros são denominados de termoplásticos [1].

A utilização dos plásticos, principalmente dos termoplásticos, nos dias atuais é

muito grande. Dentre eles o PEBD e o PS são os mais empregados. Isto pode ser verificado pelas toneladas anuais produzidas desses materiais, por exemplo, nos Estados Unidos [2] e no Brasil [3].

O desenvolvimento da tecnologia de polímeros nas últimas décadas tem mostrado a transição entre o trabalho empírico e a ciência dos polímeros [2]. Isto requer técnicas nas quais as propriedades físicas destes materiais possam ser analisadas, tais como ópticas, térmicas, mecânicas e elétricas. Uma revisão das técnicas de caracterização e análise dos polímeros orgânicos sintéticos é dada por Smith e colaboradores [4].

A vasta aplicabilidade, os métodos de fabricação, classificação, nomenclatura, etc., dos polímeros orgânicos sintéticos podem ser encontrados de uma maneira introdutória nas referências [1]–[3]. Em especial, na referência [3], aspectos referentes à situação Brasileira em relação a esses materiais, quanto à produção, local de produção, e processos de fabricação utilizados, é apresentada.

Neste capítulo apresentaremos dois estudos que fizemos onde a técnica fototérmica é empregada para investigar e monitorar processos de reticulação e dopagem no PEBD e no PS, respectivamente.

3.2 Monitoramento da Reticulação do Polietileno de Baixa Densidade

A técnica fototérmica tem se desenvolvido como uma técnica não destrutiva para investigação de materiais. No caso dos polímeros, os trabalhos publicados se referem ao desenvolvimento das técnicas fototérmicas para medir propriedades térmicas dos polímeros, como a difusividade térmica [5]–[8] e condutividade térmica [9]. Alguns trabalhos têm sido relacionados com o espectro de absorção óptica, em especial ao perfil de profundidade de amostras poliméricas, pelo monitoramento da variação de picos de absorção óptica com a frequência de modulação, na região do infra-vermelho próximo

[10]-[11].

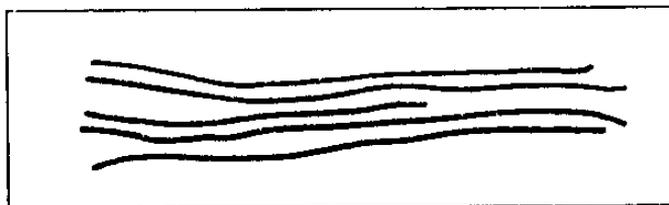
A versatilidade da técnica fototérmica está no fato de que o sinal fotoacústico produzido depende tanto da quantidade de calor gerada na amostra quanto de como esse calor se difunde na amostra. O parâmetro que mede a razão de difusão de calor na amostra é a difusividade térmica α , lembrando que

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (3.1)$$

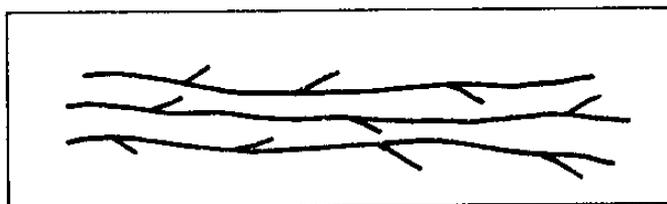
onde k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e C é o calor específico a pressão constante. Assim como o coeficiente de absorção óptica, a difusividade térmica é única para cada material, por isso é que α é um importante parâmetro físico de monitoramento.

Como pode ser observado nas referências citadas acima, a técnica fototérmica nos oferece duas possibilidades como técnica de monitoramento. Uma delas, como técnica espectroscópica monitorando a evolução dos espectros fotoacústicos durante o período de processamento da amostra. Uma outra possibilidade é a de usar a técnica fototérmica para estudar como a difusão térmica é afetada por um dado tratamento na amostra. É nesta segunda possibilidade que nos baseamos para propor um método de monitoramento da reticulação de polímeros, através de medidas da difusividade térmica, α .

A reticulação é um processo químico no qual se produz ligações covalentes entre duas ou mais cadeias poliméricas lineares ou ramificadas (que é o caso do PEBD), resultando em cadeias reticuladas, ou seja com ligações cruzadas, ou ainda tridimensionais [2]. Na figura 3.1 é dada uma representação esquemática dos tipos de cadeias poliméricas.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1: Representação das cadeias poliméricas [3]: (a) cadeia linear; (b) cadeia ramificada; (c) cadeia reticulada.

Número da amostra	Espessura l (μm)	Tempo de imersão na solução Di-Cup t (horas)	Tratamento térmico após imersão de $150^{\circ}C$ por 10 minutos SIM/NÃO
1	200	não tratada	SIM
2	190	2	NÃO
3	200	2	SIM
4	195	12	NÃO
5	270	12	SIM
6	190	24	NÃO
7	230	24	SIM

Tabela 3.1: Amostras de PEBD utilizadas.

3.2.1 Preparação das amostras e experimento

As amostras de Polietileno de baixa densidade (PEBD) que utilizamos são provenientes da Indústria Poliolefinas (São Paulo) e foram preparadas pelo grupo do Prof. Fernando Galembeck no Instituto de Química (IQ) da Unicamp.

Filmes de PEBD foram imersos em uma solução de Peróxido de Dicumila (Di-Cup), conhecido agente reticulante para o PEBD [12], na proporção em peso 20% Di-Cup e 80% Tolueno. A imersão foi de 2, 12 e 24 horas à temperatura ambiente e depois as amostras foram tratadas termicamente durante 15 minutos a $150^{\circ}C$. A tabela 3.1, resume as condições de cada amostra.

Todas as amostras da tabela 3.1 foram impregnadas com uma fina camada de óxidos de manganês e cobalto MnO_2/CoO que produz um filme fino escuro sobre a superfície das amostras que é um forte absorvedor de luz visível [13]. A impregnação consistiu em mergulhar as amostras numa solução contendo:

0,2 molar de $KMnO_4$ (Permanganato de Potássio)

0,2 molar de HNO_3 (Ácido nítrico)

0,44 molar de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Nitrato de Cobalto)

à temperatura de $80^\circ C$ durante 100 minutos. Após isso as amostras foram exaustivamente lavadas com água destilada e secas a $60^\circ C$ durante 90 minutos. O resultado disso é o filme de MnO_2/CoO na superfície das amostras. Esta impregnação foi necessária para satisfazer a condição de absorção superficial usada como condição de contorno nas aproximações das equações teóricas para o sinal fotoacústico.

Usando o arranjo experimental apresentado na secção 2.2, os discos de PEBD (amostras $n^\circ 1 - 7$), de $12mm$ de diâmetro, foram fixados na célula fotoacústica com graxa de silicone, e com a incidência de luz modulada traseira fizemos a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para cada amostra. Neste arranjo, temos a configuração de transmissão, ou seja, o calor gerado na superfície da amostra, devido a conversão da luz em calor no filme fino de MnO_2/CoO , irá difundir através da amostra antes de atingir a câmara fotoacústica, onde ele causa variação de pressão detectada pelo microfone. A atenuação da onda térmica na amostra é basicamente determinada pela difusividade térmica da amostra. Assim, pelo monitoramento do sinal fotoacústico em função do tratamento do Di-cup, podemos medir a difusividade térmica e obter sua evolução com o tratamento da amostra.

3.2.2 Medida da difusividade térmica

A difusividade térmica, normalmente é obtida da dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação [5]–[9]. Da dependência de frequência percebemos que o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico é o de difusão térmica, no intervalo de frequências de 6 a $15Hz$, pois a amplitude do sinal decrescia exponencialmente com \sqrt{f} . Isto é mostrado na figura 3.2. Abaixo mostramos esse comportamento

pelas expressões teóricas.

Na configuração de iluminação traseira esquematizada na figura 3.3, onde a absorção ocorre na superfície da amostra, a equação 1.8, que representa a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG (difusão térmica), se transforma em

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{\frac{1}{2}} e^{j(\omega t - \frac{1}{2})}}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l)} \quad (3.2)$$

onde estamos usando a mesma simbologia do capítulo 1. Para uma amostra termicamente fina, $\sigma_s l \ll 1$, a equação 3.2 se reduz a

$$\delta P \simeq \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{\frac{1}{2}} \alpha_s e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} T_0 l_g l k_s f^{\frac{3}{2}}} \quad (3.3)$$

ou seja a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-1.5}$ quando se aumenta a frequência de modulação. Por outro lado, se a amostra é termicamente grossa, $\sigma_s l \gg 1$, temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{\frac{1}{2}} \exp[-l(\frac{\pi f}{\alpha_s})^{\frac{1}{2}}]}{\pi T_0 l_g k_s f} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - la_s)} \quad (3.4)$$

A equação 3.4 mostra que, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com \sqrt{f} como $(\frac{1}{f} \exp(-a\sqrt{f}))$, onde $a = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}}$. Neste caso, a difusividade térmica, α_s , pode ser obtido do ajuste do sinal fotoacústico pelo coeficiente $a = \sqrt{\frac{\pi l^2}{\alpha_s}}$ na expressão

$$S = \frac{A}{f} \exp(-a\sqrt{f}) \quad (3.5)$$

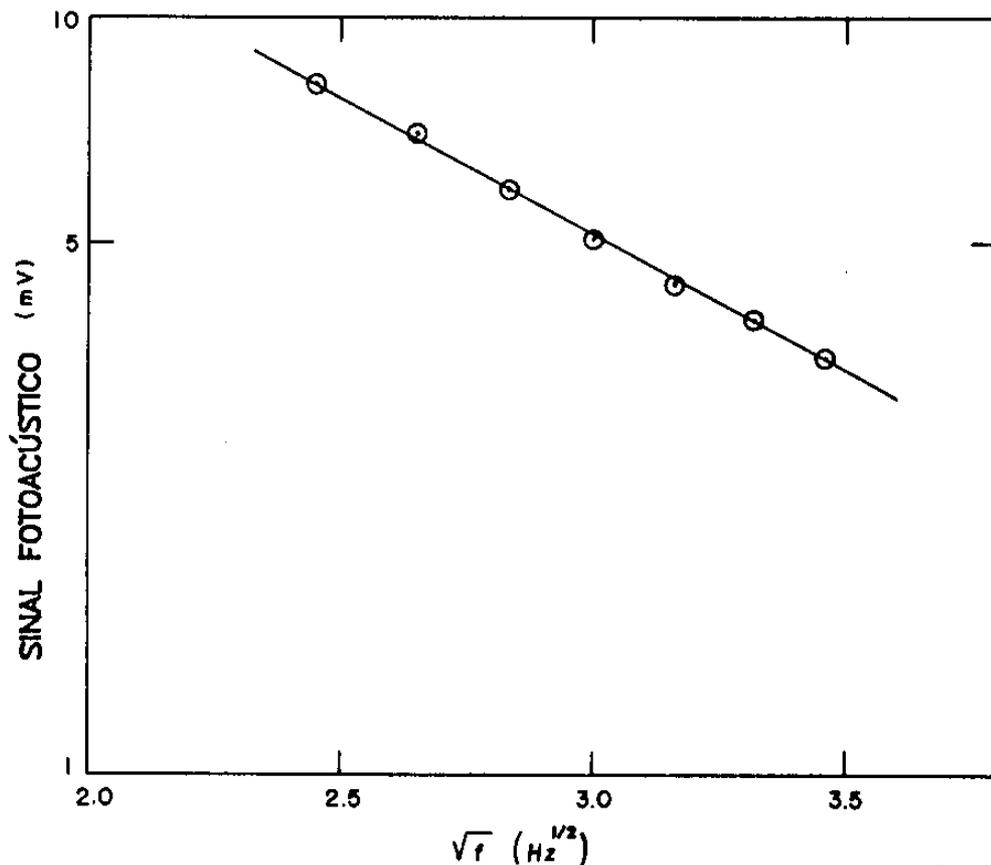


Figura 3.2: Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a amostra n° 7. Este tipo de comportamento foi o mesmo para as outras amostras. A linha sólida representa o ajuste da expressão 3.5 do texto com os dados experimentais.

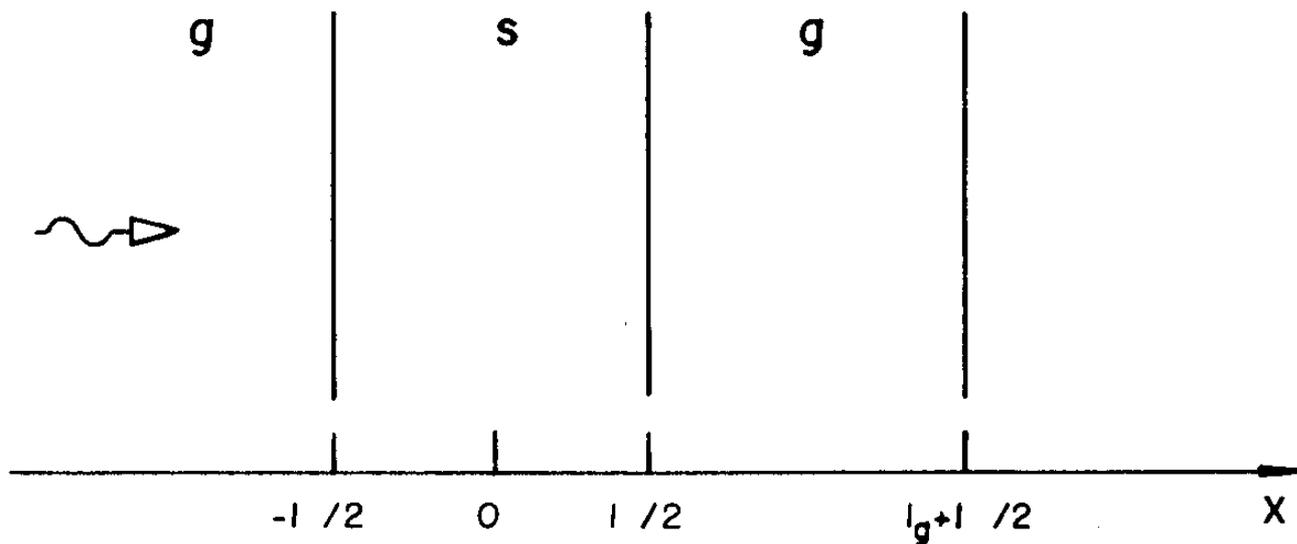


Figura 3.3: Geometria esquemática para geração do sinal fotoacústico na qual a incidência do feixe de luz modulada incidente é totalmente absorvido em $x = -\frac{1}{2}$. Esta condição é satisfeita, para as amostras de PEBD, pela impregnação do filme fino de MnO_2/CoO .

Número da amostra	Difusividade térmica $\alpha(cm^2/s)$
1	0,00184
2	0,00166
3	0,00211
4	0,00167
5	0,00243
6	0,00179
7	0,00239

Tabela 3.2: Resultados obtidos para a difusividade térmica das amostras.

onde S é o sinal fotoacústico e A e a são parâmetros a serem ajustados.

3.2.3 Resultados e Discussão

Na figura 3.2, mostramos um gráfico da amplitude do sinal fotoacústico da amostra nº 7 em função da raiz quadrada da frequência de modulação. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a expressão 3.5. O resultado obtido para α dessa amostra foi $\alpha = 0,00239cm^2/s$. O mesmo procedimento foi repetido para todas as amostras e os resultados estão resumidos na tabela 3.2.

Como pode-se ver da tabela 3.2, os valores de α para as amostras que não foram reticuladas, ou seja, nº 1,2,4,e 6, permaneceu constante a menos de uma pequena variação. Apesar das amostras nº 2,4 e 6 terem sido imersas na solução Di-cup, elas não foram tratadas termicamente com a finalidade de serem amostras controles em função do tempo de imersão. Portanto, não sendo completado o processo de reticulação (pois, o Di-Cup é um catalizador que requer altas temperaturas, entre 150 – 175°C) era esperado essa não variação para α . Os resultados obtidos para α estão em boa concordância com o valor conhecido da literatura, $\alpha = 0,00175cm^2/s$ para o PEBD [14]. No caso

das amostras nº 3,5, e 7 houve em aumento do valor de α a partir da amostra não tratada. A figura 3.4 mostra que quando aumentamos o tempo de imersão na solução Di-Cup a difusividade térmica aumenta até atingir uma saturação em torno do valor $\alpha = 0,0024\text{cm}^2/\text{s}$ após 10 horas. Este valor de saturação é maior do que o valor da difusividade do polietileno de alta densidade, PEAD, $\alpha = 0,0022\text{cm}^2/\text{s}$. Para explicar esse comportamento de α , nós verificamos se a densidade, ρ , das amostras variaram ou não. O resultado das medidas de ρ permanece no valor da amostra não tratada, $\rho = 0.92\text{g}/\text{cm}^3$. Assim, pela equação 3.1, vemos que a mudança em α fica sendo atribuída pela variação na condutividade térmica, k , e no calor específico, C , em função do tratamento. Entretanto, não se espera variação no calor específico quando existe um processo de reticulação. Os valores de C para líquidos e sólidos são, em geral, da mesma ordem de grandeza [15]. Isto não acontece com a condutividade térmica, pois a diferença entre os valores de k para sólidos e líquidos pode variar de várias ordens de grandeza. Com isso, atribuímos o comportamento de α mostrado na figura 3.4 para um aumento da condutividade térmica do PEBD quando se processa reações de ligação cruzadas (reticulação). O aumento do grau de reticulação na amostra provoca um aumento da condutividade térmica, semelhante ao que acontece com um aumento da cristalinidade.

Com os dados da figura 3.4 podemos estimar a escala de tempo para a variação de α atingir a saturação. Isto pode ser feito pelo ajuste dos dados experimentais de α por uma função do tipo

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1[1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad (3.6)$$

Nesta expressão α_0 é a difusividade térmica da amostra não tratada (nº 1), α_1 é a diferença induzida pelo tratamento na difusividade térmica, e τ é o tempo para atingir a saturação. Usando os dados da figura 3.4 obtemos

$$\alpha = 0,00184 + 0,0057[1 - \exp(-\frac{t}{3,066})]$$

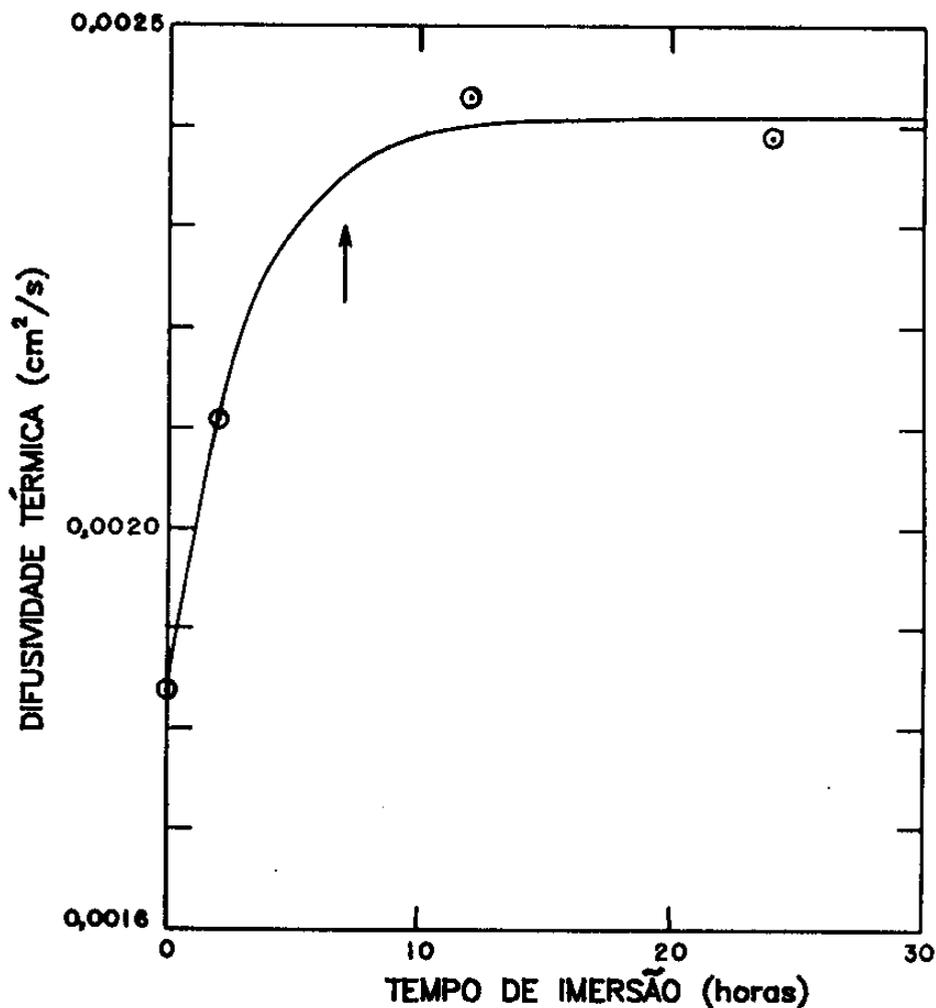


Figura 3.4: Difusividade térmica das amostras PEBD em função do tempo de imersão na solução Di-Cup (amostras nº 1, 3, 5 e 7). A linha sólida representa o ajuste da expressão 3.6 do texto com os dados obtidos para α .

A soma dos quadrados dos resíduos e o erro no ajuste foram 1.34×10^{-9} e 0.83%, respectivamente. Isto significa que o tipo de função escolhida dá uma boa descrição da evolução de α em função do tempo de imersão na solução Di-Cup. Desta expressão segue que 90% da saturação (ou seja, $\alpha = 0,00241\text{cm}^2/\text{s}$) é atingido por volta de 7 horas de imersão de nossas amostras na solução Di-Cup. Isto está indicado pela seta na figura 3.4. É consequência também desta expressão, que a mudança induzida em α pelo tratamento de 24 horas em Di-Cup (nominalmente, $0,00057\text{cm}^2/\text{s}$) está em torno de 31% da difusividade térmica da amostra de PEBD não tratada.

Como uma verificação final dos resultados acima para o monitoramento da reticulação no tratamento com o Di-Cup, vamos analisar os espectros de infravermelho das amostras (obtidos no IQ pelo grupo do Prof. F. Galembeck). Os espectros foram obtidos após a imersão e antes do tratamento térmico. Na figura 3.5 mostramos os espectros da amostra não tratada e da amostra imersa 24 horas (amostra nº 7). As bandas em 850 , 1075 , 1100 , 1150 , e 1260cm^{-1} são devidas ao Di-Cup como verificado, comparando com espectro do Di-Cup puro. Na figura 3.6 mostramos a evolução das intensidades dos picos de absorção 850 e 1260cm^{-1} , em função do tempo de imersão. Pelas figuras 3.5 e 3.6 podemos ver que realmente houve absorção do agente reticulador (Di-Cup) por parte da amostra. Entretanto, o grau de reticulação obtido por este tratamento foi muito baixo, como verificado pela extração das amostras com tolueno em um aparelho Soxhlet (no IQ); a fração do gel foi menor que 1% em todos os casos (amostras nº 3, 5 e 7). Portanto, mesmo para um tratamento de baixo grau de reticulação a técnica fototérmica é suficientemente sensível para monitorar o processo da reticulação do PEBD.

3.3 Estudo do Poliestireno dopado com Iodo

O Poliestireno (PS) é um importante plástico, cujo interesse comercial teve início na década de 1930 quando se descobriu que esse material tinha características de um bom isolante elétrico [1]. Ao longo desses anos, estudos de propriedades térmicas, como calor

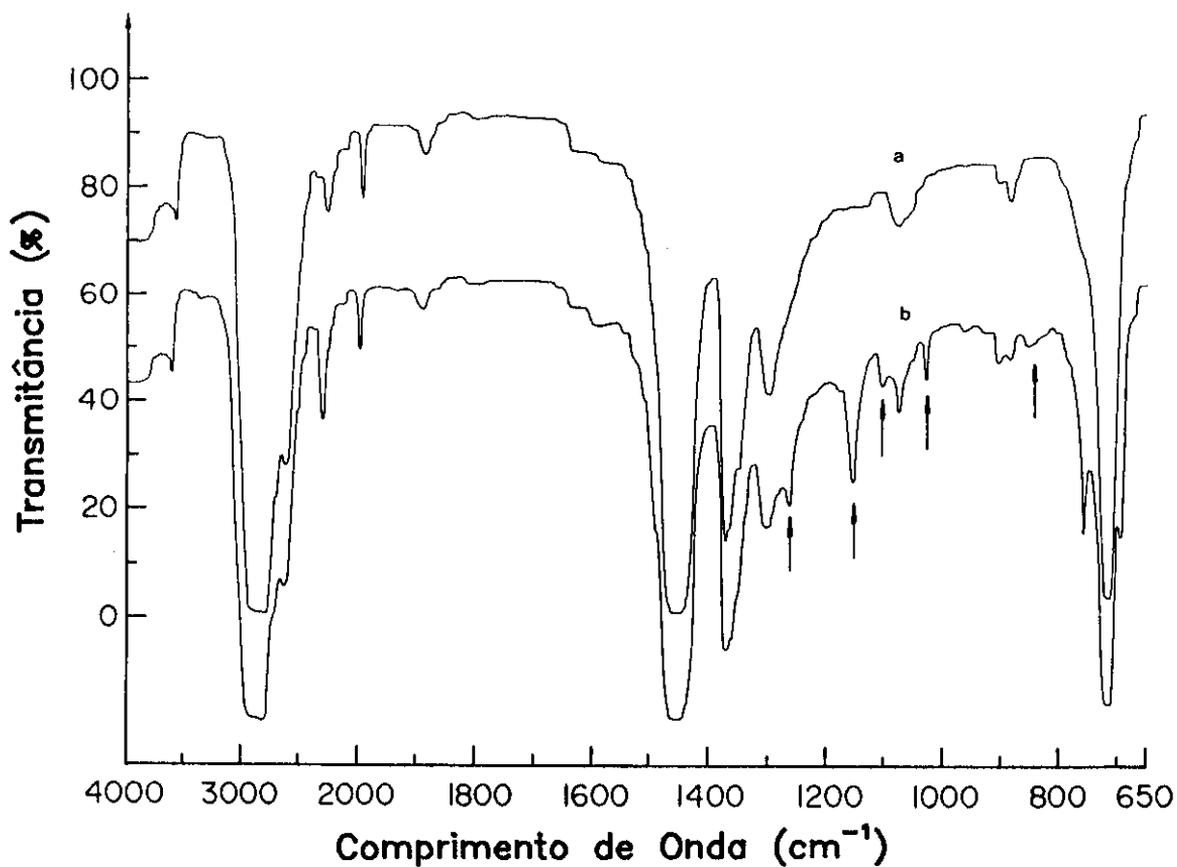


Figura 3.5: *Espectro infravermelho da (a) amostra não tratada (n^o 1) e da (b) amostra imersa 24 horas na solução Di-Cup (n^o 7). As setas indicam as posições das bandas citadas no texto.*

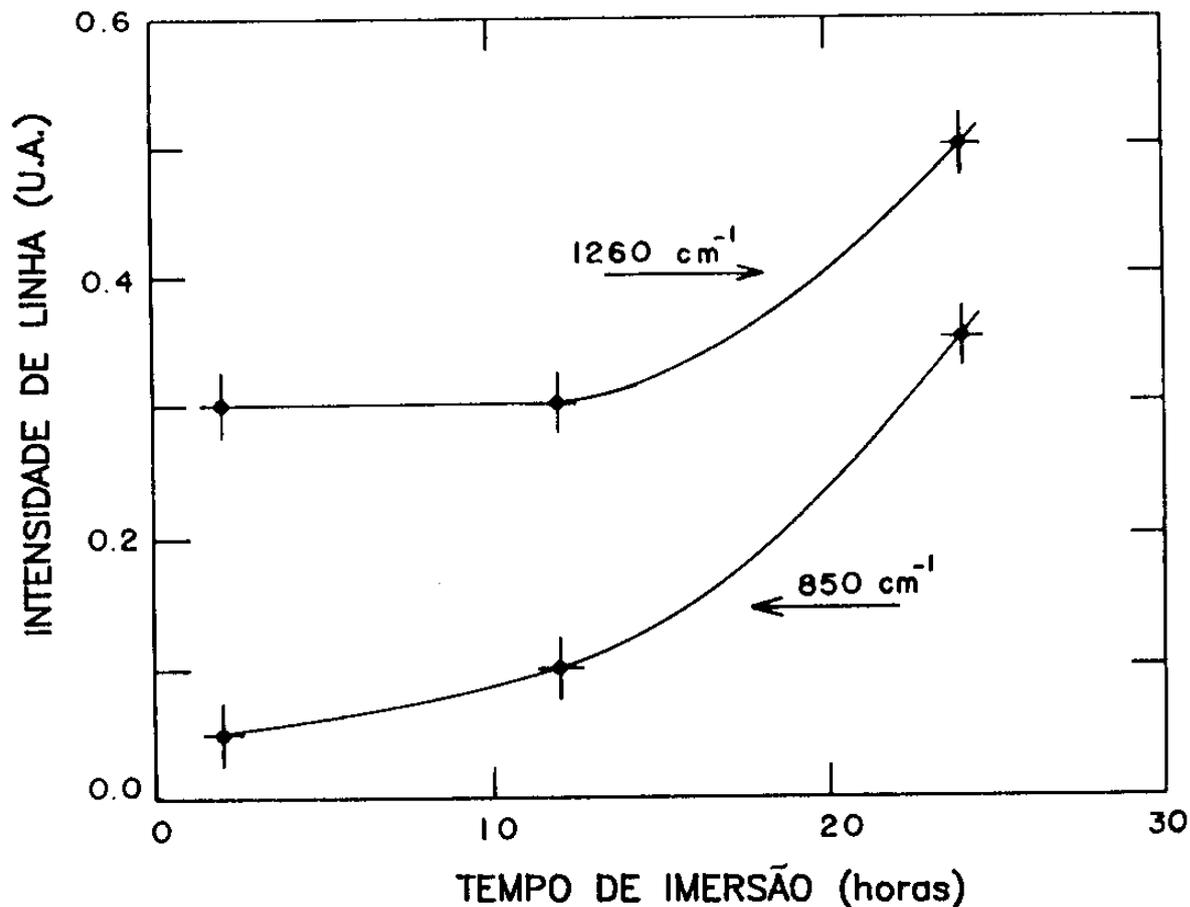


Figura 3.6: Evolução das intensidades dos picos de absorção 850 e 1260 cm^{-1} das amostras tratadas, em função do tempo de imersão na solução Di-Cup.

específico [16], e propriedades elétricas [17]–[18] têm colaborado para o desenvolvimento e caracterização do PS.

Recentemente, um estudo feito por Torres-Filho e colaboradores [19], mostrou a capacidade de se fazer marcas em filmes de poliestireno dopado com iodo. Esta capacidade foi evidenciada da seguinte maneira: Expondo, por alguns segundos, o filme de poliestireno dopado com iodo ($PS : I_2$) ao feixe de laser de argônico ($cwAr^+$), a região de interação muda da cor avermelhada para incolor (transparente), deixando uma nítida marca com as características geométricas da secção transversal do laser incidente. Este processo de marcação é reversível, ou seja, expondo-se novamente o $PS : I_2$ ao vapor de iodo a coloração avermelhada é resgatada. Como uma continuação desse trabalho, nos propomos a investigar a cinética do processo de dopagem do poliestireno em vapor de iodo (em colaboração com o grupo do Prof. L.C.M. Miranda LAS-INPE), utilizando a técnica fototérmica. Em especial, introduzimos aqui o tempo de relaxação térmica não radiativa, τ , e o tempo de difusão característico, τ_β [20], como parâmetros de monitoramento.

3.3.1 Preparação das amostras e experimento

As amostras foram preparadas pelo grupo do Prof. Miranda - INPE, usando resinas de PS fabricadas pela Estireno do Nordeste S.A., e foi livre de aditivos. Os filmes atáticos (polímeros lineares com distribuição aleatória dos grupos pendentes de cada lado ao longo da cadeia) de PS foram obtidos de uma solução 5% em peso depositada, a temperatura ambiente, sobre um vidro plano e limpo. Desse modo, os filmes produzidos são homogêneos, transparentes e sem buracos vazados. Uma vez conseguido os filmes, várias lâminas dos mesmos foram expostas ao vapor de iodo. Todas as lâminas de PS, com espessuras entre 25 a $30\mu m$ tinham as mesmas condições de dopagem, ou seja, foram colocadas num recipiente fechado contendo iodo na fase sólida, e a distância entre as lâminas de iodo sólido foram as mesmas para todas as lâminas. O que diferenciou uma amostra $PS : I_2$ da outra foi o tempo de exposição ao Iodo (60, 120, 150, 180, 240

e 300 minutos de exposição).

Para as medidas espectroscópicas, utilizamos o espectrômetro fotoacústico apresentado na secção 2.1. Além de ser usado para a obtenção dos espectros, utilizamos este arranjo para a dependência em frequência do sinal fotoacústico. Uma vez conhecidas as bandas de absorção, fixamos o monocromador no comprimento de onda do pico de absorção de cada uma delas, a fim de obtermos a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz monocromática incidente. Vale ressaltar que nesta configuração (ver célula fotoacústica figura 2.2) a incidência de luz é dianteira.

Para as medidas de difusividade térmica utilizamos o mesmo arranjo e mesmo método utilizado no estudo do PEBD (secção 3.2). Apenas duas modificações: a célula fotoacústica foi substituída pela célula aberta (ver figura 1.4) a qual também possui configuração de transmissão; e a condição de absorção superficial foi satisfeita utilizando uma fina folha de Alumínio aderida à superfície das amostras $PS : I_2$ (ver secção 2.4) e não pela impregnação de MnO_2/CoO .

Das lâminas de $PS : I_2$ retiramos os discos para serem usados na célula do espectrômetro, com diâmetro de $5mm$, e na célula aberta, com diâmetro de $8mm$. Os discos de alumínio utilizados, para as amostras $PS : I_2$ na configuração não espectroscópica, foram de $5mm$ de diâmetro e $20\mu m$ de espessura.

3.3.2 Medidas dos tempos de relaxação não radiativos e difusividade térmica

Na secção 1.5 comentamos o fato de se considerar o tempo de relaxação não radiativo para a geração do sinal fotoacústico. Estudo da desexcitação não radiativa, via efeito fotoacústico, tem sido explorado por Powell e colaboradores [21]–[22]. A idéia básica era conectar o tempo de vida do estado excitado τ , com o ângulo de fase ϕ no qual o sinal fotoacústico é máximo por: $\tau = \frac{\tan(\phi)}{2\pi f}$. A dificuldade nesse modelo é o

cuidado a ser tomado na medida de ϕ , que seria a diferença de fase absoluta em relação a uma referência, além do fato de estar contida em ϕ o tempo de transiente térmico do ponto de geração do calor até a superfície da amostra (pensando em termos do modelo de difusão térmica). Entretanto Vargas e Miranda têm demonstrado [20,23] a obtenção do tempo de relaxação não radiativa, τ , e tempo de difusão característico dentro do comprimento de absorção óptica, τ_β , tanto pelo método da separação do espectro na fase ϕ quanto pela dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação.

Primeiramente precisamos saber qual é o mecanismo predominante para a geração do sinal fotoacústico. Em seguida, incluir o fator $\frac{1}{1+j\omega\tau}$ para se considerar o tempo de relaxação não radiativo (ver secção 1.5). Finalmente do ajuste de curva para a expressão teórica da fase do sinal fotoacústico com os dados experimentais, na dependência de frequência, obter os parâmetros τ e τ_β que usaremos para monitorar o processo de dopagem do PS com iodo.

Fizemos a aquisição dos espectros fotoacústicos para identificar os picos de absorção do $PS : I_2$. Na figura 3.7 mostramos um espectro típico obtido. Quando comparamos estes espectros com o espectro do poliestireno puro, que possui bandas de absorção abaixo de $270nm$, duas novas bandas estão presentes nos espectros das amostras de polietileno dopadas com iodo, $PS : I_2$; uma delas entre 420 e $580nm$ com um pico em $495nm$, e outra entre 270 e $420nm$ com um pico em $310nm$. A banda centrada em $495nm$ é devida a banda do I_2 molecular, que em solução com solvente não reativo é localizada em $520nm$ [24], mas tende ir para o azul quando se aumenta a concentração de doadores, que é o caso do $PS : I_2$. A banda em $310nm$ é devida a transferência de carga do PS para o I_2 [19]. Portanto, fizemos as dependências de frequências com os comprimentos de onda fixos em $310nm$ e depois em $495nm$.

Na figura 3.8, mostramos a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma das amostras. Como mostrado, a dependência com a frequência de modulação é de $f^{-1.4}$, que concorda com o modelo RG (ver capítulo 1) para amostras termicamente grossas, que é o caso das amostras $PS : I_2$ com as quais trabalhamos.

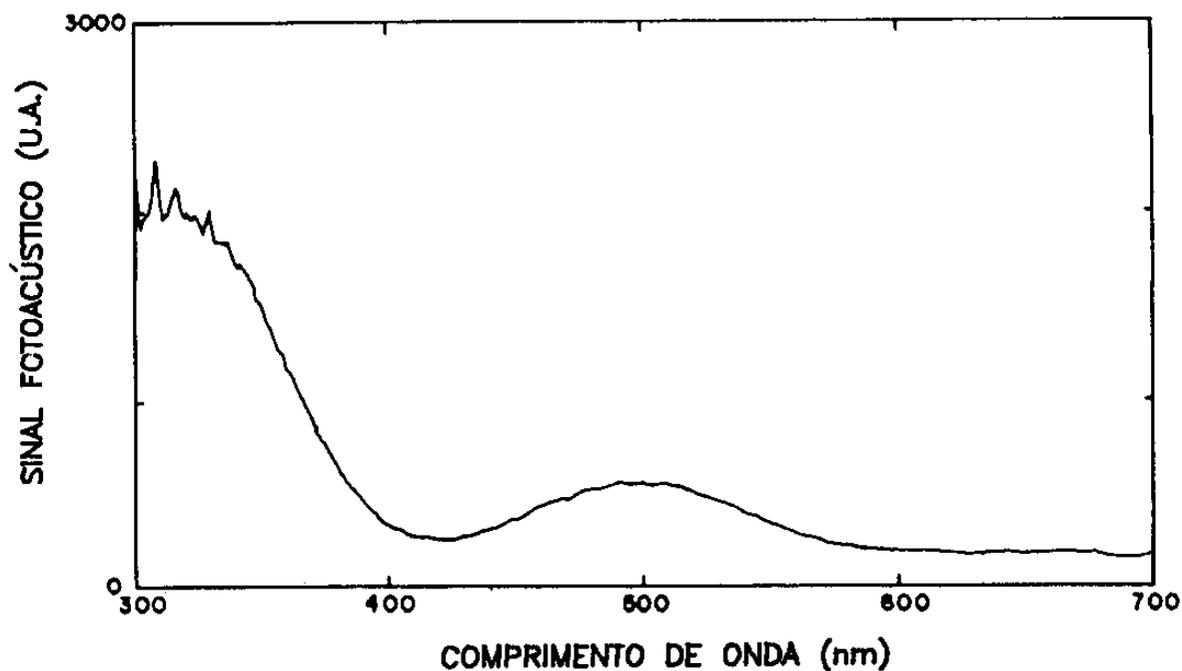


Figura 3.7: Espectro fotoacústico da amostra PS : I₂ de 26 μ m de espessura correspondendo a 300 minutos de exposição ao vapor de I₂. O espectro foi obtido a 42Hz.

De fato, se usarmos a equação 1.8 incluindo o fator $\frac{1}{(1+j\omega\tau)}$, para o caso da amostra termicamente grossa, $\sigma_s l \gg 1$, obtemos

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta \alpha_s (\alpha_g)^{\frac{1}{2}} e^{j[\omega t - (\frac{3\pi}{4})]}}{4\pi \sqrt{2\pi} l_g T_0 k_s (1+g) f^{\frac{3}{2}} [1 - (\frac{\rho}{\sigma_s})] (1+j\omega\tau)} \quad (3.7)$$

onde os símbolos estão definidos no capítulo 1.

A dependência da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação, no regime termicamente grosso de nosso experimento, pode ser obtida reescrevendo a equação 3.7 como $\delta P = |\delta P| \exp[j(\omega t + \phi)]$. Fazendo isso obtemos

$$\phi = -\frac{3\pi}{4} - \arctan(\omega\tau) + \arctan \left[\frac{1}{(2\omega\tau\beta)^{\frac{1}{2}} + 1} \right] \quad (3.8)$$

onde $\tau_\beta = \frac{1}{\beta^2 \alpha}$. Vemos que a fase do sinal fotoacústico depende não somente do tempo de relaxação não radiativo, τ , como também do tempo de difusão térmica dentro da profundidade de penetração óptica, τ_β . Portanto, da dependência de frequência da fase do sinal fotoacústico podemos medir τ e τ_β para as amostras $PS : I_2$ em $310nm$ e $495nm$ nos diferentes tempos de exposição ao vapor de iodo.

Para as medidas da difusividade térmica, α_s , o procedimento foi o mesmo que para o PEBD, apesar das duas modificações como dissemos na secção anterior. No caso da célula aberta a configuração também é de transmissão e como as amostras são termicamente grossas, a dependência de frequência da amplitude do sinal fotoacústico é dada pela equação 3.4. Neste caso não incluímos o tempo de relaxação térmica, pois como usamos o alumínio absorvedor, a geração de calor na superfície da amostra é instantânea (alguns microssegundos). Portanto, assim como para o PEBD, utilizamos a equação 3.5 para obter α .

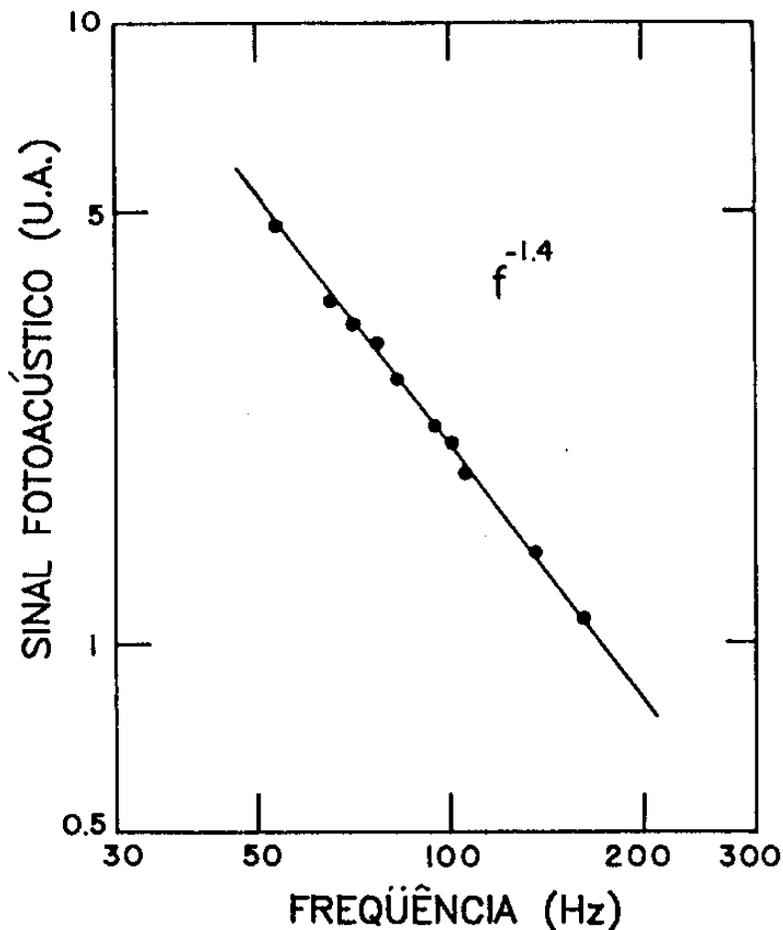


Figura 3.8: Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação em $\lambda = 310\text{nm}$, para a amostra PS : I_2 com 180 min de exposição ao vapor de I_2 . A linha sólida corresponde ao ajuste da lei de potência mostrando que o sinal varia com $f^{-1.4}$.

3.3.3 Resultados e Discussão

Das dependências de frequência para a fase do sinal fotoacústico em 310 e 495nm extraímos, através da equação 3.8, os valores de τ e τ_β . Na figura 3.9 mostramos um resultado típico deste ajuste. Com isso, extraímos informações de como a cinética de dopagem afeta τ e τ_β . Nas figuras 3.10 e 3.11 mostramos a dependência de τ e τ_β , respectivamente para as duas bandas, com o tempo de exposição ao vapor de iodo.

As figuras 3.10 e 3.11 mostram que τ apresenta um mínimo entre um tempo de exposição de 120 a 180 min, enquanto τ_β apresenta um mínimo entorno de 120 min. O comportamento de τ_β é essencialmente determinado pela dependência da difusividade térmica α , com o tempo de exposição, pois $\tau_\beta = \frac{1}{\beta^2 \alpha}$. Para explicar este comportamento, primeiro queremos dizer que o tempo de relaxação medido, τ , não é necessariamente aquele referente ao nível inicialmente excitado no processo de absorção mas sim, ele é referente ao tempo de vida médio da energia contida numa variedade de estados antes de se tornar calor. Assim, em geral, podemos ter um não único canal de relaxação consistindo de vários sucessivos passos, e o tempo de vida medido é um tempo de vida médio para a produção de calor. Fisicamente, a presença de um mínimo em τ bem como a abrupta mudança em τ_β pode ser atribuída a um início de transição de fase de segunda ordem [25]. Na transição de segunda ordem, ao contrário do que ocorre na transição de primeira ordem, não existe calor latente. A presença de calor latente sugere que a amostra pode ser vista como um reservatório de calor no ponto de transição, ou seja, temos que esperar um maior tempo para que o calor difunda através da amostra no ponto de transição. Assim, neste ponto, devemos esperar uma queda no sinal fotoacústico desde que uma quantidade menor de calor estará atingindo o gás da câmara fotoacústica. Ao contrário, na transição de fase de segunda ordem a derivada das funções termodinâmicas (isto é, calor específico, expansão térmica, condutividade térmica, etc.) são descontínuas no ponto de transição. Em particular, α , e k , apresentam um pico no ponto de transição de maneira que o tempo de vida médio para a produção de calor, τ , seja menor quando cruzamos uma transição de fase de segunda ordem.

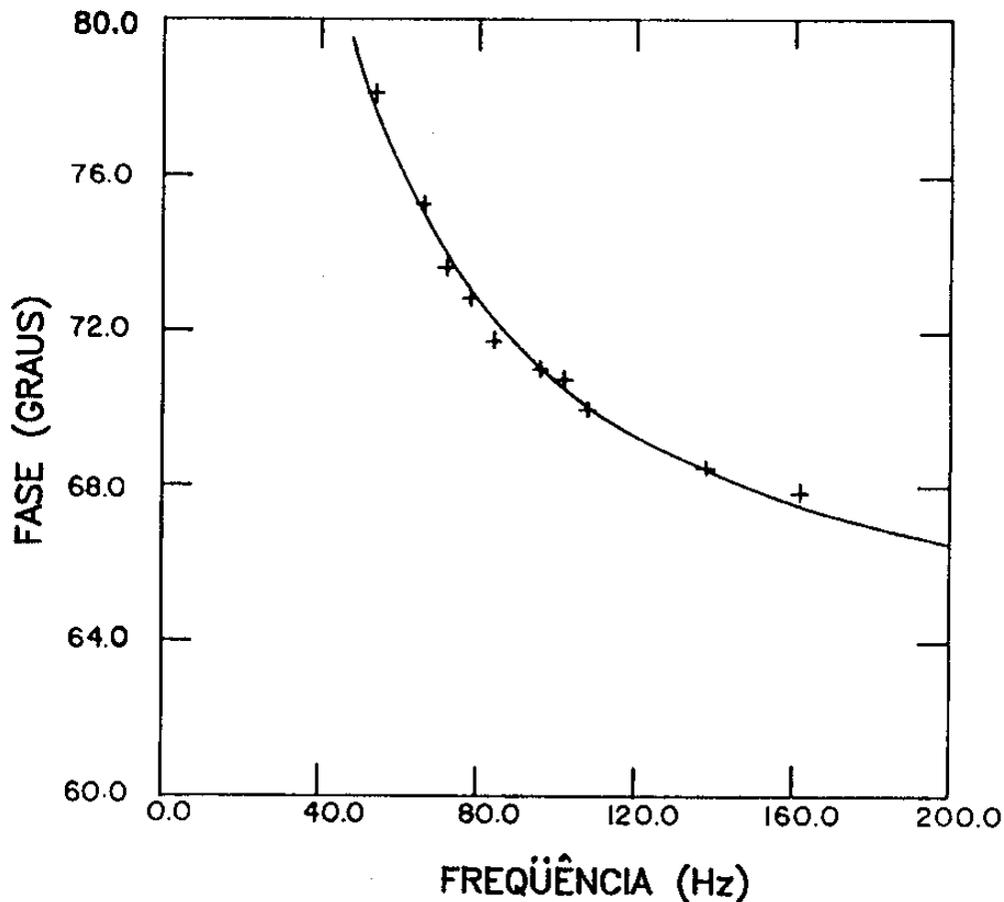


Figura 3.9: Dependência da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para $\lambda = 495\text{nm}$ e amostra PS : I_2 com 300 minutos de exposição ao vapor de iodo. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a expressão teórica, dada no texto.

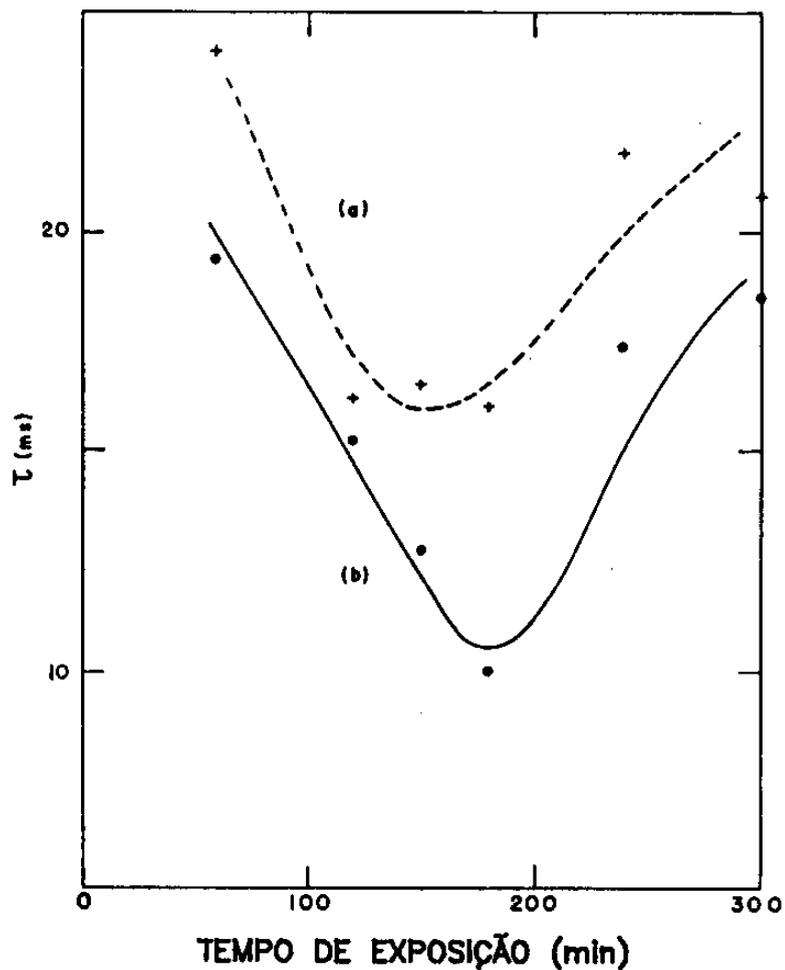


Figura 3.10: Dependência do tempo de relaxação não radiativa com o tempo de exposição ao vapor de iodo, para (a) 310nm e (b) 495nm. Os valores de τ foram obtidos pelo ajuste dos dados da fase do sinal fotoacústico.

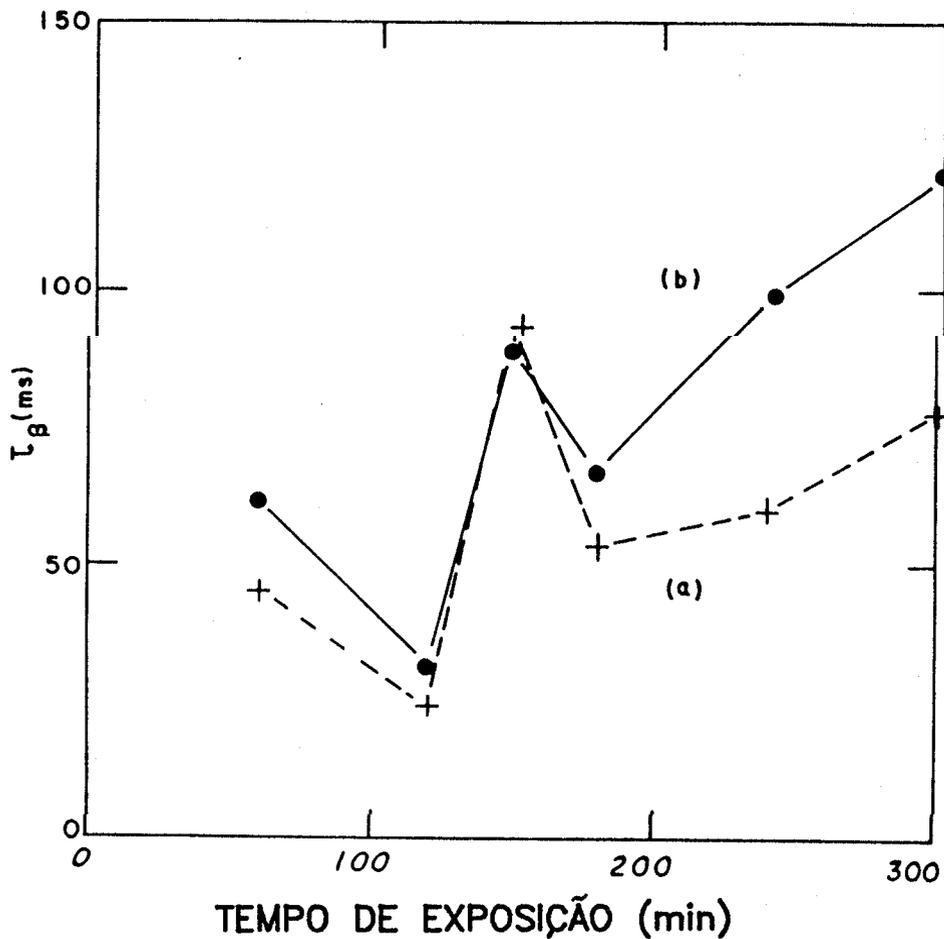


Figura 3.11: Dependência do tempo característico τ_{β} com o tempo de exposição ao vapor de iodo, para (a) 310nm e (b) 495nm. Os valores de τ_{β} foram obtidos pelo ajuste dos dados da fase do sinal fotoacústico.

Das dependências de frequência da amplitude do sinal fotoacústico na configuração de transmissão, usando a célula aberta, obtemos α_s através dos ajustes com a equação 3.5. Na figura 3.12 mostramos os resultados obtidos. Para a amostra não tratada, PS puro, obtivemos $\alpha = 0,00084\text{cm}^2/\text{s}$, que concorda muito bem com valor conhecido [14] ($\alpha = 0,00086\text{cm}^2/\text{s}$) para o PS atático. Notamos que no tempo de exposição de 120 min, α_s apresenta uma abrupta mudança, atingindo um pico de $\alpha = 0,00136\text{cm}^2/\text{s}$ e em seguida, para um tempo de 150 min, atinge um mínimo de $\alpha = 0,00094\text{cm}^2/\text{s}$. Depois, aumentando o tempo de exposição para 180 min, um novo máximo aparece, e então decresce com o aumento do tempo de exposição. O comportamento global de α_s com o tempo de exposição mostrado na figura 3.12 é o inverso do observado na figura 3.11 para o τ_β . O comportamento da difusividade térmica apóia a tentativa de explicação da brusca mudança em 120 min estar relacionada com uma transição de ordem-desordem. Acima de 200 min α_s diminui com o aumento de exposição. Este comportamento seria esperado se a massa e o calor específico aumentassem com o tempo de exposição (lembrando que $\alpha_s = \frac{k}{\rho C}$). A incorporação de massa em nossas amostras foi monitorada em função do tempo de exposição. Isto é mostrado na figura 3.13, na qual um aumento de 23% de massa do PS com $20\mu\text{m}$ de espessura é observado após 5 horas de exposição ao vapor de iodo. Por outro lado, entre 200 e 300 min de exposição os dados da difusividade térmica indicam um decréscimo de 54%. Com isso, a variação de massa (aumento em ρ) não pode sozinha ser responsável pelo decréscimo observado para α . Então concluímos que o calor específico deveria aumentar também nesta região. Esta última hipótese é consistente com a idéia de transição de segunda ordem. Como é bem conhecido [25], em uma transição de segunda ordem o calor específico é maior no estado ordenado do que no estado desordenado.

Como uma verificação final da hipótese de estar ocorrendo uma transição de ordem-deseordem por volta de 120 min de exposição, foram feitas medidas de constante dielétrica das amostras dopadas (feitas pelo grupo do Prof. Miranda - INPE). Na figura 3.14 está mostrado a dependência da constante dielétrica, $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, medidos a 1Khz , em função do tempo de exposição das amostras (lembrando que as amostras foram retiradas do mesmo filme inicialmente produzido). A figura 3.14 mostra que a constante

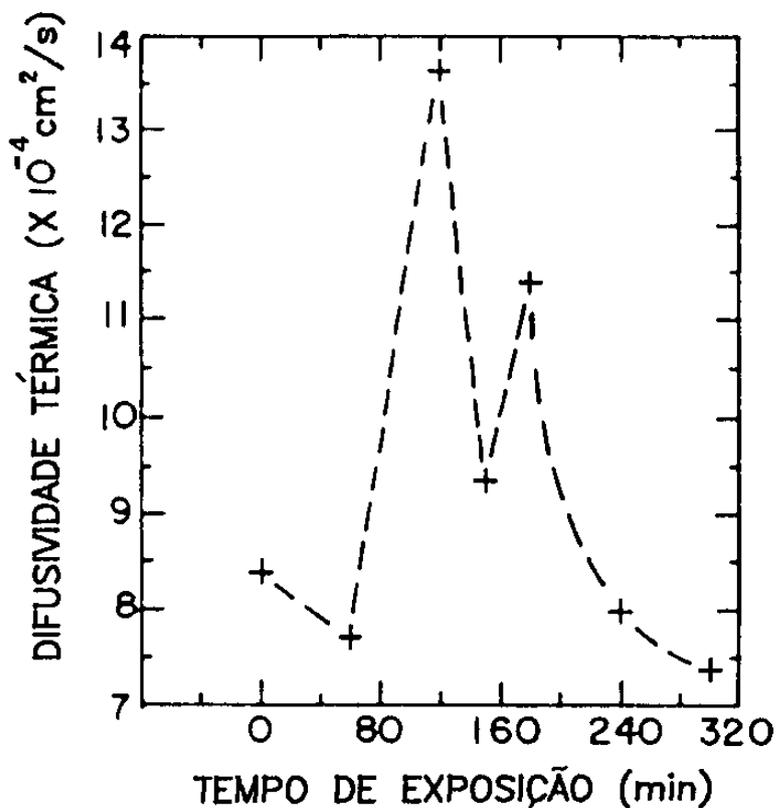


Figura 3.12: Difusividade térmica das amostras PS : I_2 em função do tempo de exposição ao vapor de iodo.

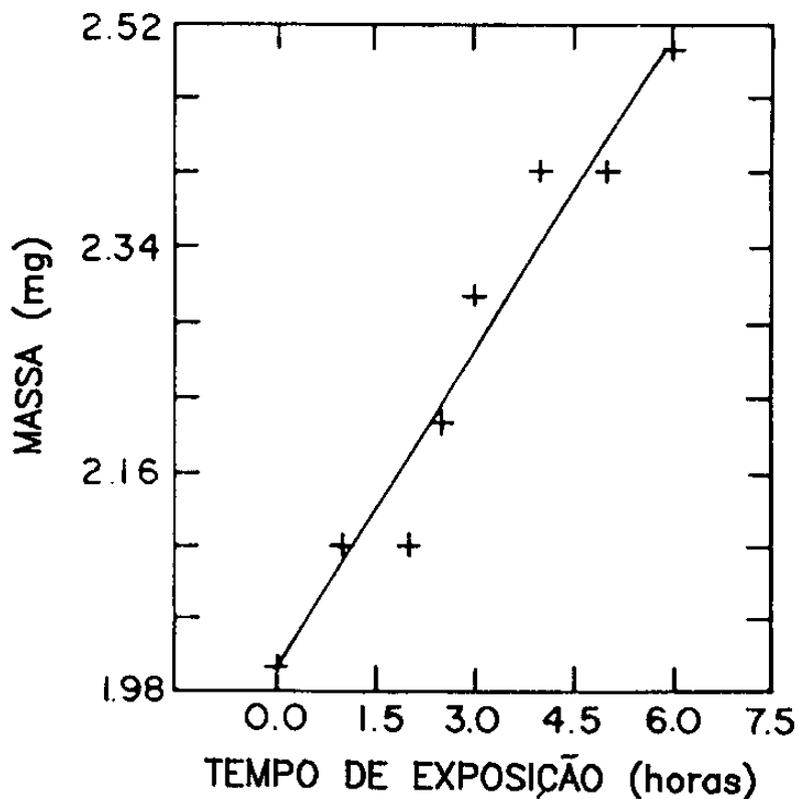


Figura 3.13: Mudança de massa de uma amostra de PS com 20 μm de espessura em função do tempo de exposição ao vapor de iodo. A linha sólida é um ajuste por regressão linear dos dados.

dielétrica permanece constante por volta de 2.52 da amostra pura até 100 minutos de exposição. Por volta de 120 min de exposição a constante dielétrica sofre uma abrupta mudança para o valor 2.05, onde permanece praticamente constante para longos tempos de exposição. Assim, de um ponto de vista qualitativo, a abrupta mudança na constante dielétrica em torno de 120 min de exposição pode ser entendida como uma transição para um estado ordenado no qual a direção dos dipolos formam um vetor regular. O menor valor da constante dielétrica para este estado um pouco ordenado significa que para se causar uma mesma mudança na polarização do sistema é necessário um campo elétrico mais intenso do que para o caso desordenado, isto é, em um estado ordenado é mais difícil causar uma reorientação de dipolos do que em um estado desordenado. Poderia-se pensar na formação de “clusters” para explicar os nossos resultados. Entretanto a dificuldade aqui é que, se aglomerados (“clusters”) de I_2 fossem formados, esperaríamos que a constante dielétrica apresentasse uma contínua mudança em função do tempo de exposição, e além disso a mudança em ϵ seria para maiores valores, uma vez que a constante dielétrica do iodo sólido é aproximadamente quatro. Esses pontos parecem favorecer o modelo de transição de fase para uma descrição qualitativa de nossas medidas. O fato que a constante dielétrica permanece num valor próximo do PS puro é uma forte indicação que a transição está relacionada a uma mudança estrutural no polímero.

Realmente, o início sugerido de uma transição ordem-desordem nas amostras $PS : I_2$ parece estar em acordo com as conhecidas mudanças estruturais que ocorrem em polímeros condutores. A estrutura final de um sistema polimérico dopado é semelhante aos cristais orgânicos metálicos, consistindo de dois independentes arranjos de segmentos dos polímeros e dos dopantes. Embora as moléculas dos polímeros não se auto organizem de um modo idêntico a um típico cristal, uma maior condutividade elétrica parece estar relacionada aos segmentos bem organizados, e realmente observada em vários polímeros condutores [26]. A figura 3.15 ilustra esquematicamente o arranjo de empilhamento da estrutura polimérica somada ao dopante.

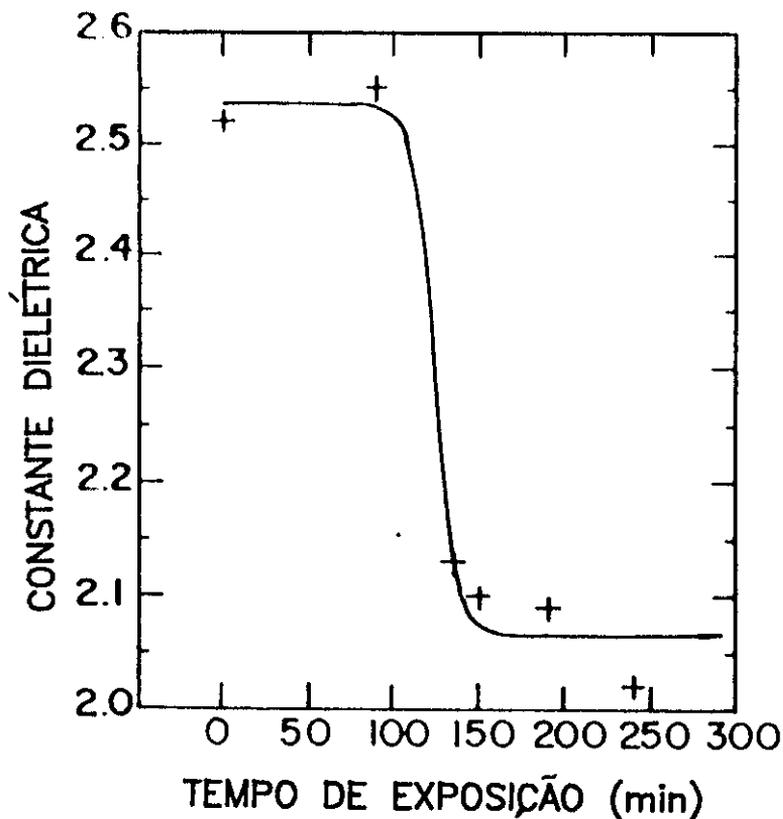


Figura 3.14: Constante dielétrica do PS : I₂, a 1 KHz, em função do tempo de exposição ao vapor de iodo. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados a expressão teórica que descreve um “joelho”. No caso foi encontrado $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 2.065 + \left[\frac{0.472}{1 + e^{\frac{(t-122.31)}{7.22}}} \right]$ onde 122.31 min é a posição do “joelho”.

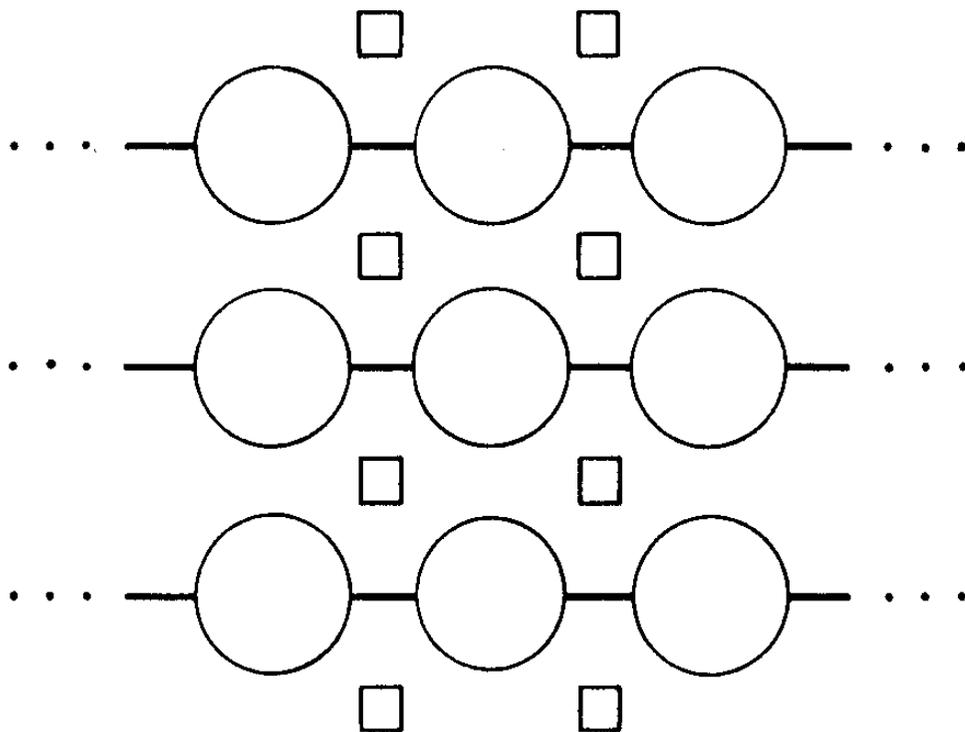


Figura 3.15: Ilustração esquemática do empacotamento nos polímeros condutores. Os segmentos do polímero estão representados pelos círculos e os dopantes pelos quadrados. O empilhamento está na direção da folha.

3.4 Conclusões

Através destes dois estudos que fizemos, mostramos a potencialidade da técnica fototérmica na área de materiais poliméricos, cujo crescimento tecnológico e industrial é dos mais destacados na área de materiais. O uso desta técnica não destrutiva permite não só a determinação de parâmetros ópticos e térmicos, da amostra em estudo, mas também usar tais parâmetros para monitorar processos químicos e físicos que possam ocorrer durante um dado tratamento na amostra. Nesse sentido, acreditamos que a técnica fototérmica será brevemente incluída no já rico arsenal de técnicas de caracterização de polímeros.

Bibliografia

- [1] Saunders, K. J., *Organic Polymers Chemistry*, Chapman and Hall, London (1973).
- [2] Seymour, R. B.; Carraher Jr., C. E., *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1988).
- [3] Heloísa Biasoto Mano, *Introdução a polímeros*, Edgard Blücher Ltd. (1985).
- [4] Smith, C. G.; Mahle, N.H.; Park, W. R. R.; Smith, P. B.; Martin, S. J., *Anal. Chem.*, **57**, 255R (1985).
- [5] Korpium, P.; Merté, B.; Fritsch, G.; Tilgner, R.; Lüscher, E., *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 312 (1983).
- [6] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **61**, 3025 (1987).
- [7] Perondi, L. F.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **62**, 2955 (1987).
- [8] Torres-Filho, A.; Perondi, L. F.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 103 (1988).
- [9] Madhusoodanan, K. N.; Thomas, M. R.; Philip, J., *J. Appl. Phys.*, **62**, 1162 (1987).
- [10] Ganzorolli, M.; Pessoa Jr., O; Vargas, H.; Galembeck, F., *J. Appl. Polym. Sci.* (aceito para publicação).

- [11] Saucy, D. A.; Simko, S. J.; Linton, R. W., *Anal. Chem.*, **57**, 871 (1985).
- [12] Rubira, A. F.; da Costa, A. C.; Galembeck, F.; Leite, N. F.; Vargas, H.; *Colloids Surf.*, **15**, 63 (1985).
- [13] Cesar, C. L.; Lima, C. A. S.; Leite, N. F.; Vargas, H.; Rubira, A. F.; Galembeck, F., *J. Appl. Phys.*, **57**, 4431 (1985).
- [14] Grzegorzczuk, D.; Feineman, G., *Handbook of Plastics in Electronics*, Reston Reston, VA (1974).
- [15] Touloukian, L. R.; Powel, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolasu, M. C., *Thermal Conductivity*, Plenum, N. Y. (1973).
- [16] Karasz, F. E.; Bair, H. E.; O'Reilly, J. M., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2657 (1965).
- [17] Benesi, H.; Hildebrand, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2832 (1948).
- [18] Segui, Y.; Bui Ai; Carchano, H., *J. Appl. Phys.*, **47**, 140 (1976).
- [19] Torres-Filho, A.; Franzan, A. H., *J. Appl. Phys.*, **64**, 2803 (1988).
- [20] Lima, G. A. R.; Baesso, M. L.; Arguelo, Z. P.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **36**, 9812 (1987).
- [21] Merkle, L. D.; Powell, R. C., *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 303 (1977).
- [22] Peterson, R. G.; Powell, R. C., *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 366 (1978).
- [23] Baesso, M. L.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **40**, 1880 (1989).
- [24] Blandamer, M. J.; Fox, M. E., *Chem. Rev.*, **70**, 59 (1970).
- [25] Landau, L.; Lifshitz, E., *Statistical Physics*, Pergamon, Oxford (1975).
- [26] Druy, M. A.; Tsang, C. H.; Brown, N.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **18**, 429 (1980).

Capítulo 4

Estudo em Folhas Vegetais

4.1 Introdução

A técnica fototérmica é muito promissora na área de materias biológicas, pois ela é não destrutiva possibilitando seu uso para um estudo intacto e também *in vivo*, como mostraremos.

Em se tratando de plantas, Rosencwaig [1] já em 1978 mostrava a possibilidade de se obter o espectro fotoacústico de uma folha vegetal intacta e fitoplanctos. Antes disso, Kirkbright e colaboradores [2] obtiveram o espectro fotoacústico de folhas de espinafre e, fazendo a aquisição do espectro em fase e fora de fase, demonstraram a existência da camada de cêra da folha, ou seja, marcaram o início do uso da técnica fototérmica na análise do perfil de profundidade da amostra. Mais tarde, usando o $MS\phi$ (ver secção 2.1), Vargas, Miranda e colaboradores [3] analisaram o perfil de profundidade e mostraram a ação de herbicidas em plantas. Já Cahen, Malkin e colaboradores [4] usaram medidas fotoacústicas para estudar a atividade fotossintética e evolução de gases em folhas intactas (quando nos referirmos á folhas intactas, queremos dizer que não se usou solventes ou qualquer outro tipo de extração de pigmentos da folha e sim um pedaço de folha vegetal cortado da planta. Também, quando nos referirmos a medidas

in vivo, queremos dizer que nenhum corte foi feito na folha e sim a folha foi analisada na própria planta). Enfim, a técnica fototérmica tem sido uma importante ferramenta para a investigações relacionadas com ciência de plantas [5]–[8].

Neste capítulo faremos o uso da “Célula Aberta”, mencionada anteriormente, para diferentes propósitos. Primeiramente, utilizaremos tal detetor para um estudo *in vivo* da ação do elemento tóxico Al^{3+} em plantas de milho, onde nossa análise é baseada nos espectros fotoacústicos da folha de milho. Em seguida, utilizaremos a Célula Aberta para a obtenção de parâmetros ópticos, térmicos, e do tempo de relaxação não radiativo para a folha de milho. Finalizando, o uso da Célula Aberta é empregado no estudo da fotossíntese em folhas vegetais.

4.2 Estudo do Efeito da Toxidez Metálica em Plantas de Milho

A grande contribuição deste trabalho é a introdução do uso da Célula Aberta no estudo *in vivo* de folhas vegetais. Isto ocorreu quando pensamos (grupo do Prof. H. Vargas-IF e o grupo do Prof. William J. da Silva-IB, UNICAMP) em utilizar a técnica fototérmica para estudar a ação da toxidez do Al^{3+} nas plantas de milho.

Devido a grande área de solos ácidos no cerrado brasileiro, é necessário o estudo de plantas, como o milho, que sejam tolerantes a toxidez destes solos. Em Particular, o íon Al^{3+} está presente em altas concentrações, e como se sabe o Al^{3+} é um fator limitante para a agricultura nesses solos [9]. Seu principal efeito sobre as plantas é inibir a divisão celular das raízes, o que provoca uma redução no sistemas radicular, e conseqüentemente uma diminuição da capacidade da planta extrair nutrientes do solo, e uma alta sensibilidade à seca [10].

Em milho particularmente, ocorrem variabilidades genéticas, sendo algumas linhagens susceptíveis e outras tolerantes ao Al^{3+} [11]–[13].

A paralização da divisão celular nas raízes reduz seu crescimento e as torna mais grossas. Então, o procedimento utilizado até hoje para verificar-se a susceptibilidade ou tolerância do milho ao Al^{3+} , é a comparação dos comprimentos das raízes das plantas de uma certa linhagem submetidas ao Al^{3+} com aquelas da mesmas linhagem, mas que não foram submetida ao Al^{3+} . Entretanto, embora seja possível se chegar a uma conclusão sobre a susceptibilidade da planta dessa maneira, o tempo necessário para isto é muito longo (mais de cem horas após a exposição das plântulas ao Al^{3+}).

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas pelo grupo do Prof. William J. da Silva-IB Unicamp. Elas correspondem a duas linhagens diferentes de milho (*Zea mays* L.). Uma delas sendo susceptível (L 1037) e outra tolerante (L 922) ao íon Al^{3+} .

A linhagem *L 1037* deriva da raça Tuxpeno enquanto que a linhagem *L 922*, da raça *Cateto*. Ambas as linhagens são geneticamente puras, o que significa que dentro de uma mesma linhagem as plantas são geneticamente idênticas.

As sementes foram postas para germinar envoltas por “papel toalha” em água destilada por 72 horas. Após isso, as sementes tornaram-se plântulas com radículas de aproximadamente 3cm de comprimento, então foram separadas em dois recipientes com idênticas condições para a solução nutriente (ver figura 4.1). No sexto dia adicionou-se, em um dos recipientes, íons Al^{3+} na concentração de 9ppm (concentração na qual são evidentes os efeitos do íon sobre a planta, [13]). Este procedimento foi usado para as duas linhagens separadamente. Primeiro fizemos medidas usando as amostras susceptíveis e depois as amostras tolerantes.

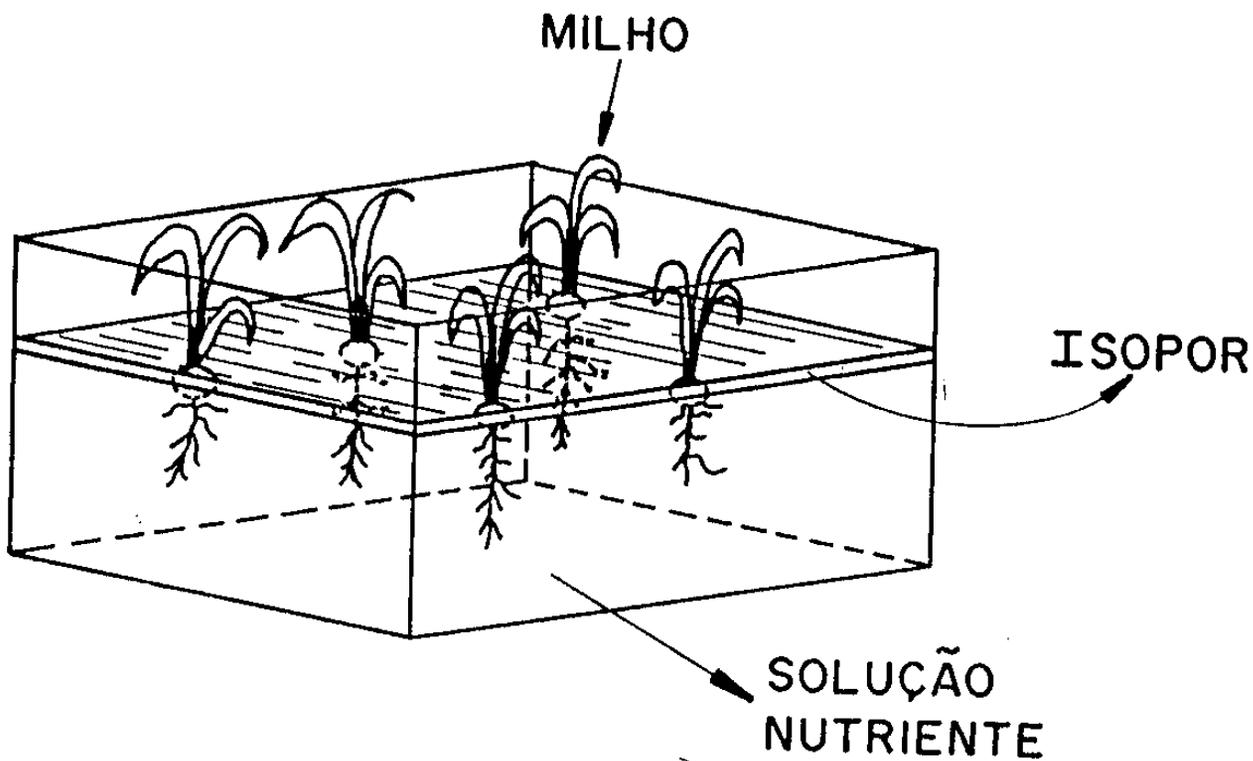


Figura 4.1: Recipiente típico onde cresceram as plântulas de milho.

4.2.2 Medidas Experimentais *in vivo*

Utilizando o espectrômetro fotoacústico com a Célula Aberta ao invés da célula fotoacústica convencional (isto está mostrado na seção 2.3), obtivemos os espectros fotoacústicos da folha de milho, *in vivo*, para os diferentes tempos de exposição a partir da adição do Al^{3+} na solução nutriente. Iniciamos as medidas após dezoito horas desta adição. Retiramos uma planta de cada recipiente (ou seja, daquele com e sem Al^{3+} na solução nutriente), as quais foram colocadas em dois “vasinhos” que continham a mesma solução de seus respectivos recipientes de origem. Então, com as plantas nos vasinhos tiramos os espectros. Com fins estatísticos e de segurança retiramos mais uma planta de cada recipiente, ficando assim quatro espectros para cada medida. Estas medidas foram espaçadas por 12 horas umas das outras.

As plantas retiradas do recipiente que continha 9ppm de Al^{3+} foram chamadas por nós de amostras “experimento” e aquelas do recipiente que continha Al^{3+} foram chamadas de amostras “controle”. Então, a cada 12 horas obtivemos dois pares de espectros “experimento-controle”.

Os espectros fotoacústicos obtidos foram normalizados conforme apresentado na seção 1.4.2.

Vale ressaltar que sempre incidimos a luz modulada na mesma posição das folhas (no meio de seu comprimento), e a folha escolhida foi a segunda folha de cada planta. A face voltada para a luz foi sempre a epiderme superior (uma visão esquemática do perfil de uma folha vegetal é apresentada no apêndice A). Procuramos escolher cada par “experimento-controle” de tal forma que os comprimentos das raízes e folhas fossem aproximadamente iguais para as duas plantas.

Fizemos as duas séries de medidas com exatamente o mesmo procedimento experimental descrito acima.

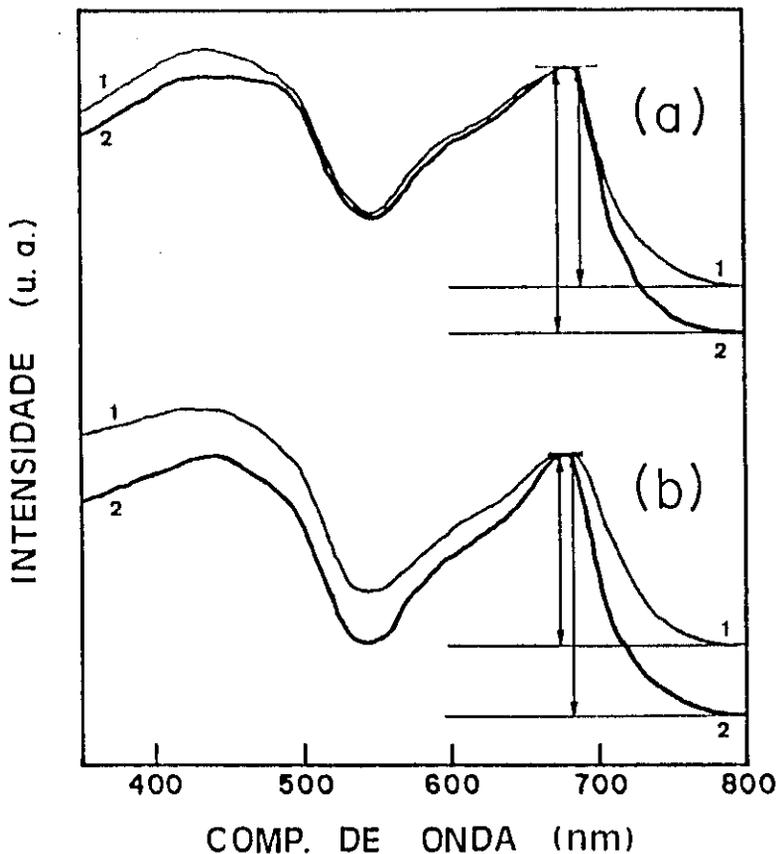


Figura 4.2: Espectros fotoacústicos de amostras susceptíveis ao Al^{3+} obtidos (a) 33 horas e (b) 57 horas após a aplicação do íon Al^{3+} na solução nutritiva. As curvas (1) referem-se às amostras experimento e (2) às amostras controle.

4.2.3 Resultados e Discussão

Na figura 4.2 mostramos um exemplo dos espectros obtidos para as amostras susceptíveis. Na figura 4.3 mostramos um exemplo dos espectros obtidos para amostras tolerantes.

Observando todos os espectros que obtivemos, não notamos diferenças significativas entre as amostras experimento-controle da linhagem tolerante. Já no caso da linha-

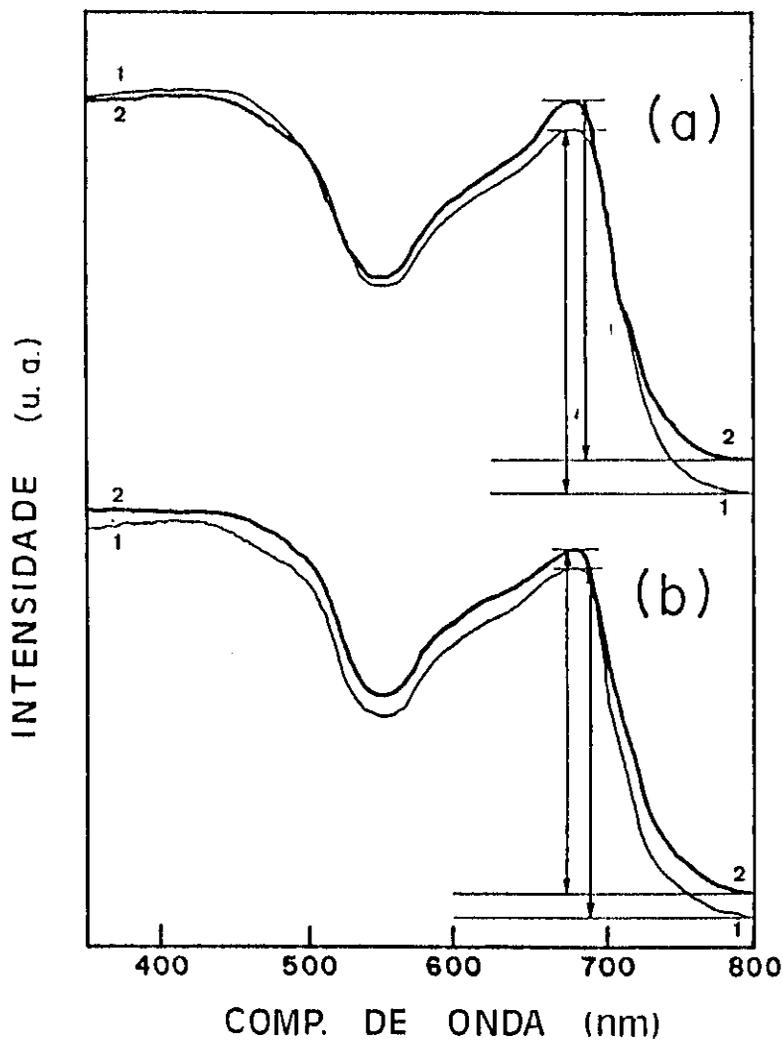


Figura 4.3: Espectros fotoacústicos de amostras tolerantes ao Al^{3+} obtidos (a) 33 horas e (b) 57 horas após a aplicação de íons Al^{3+} na solução nutriente. As curvas (1) referem-se às amostras experimento e (2) às amostras controle.

gem susceptível notamos diferenças marcantes entre as amostras experimento-controle, sendo que a maioria delas ocorre na região espectral que corresponde à banda da clorofila *a* (680nm).

As duas flechas, que aparecem em cada par experimento-controle, representam as intensidades do sinal fotoacústico, em 680nm, em relação às linhas de bases espectral correspondentes.

Denominando-se $r(t)$ à seguinte razão:

$$r(t) = \frac{S_{\text{experimento}}}{S_{\text{controle}}}$$

onde S_i é a intensidade do sinal fotoacústico em 680nm para a amostra i em relação à linha de base espectral correspondente. Graficamos esta razão $r(t)$ em função do tempo de exposição das amostras ao Al^{3+} , para a série de medidas das amostras susceptíveis e tolerantes, e estão mostrados nas figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

A razão $r(t)$ para as amostras tolerantes permanecem em um valor constante e igual a 1, significando uma completa insensibilidade dessa linhagem ao Al^{3+} . Entretanto, a razão $r(t)$ para as amostras susceptíveis sofreu um significativo decréscimo numa razão linear aproximadamente de 0.5/hora, pelo menos para valores do tempo de exposição menores que 60 horas. Isto pode ser visto na figura 4.4.

Das duas linhagens, geneticamente puras, observamos que aquela tolerante ao íon Al^{3+} não sofreu nenhuma mudança na presença da toxidez metálica, em se tratando do espectro de absorção fotoacústico obtido, em especial ao pico de absorção da clorofila *a*. Por outro lado, a linhagem susceptível ao Al^{3+} foi afetada pela presença deste na solução nutriente, pois o pico de absorção da clorofila *a* sofreu um decréscimo em sua intensidade até aproximadamente 60 horas após a aplicação do íon Al^{3+} na solução nutriente, e a partir deste ponto um aumento da mesma. Uma explicação para esse decréscimo seria a de que o sinal fotoacústico, dado por $S(\lambda) = A\beta(\lambda)\alpha_s/K_s$ (onde A é uma constante),

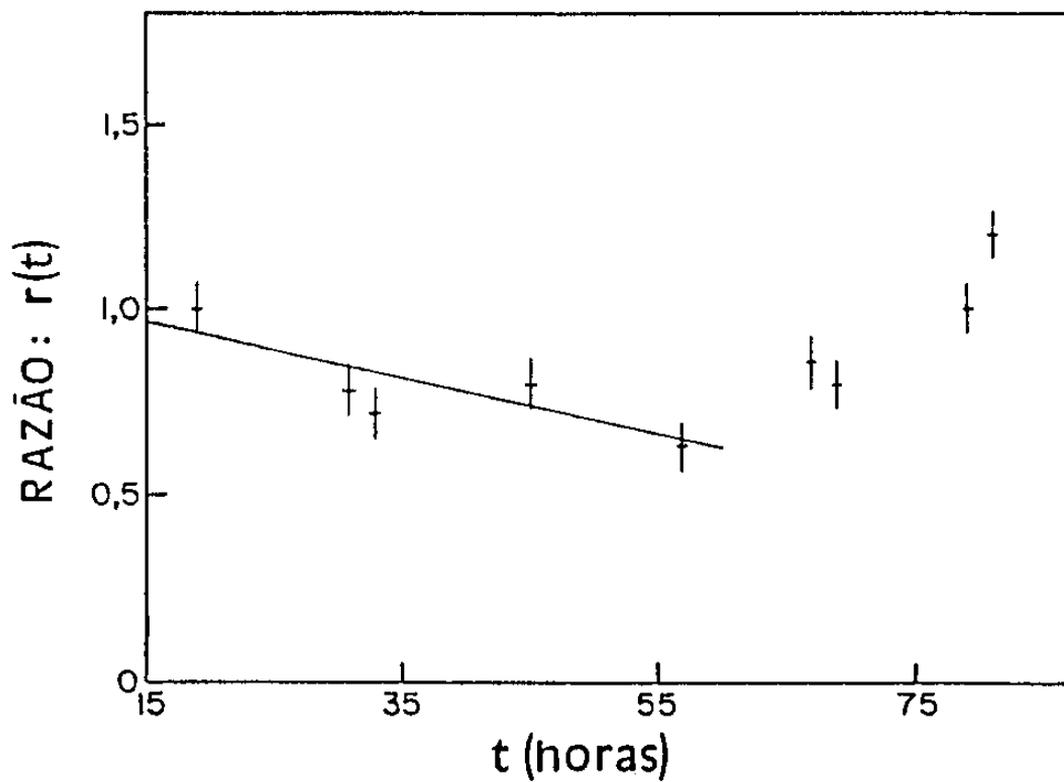


Figura 4.4: Razão $r(t)$ para as amostras susceptíveis em função do tempo de exposição ao Al^{3+} .

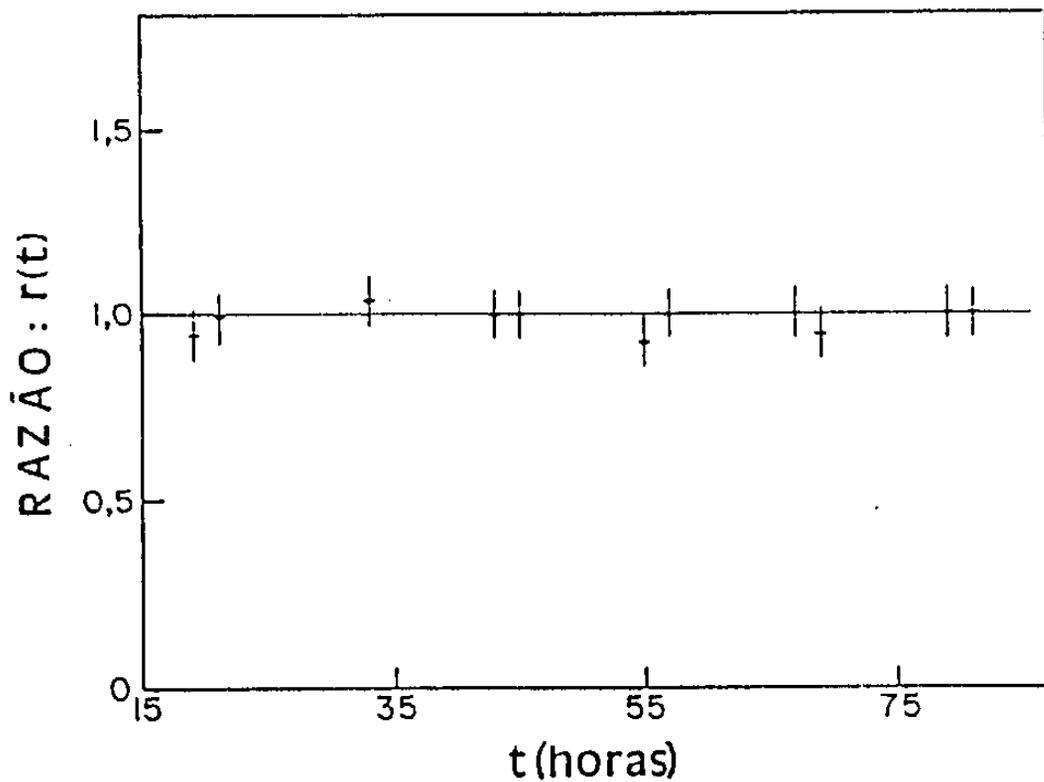


Figura 4.5: Razão $r(t)$ para as amostras tolerantes em função do tempo de exposição ao Al^{3+} .

diminuiria sua intensidade haja visto que α teria seu valor diminuído, pois a capacidade calorífica, c , aumentaria com a diminuição da água intracelular. Adiminuição da água intracelular estaria associada a presença do íon Al^{3+} na solução nutriente [13]. Um outro fato, para contribuir com o decréscimo da intensidade do sinal fotoacústico, seria o fato de que uma mudança fisiológica da planta resultaria numa baixa produção de clorofila [14]. O aumento da intensidade, a partir de 60 horas de exposição, seria uma aparente resposta de adaptação da planta.

A técnica fototérmica mostrou-se atraente nesse estudo, uma vez que métodos tradicionais, de diferenciação genotípica, precisam de um maior tempo de exposição até que sinais apareçam nas raízes das plantas, indicando a susceptibilidade desta ao alumínio tóxico. Com a técnica fototérmica conseguimos uma diferenciação após 30 horas de exposição. Um ponto de destaque, aqui, é o da obtenção indireta da ação do Al^{3+} , pois o íon não circula pela planta, ele apenas penetra nas primeiras camadas da raiz da planta, onde fica alojado e inibe a divisão celular [13]. Nos espectros, as intensidades relativas do pico de absorção da clorofila a foram medidas com relação a uma linha de base onde não se espera alterações devidas ao íon Al^{3+} na solução nutriente.

4.3 Obtenção de Parâmetros Ópticos e Térmicos de uma Folha Vegetal usando a Célula Aberta

Dando continuidade ao estudo de folhas vegetais usando a Célula Aberta, aqui demonstramos a possibilidade de se obter uma completa caracterização térmica de uma folha.

Continuamos a utilizar, como nossas amostras, folhas de milho. Aqui, não estamos interessados na linhagem a qual ela pertença, mas sim o simples fato de que é uma folha vegetal e também pelo fato da comodidade de conseguirmos as amostras junto ao grupo do Prof. Willian J. da Silva-IB, Unicamp.

A folha de milho, com aproximadamente 30 dias após a germinação, possui aproximadamente $150\mu\text{m}$ de espessura, sendo termicamente grossa no intervalo de frequência que trabalhamos e opticamente transparente (como discutido na secção 1.4.2). Vale ressaltar que aqui as medidas foram feitas *in vivo* também.

4.3.1 Experimento

Utilizando o mesmo arranjo experimental usado na secção 4.2.2 e que está apresentado na secção 2.3, fizemos nossas medidas.

Como a folha de milho utilizada por nós é termicamente grossa e transparente, usamos os resultados teóricos apresentados na secção 1.4.2 para explorar nossas medidas experimentais.

Primeiramente obtivemos o espectro fotoacústico da nossa amostra (folha de milho de $150\mu\text{m}$ de espessura). Isto está mostrado na figura 4.6. Pode-se notar que os picos de absorção óptica das clorofilas *a* e *b* nos comprimentos de onda de 680 e 650 nm, respectivamente. Foram nesses comprimentos de onda que fizemos as dependências de frequências para o sinal fotoacústico com o objetivo de obtermos os parâmetros térmicos através do ajuste da expressão teórica dada pela equação 1.51 (na secção 1.4.2). Entretanto, pode se perceber, a expressão é complicada e envolve, além dos parâmetros da amostra, os parâmetros do gás(ar) e do microfone de eletreto. Portanto, primeiro fizemos a dependência de frequência do sinal fotoacústico com incidência direta na membrana e ajustamos a expressão teórica para incidência direta, dada pela equação 1.54. Dessa maneira obtivemos os parâmetros do gás e do microfone, que posteriormente foram substituídos na expressão geral 1.51 para a obtenção dos parâmetros da folha.

Para o experimento com a incidência direta, utilizamos o vidro *BK7* como nossa amostra. Este vidro tem 96% de transmissão óptica no visível e portanto, para nós, é simplesmente uma janela óptica que não contribuirá para a geração do sinal fotoacústico. Com isso o sinal será somente devido a membrana do microfone de eletreto. Usamos

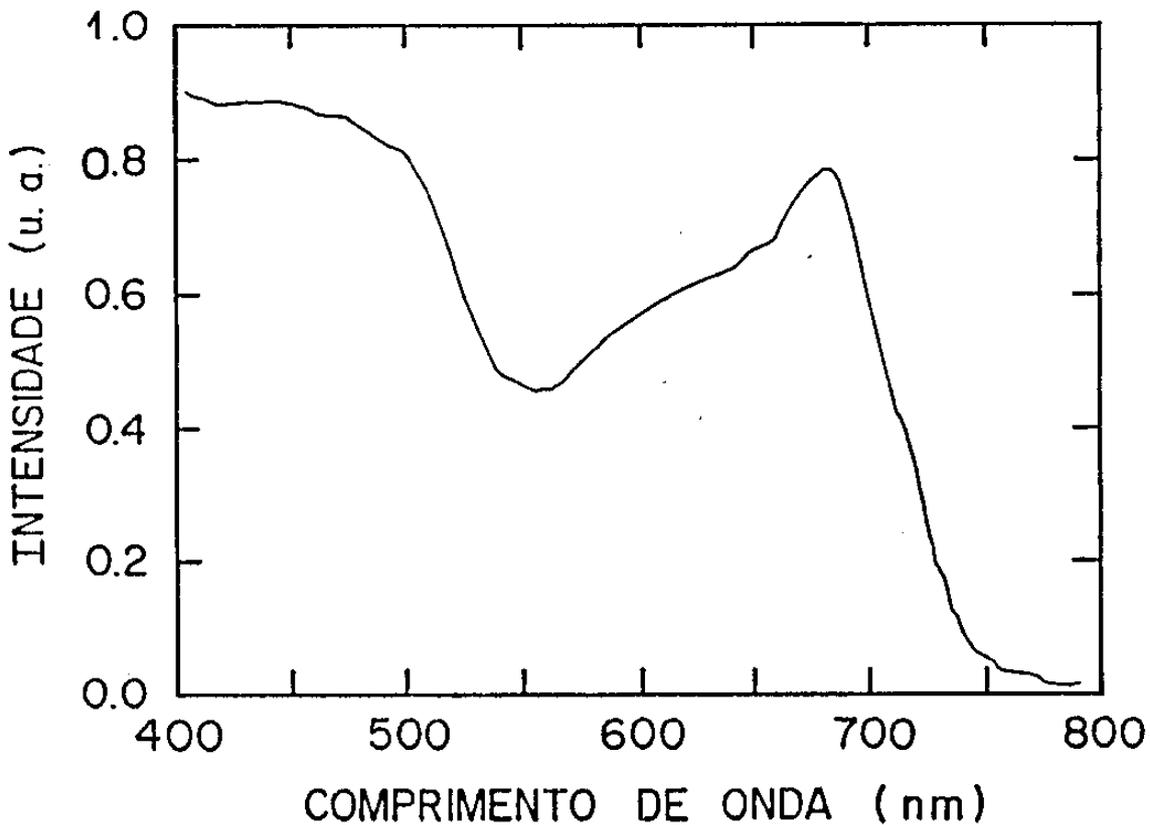


Figura 4.6: *Espectro fotoacústico de uma folha de milho obtido com a Célula Aberta in vivo. Nota-se os picos de absorção óptica da clorofila a em 680nm e clorofila b em 650nm.*

um laser HeNe de $2.6mW$ como fonte de luz, ao invés da luz através do monocromador. De restante, a configuração experimental foi a mesma daquela quando usamos a folha como amostra.

4.3.2 Resultados e Discussão

Da equação 1.54, para a expressão do sinal fotoacústico com incidência direta na membrana do microfone, podemos escrevê-la na forma de $V_D = |V_D|e^{j\phi}$, onde $|V_D|$ é a amplitude e ϕ , a sua fase. Isto é um pouco trabalhoso, mas é direto. Portanto, tanto para a fase quanto para a amplitude do sinal temos os seguintes parâmetros a serem ajustados:

$$A(1) = l_m(\pi/\alpha_m)^{1/2}$$

$$A(2) = l_g(\pi/\alpha_g)^{1/2}$$

$$A(3) = RC$$

$$A(4) = S_0(\phi_0), \text{ constantes da amplitude(fase) do sinal.}$$

Na figura 4.7 mostramos a dependência da fase do sinal fotoacústico para incidência direta da luz na membrana, onde a linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais com a expressão teórica obtida para a fase da equação 1.54. Os valores obtidos foram:

$$A(1) = 0.088s^{1/2}$$

$$A(2) = 0.40s^{1/2}$$

$$A(3) = 0.0053s$$

$$A(4) = 291^\circ$$

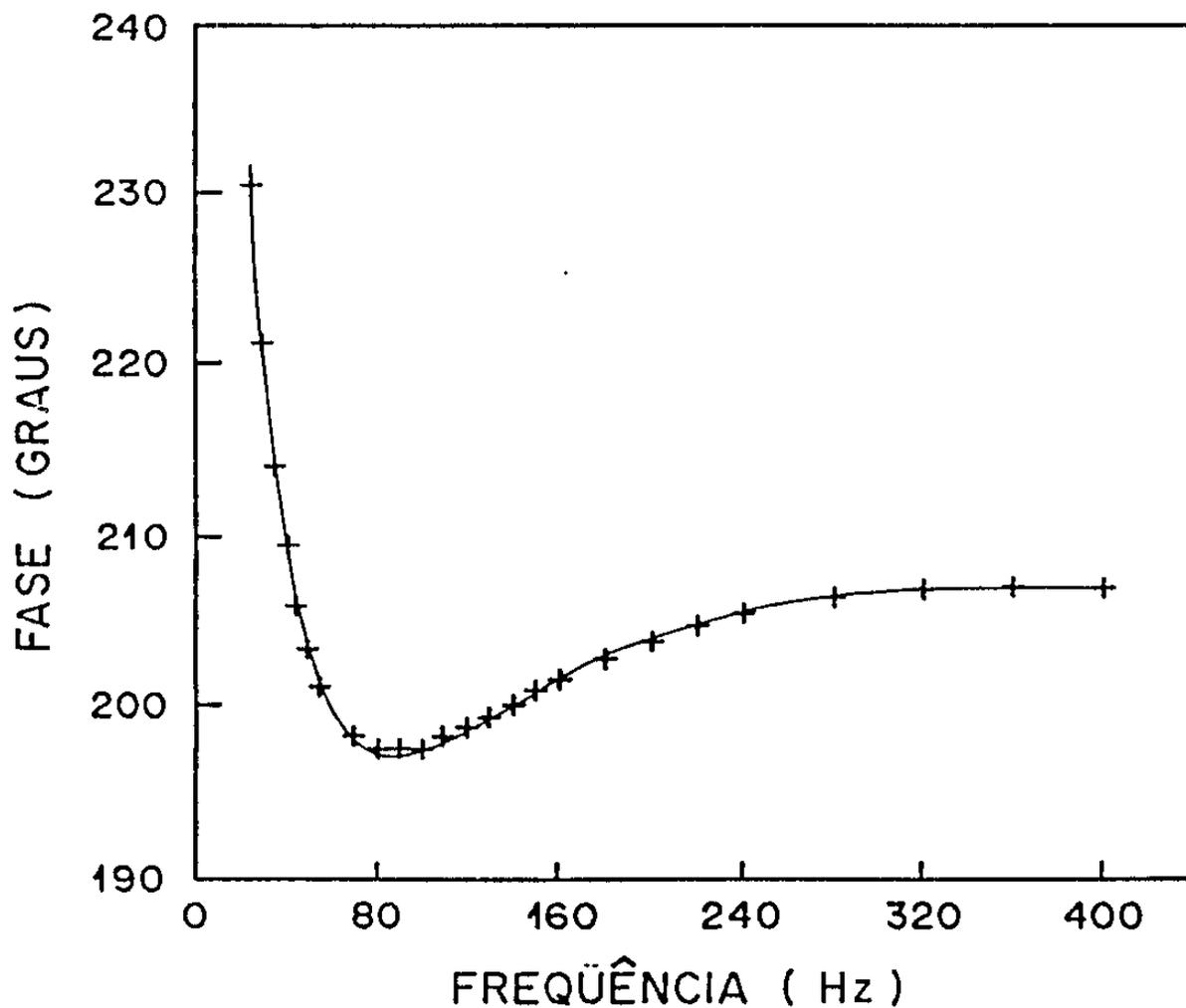


Figura 4.7: Dependência da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para incidência de luz direta na membrana do microfone.

A partir dos valores obtidos de $A(1)$ e $A(2)$, juntamente com os valores dados pela literatura [15] para as difusividades térmicas do ar ($\alpha_g = 0.19\text{cm}^2/\text{s}$) e da membrana (*mylar*, $\alpha_m = 0.0010\text{cm}^2/\text{s}$) podemos encontrar a espessura da membrana (l_m) e a espessura da coluna de gás (l_g). Obtivemos, então $l_m \simeq 0.16\mu\text{m}$ e $l_g \simeq 0.98\text{mm}$. Estes valores estão em bom acordo com as especificações do microfone, a saber, $l_m = 12\mu\text{m}$ e $l_g = 1\text{mm}$. O parâmetro $A(3)$ nos dá o valor da constante RC para o qual obtivemos 5.3ms .

Na figura 4.8 mostramos a dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para a incidência direta de luz na membrana do microfone, onde a linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais com a expressão teórica obtida para a amplitude da expressão 1.54. De maneira análoga a anterior, obtivemos: $l_m \simeq 16\mu\text{m}$, $l_g \simeq 1.1\text{mm}$ e $RC \simeq 7.5\text{ms}$.

Uma observação que fazemos aqui é a de que, se o microfone de eletreto for trocado, por algum motivo, então precisamos caracterizar este outro microfone, pois estes parâmetros podem variar de um microfone para outro.

Com a expressão geral para o sinal fotoacústico de uma amostra transparente e termicamente grossa, dada pela equação 1.54 (ver secção 1.42), fizemos os ajustes para os dados experimentais obtidos da dependência de frequência do sinal fotoacústico da folha de milho. Os melhores ajustes para a amplitude do sinal, nos comprimentos de onda 650 e 680nm estão apresentados nas figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, onde os valores dos parâmetros ajustados são apresentados. Já que os três primeiros parâmetros, dos sete necessários para ajustar a expressão teórica, são obtidos da incidência direta de luz na membrana do microfone, os quatro restantes é que foram ajustados:

$$A(4) = \tau$$

$$A(5) = \tau_\beta$$

$$A(6) = \beta' \frac{K_e}{K_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_g} \right)^{1/2}$$

$$A(7) = \text{constante}$$

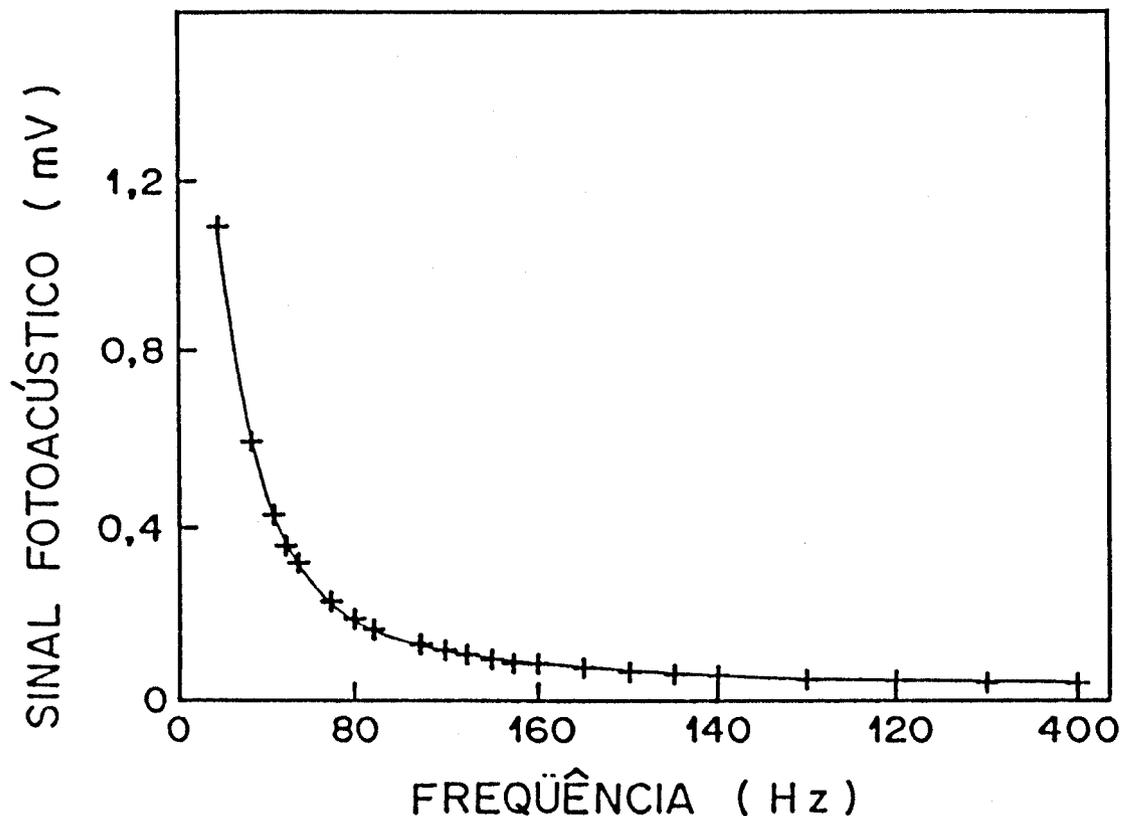


Figura 4.8: Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para incidência de luz direta na membrana do microfone.

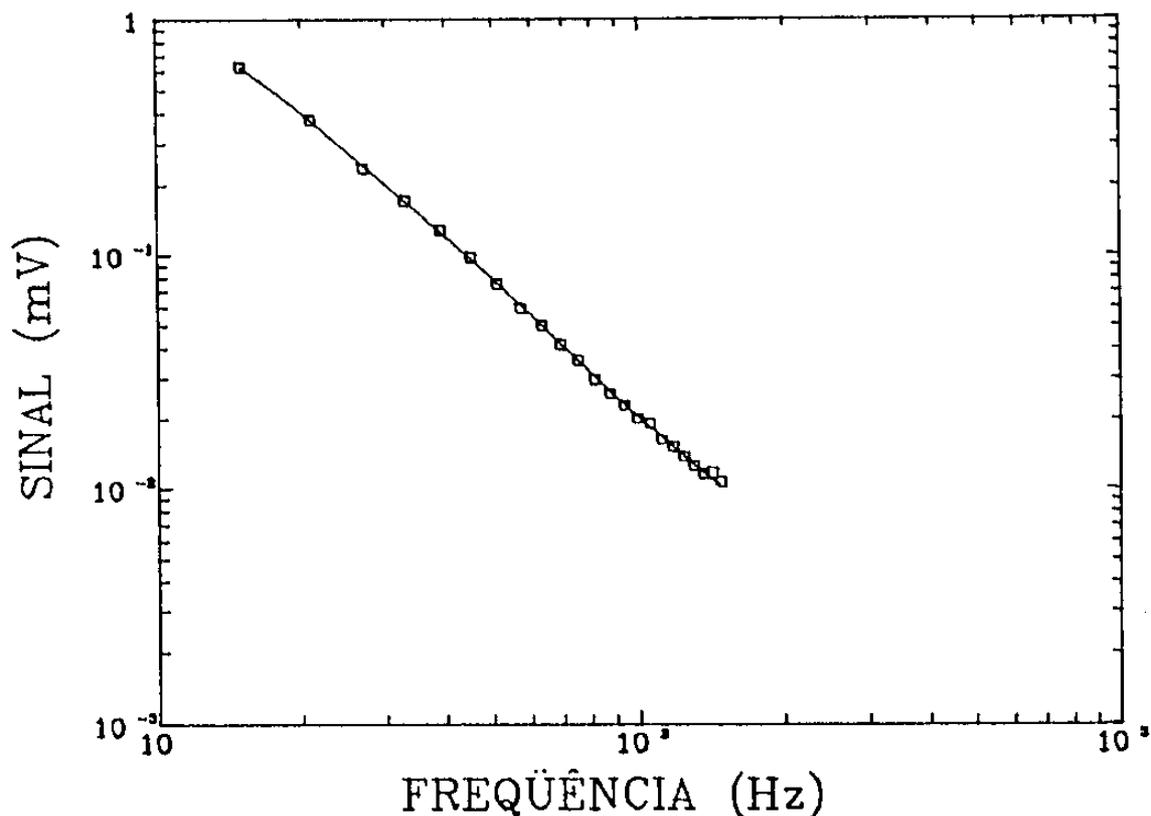


Figura 4.9: Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para a folha de milho, em $\lambda = 650\text{nm}$. A linha sólida representa o melhor ajuste, com os seguintes parâmetros ajustados : $A(4) = 0.60\text{ms}$; $A(5) = 23\text{ms}$; $A(6) = 0.11$; $A(7) = 2.4\text{mV}$.

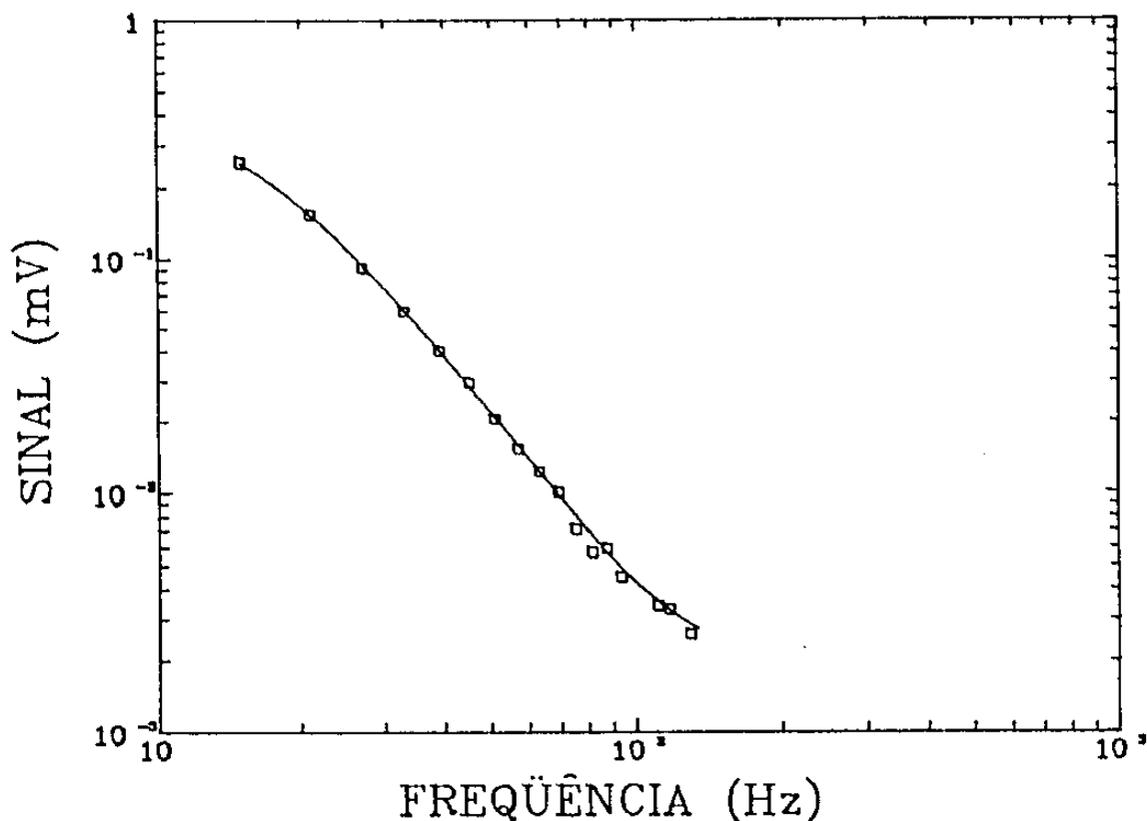


Figura 4.10: Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para a folha de milho, em $\lambda = 680\text{nm}$. A linha sólida representa o melhor ajuste, com os seguintes parâmetros ajustados: $A(4) = 2.1\text{ms}$; $A(5) = 15\text{ms}$; $A(6) = 0.15$; $A(7) = 0.61\text{mV}$.

Abaixo, resumimos os valores obtidos para o tempo de relaxação não radiativo, τ , e para o tempo de difusão característico, τ_β , para os dois comprimentos de onda:

$\lambda(nm)$	$\tau(ms)$	$\tau_\beta(ms)$
650	0,6	23
680	2,1	15

A difusividade térmica da folha de milho foi medida independentemente usando o método T2F apresentado na secção 2.2. O valor que encontramos foi: $\alpha_s = 0.0012cm$

Usando o valor acima para α_s e os parâmetros ajustados para τ_β chegamos aos coeficientes de absorção óptica, β , pois $\tau_\beta = \frac{1}{\beta^2 \alpha_s}$. Os valores obtidos estão mostrados abaixo:

$\lambda(nm)$	$\beta(cm^{-1})$
650	190
680	236

Em particular, verificamos a coerência dos valores de β quando fazemos a seguinte analogia: dos resultados acima, $\frac{\beta(680)}{\beta(650)} = 1,24$ o que pode ser comparado com a razão das intensidades na figura 4.6, em 680 e 650nm, $\frac{\beta(680)}{\beta(650)} = 1,17$.

A condutividade térmica, k_s , da folha de milho pode ser obtida a partir do parâmetro ajustável $A(6)$, conhecendo-se β', k_m, α_m e α_s , tendo em mente que β' é igual a um menos a refletividade da membrana metalizada e que esta tem um valor de 0.9 para o alumínio, podemos fazer $\beta' = 0,1$. Com relação a condutividade e difusividade térmicas da membrana, encontramos na literatura [15] os seguintes valores: $k_m = 2,5mW/cmK$ e $\alpha_m = 0.0010cm^2/s$. Com isso, e mais a difusividade da folha $\alpha_s = 0.0012cm^2/s$, obtemos k_s . Por exemplo, com os resultados da dependência em 680nm, $k_s = 4.1mW/cmK$.

Com relação ao valor obtido para τ , podemos dizer que Kato e colaboradores [16] têm obtido um valor de 2ms para a banda de absorção da clorofila usando espectroscopia fotoacústica de correlação. A respeito do valor obtido para a condutividade

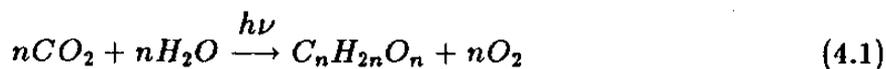
térmica, vemos que é razoável uma vez que está próximo dos valores da condutividade térmica da água ($\sim 6mW/cmK$) e da celulose ($\sim 0.4mW/cmK$), que são os principais constituintes da folha, em termos de abundância. Portanto, assim como existe uma boa concordância entre os dados experimentais e as expressões teóricas, existe também uma concordância entre os parâmetros por nós obtidos e os já existentes na literatura. Isto mostra a potencialidade da Célula Aberta, com seu modelo proposto para a caracterização de folhas vegetais. Salvo engano, os parâmetros térmicos obtidos foram por nós pela primeira vez medidos.

4.4 Estudo da Fotossíntese em Folhas Vegetais

Nesta secção vamos abordar a contribuição fotobárica para a geração do sinal fotoacústico, onde expomos os aspectos gerais e a maneira de como detectar essa contribuição. Mostraremos a seguir um estudo qualitativo da indução fotossintética em folhas adaptadas ao escuro, utilizando a Célula Aberta. Realizamos este estudo no Departamento de Bioquímica do "The Weizmann Institute of Science"-Israel, em colaboração com o Prof. S. Malkin.

4.4.1 Aspectos Gerais

Uma folha vegetal é fotoquimicamente ativa, ou seja, na presença de luz parte da energia absorvida é convertida em energia química. O processo é chamado de Fotossíntese, e que se resume na reação



Portanto, é esperado que o espectro de absorção óptica seja diferente do espectro fotoacústico. Cahen et al [17], estudando cloroplastos de alface em suspensão, detectaram

uma diferença de 10 – 15% do pico de absorção da clorofila *a* (680nm). Nesse mesmo trabalho, foi detectada uma diferença entre os espectros fotoacústicos de cloroplastos normais e envenenados (com substâncias inibidoras da fotossíntese). Um tratamento teórico da influência de processos fotoquímicos, fotovoltaicos e luminescência sobre o sinal fotoacústico é apresentado por Malkin et al. [18].

Assim como a energia armazenada (perda fotoquímica), o oxigênio evoluído da reação química 4.1, também afeta o sinal fotoacústico. Poulet et al. [19] fizeram uma análise quantitativa, pela fase e amplitude do sinal fotoacústico, para a detecção do oxigênio evoluído durante a fotossíntese de folhas vegetais. O sinal fotoacústico é dado pela soma vetorial de duas contribuições:

- 1) contribuição fototérmica, devido a parcial ou total conversão da luz incidente modulada em calor, que é transmitido ao gás.
- 2) contribuição fotobárica, devido ao oxigênio evoluído (moduladamente), gerado pela excitação periódica do sistema fotossintético da folha.

Ambas as contribuições são originadas nos cloroplastos, dentro das células, de onde o calor e o oxigênio difundem para o gás, nos espaços intercelulares. A contribuição fototérmica é reduzida devido a perda fotoquímica. Com uma luz adicional, não modulada e suficientemente intensa ($> 100W/m^2$), a contribuição fotobárica pode ser eliminada, pois tal adicional luz satura a fotossíntese “fechando” os centros de reações, ou seja, a concentração de receptores de elétrons fica praticamente nula e então a componente, modulada do oxigênio evoluído, desaparece (pois se tem somente oxigênio evoluindo continuamente, devido a luz não modulada). Paralelamente, a contribuição fototérmica aumenta para seu valor máximo, pois a luz que seria consumida na fotossíntese será convertida em calor.

Quando se adiciona a luz não modulada, as simultâneas eliminação do oxigênio evoluído e o aumento da contribuição fototérmica produzem um sinal resultante de menor amplitude do que quando sem esta. Isto é denominado de *Efeito Negativo*. Este

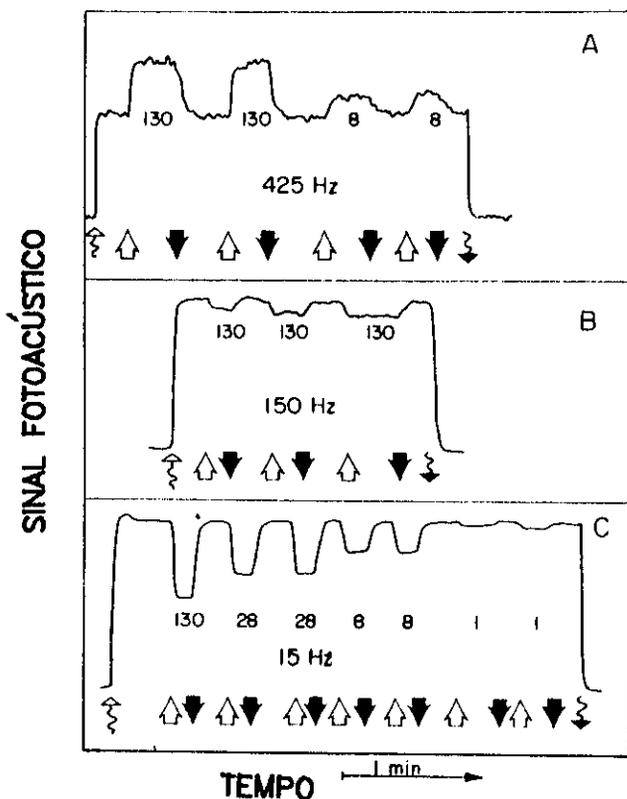


Figura 4.11: *Efeitos Positivos (A) e Negativos (B) (C)*. Os números indicam as intensidades da luz adicional em W/m^2 . As setas indicam “liga” (para cima) e “desliga” (para baixo) dessa luz adicional, durante uma medida fotoacústica numa folha de tabaco para várias freqüências de modulação.

efeito possui uma dependência com a freqüência de modulação e com a intensidade da luz adicional não modulada. Quando se aumenta a freqüência de modulação até o ponto onde a contribuição do oxigênio evoluído é eliminada (devido sua lenta difusão comparada com a freqüência), a adição da luz não modulada produz um sinal resultante de maior amplitude do que sem a presença desta. Isto é denominado de *Efeito Positivo*, pois se tem somente o aumento da contribuição fototérmica. Uma ilustração desses efeitos é mostrada na figura 4.11.

A eliminação do sinal devido a evolução do oxigênio, quando se aumenta a frequência de modulação, pode ser explicada pela difusão do oxigênio dos cloroplastos para a parte gasosa nos espaços intercelulares e pela razão de transferência eletrônica entre o ato fotoquímico (recepção) e a dissociação da água [4], ou seja, a medida que se aumenta a frequência de modulação cada vez mais o sistema de detecção (feita por *lock-in amplificador*) vai captando um sinal aproximando do contínuo e não mais modulado, devido ao longo tempo de difusão e de transferência eletrônica.

Usualmente a luz adicional não modulada é uma luz branca, com uma banda espectral na região de 400 a 700nm.

4.4.2 Medidas da Evolução do Oxigênio e Energia Armazenada

O uso da técnica fototérmica no estudo da fotossíntese tem sido feito por Cahen, Malkin e colaboradores (ver referências já citadas). Basicamente o arranjo experimental utilizado por esses autores é o mesmo que o apresentado na secção 2.1. Duas diferenças podemos citar: 1) a luz proveniente do monocromador e da luz branca adicional são levadas até a célula fotoacústica via um guia óptico de três ramos que se fundem num único. O terceiro ramo é usado para medidas simultâneas de fluorescência, levando a luz emitida pela amostra até um detector. 2) a célula é um pouco diferente, pois é bem reduzida em tamanho e o microfone usado é o microfone miniatura (*Knowles BT1754*).

Devido ao alto desempenho da Célula Aberta na espectroscopia fototérmica, mostrado por trabalhos de Miranda, Vargas e colaboradores (ver secção 1.4), a nossa proposta foi a de substituí-la no lugar da célula convencional no estudo da fotossíntese e comparar seu desempenho. Para isso, foi necessária uma pequena modificação. Como na Célula Aberta a folha fica posicionada no topo do microfone de eletreto (ver figura 1.4), em nossas prévias medidas não pudemos obter a contribuição fotobárica, ou seja, tentamos incidir uma luz adicional não modulada e a mudança no sinal foi insignificante. Explicamos isto pelo fato de que a folha de milho possui uma baixa produção de oxigênio em sua atividade fotossintética e uma boa porção do oxigênio evoluído saía

para a atmosfera diretamente em contacto com a folha, nessa configuração. Portanto, resolvemos fechar a parte de cima da Célula Aberta, colocando uma janela de vidro transparente, e entre esta e a folha um o-ring macio. Vale ressaltar aqui, que estas modificações fizemos, primeiramente, aqui no grupo de fotoacústica, dirigido pelo Prof. H. Vargas, do Instituto de Física da Unicamp. Na figura 4.12 mostramos essa configuração. Existirá uma pequena câmara entre a amostra (folha vegetal) e a janela, de dimensões bem menores do que a câmara do microfone de eletreto, e portanto podemos vê-la como uma extensão dos espaços intercelulares da folha. Esta aproximação é muito mais aplicável quando usamos um pequeno disco cortado de uma folha e prendemos este diretamente na face interna da janela (foi esse o procedimento usado para a maioria dos testes e medidas que realizamos) do que quando usamos a folha toda, como no caso das medidas *in vivo*.

Em nossas medidas usamos folhas de tabaco (*Tobacco Xanthi* ou *Tobacco San-sum*), onde usamos a folha toda ou um disco de 1,0cm de diâmetro. Para facilitar a troca gasosa é usual se fazer pequenos furos, com uma agulha fina, nas folhas. Para as primeiras medidas usamos folhas de *Hedera* e de *Ficus*, também.

O sinal é detectado de maneira similar a qual apresentamos na secção 2.1. Registramos o sinal em fase e em quadratura com "lock-in" de duplo canal (*PAR, EGG*). O ajuste da fase, com relação ao sinal de referência, foi feito de tal modo que se tem zero de sinal no canal em quadratura, quando adicionamos a luz branca (luz DC) não modulada. Desse modo, quando desligamos a luz DC o sinal em quadratura é devido somente a evolução do oxigênio, e o sinal em fase é ainda uma mistura das duas contribuições, fototérmica e fotobárica, pois os vetores não estão, necessariamente, a 90° um do outro.

A obtenção da energia armazenada e do oxigênio evoluído pode ser obtida da seguinte maneira [19]: Para qualquer referencial arbitrário, as componentes em fase (I) e em quadratura (Q) são dadas por:

$$\begin{aligned}
 I &= I_{th}(1 - L) + I_{oz} \\
 Q &= Q_{th}(1 - L) + Q_{oz}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

onde os subíndices *th* e *oz* representam as contribuições térmicas e evolução do oxigênio, respectivamente. *L* representa a perda fotoquímica (energia armazenada). Quando aplica-se a luz DC

$$\begin{aligned}
 I^* &= I_{th} \\
 Q^* &= Q_{th}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

onde o asterístico indica a presença da luz DC. A variação do sinal sob a aplicação da luz DC é obtida pela subtração vetorial:

$$\begin{aligned}
 -\Delta I &= I - I^* = I_{oz} - LI_{th} = I_{oz} - LI^* \\
 -\Delta Q &= Q - Q^* = Q_{oz} - LQ_{th} = Q_{oz} - LQ^*
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

Em alta frequência de modulação, onde a contribuição do oxigênio pode ser desprezada, temos:

$$\begin{aligned}
 \Delta I^a &= LI^{a*} \\
 \Delta Q^a &= LQ^{a*}
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

onde o índice a indica alta frequência. Com isso, a energia armazenada, L , pode ser obtida

$$L = \frac{\Delta I^a}{I^{a*}} = \frac{\Delta Q^a}{Q^{a*}} \quad (4.6)$$

Assumindo que L é independente da frequência de modulação, podemos usar seu valor, encontrado em 4.6, para obter I_{oz} e Q_{oz} :

$$\begin{aligned} I_{oz} &= I - (1 - L)I^* \\ Q_{oz} &= Q - (1 - L)Q^* \end{aligned} \quad (4.7)$$

No apêndice B mostramos esta obtenção, esquematizada em gráficos. Das expressões 4.7, podemos calcular a amplitude (A_{oz}) e a fase (ϕ_{oz}) do vetor evolução de oxigênio:

$$\begin{aligned} A_{oz} &= (I_{oz}^2 + Q_{oz}^2)^{1/2} \\ \phi_{oz} &= \arctan(-Q_{oz}/I_{oz}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

que são comparados com :

$$\begin{aligned} A_{th} &= (I_{th}^2 + Q_{th}^2)^{1/2} \\ \phi_{th} &= \arctan(-Q_{th}/I_{th}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Tipo de planta	Célula convencional		Célula aberta	
	L	A_{oz}/A_{th}	L	A_{oz}/A_{th}
Tobacco	0,23	1,93	0,33	1,27
Hedera	0,12	0,71	0,18	0,50
Ficus	0,06	0,78	0,21	0,61

Tabela 4.1: Resultados obtidos com as duas células.

Na tabela 4.1, mostramos os resultados de algumas medidas com a finalidade de compararmos as duas células. Usamos vários tipos de folhas. Todas as condições experimentais foram as mesmas, exceto que retiramos os discos de posições diferentes da mesma folha.

Dos resultados apresentados na tabela 4.1, vemos à primeira vista uma discrepância nos resultados. Com mais cuidado, vemos que a diferença para as razões A_{oz}/A_{th} é devida, basicamente, ao valor obtido para L , pois usamos este valor para calcular A_{oz} . Foi nesse ponto é que percebemos que a Célula Aberta possuía maior potencialidade na medida de L . Primeiro, porque com uma melhor razão sinal/ruído podemos ir para altas frequências fazendo medidas mais precisas. Segundo, porque o sinal de fundo é menor do que da célula convencional (0.13 contra 0.33, em relação ao sinal térmico, A_{th}). Talvez fosse necessária uma comparação com um maior número de medidas, com uma grande variedade de folhas vegetais, para podermos dizer qual das duas células é mais eficiente. No entanto, não nos preocupamos com isso e, motivados pela performance da Célula Aberta, fomos direto para o estudo da indução fotossintética após a adaptação de folhas ao escuro, pois ocorrem transientes na atividade fotossintética e isto requer rápida resposta e alta sensibilidade do detetor.

4.4.3 Estudo da indução fotossintética em folhas vegetais após adaptação ao escuro.

A possibilidade de se estudar transientes da indução fotossintética em folhas, após um período de adaptação ao escuro, usando a espectroscopia fototérmica, tem sido introduzida recentemente [20]. Durante a adaptação ao escuro, as folhas vão perdendo progressivamente suas capacidades fotossintéticas até chegar ao ponto onde, somente um pequeno número de seus pigmentos permanecem com tal capacidade na região do infravermelho (pois verificou-se um aumento na evolução do oxigênio quando se aplicava esse tipo de luz). A readaptação à luz envolve um complexo transiente nos parâmetros fotossintéticos como: ativação de enzimas e preparação de substratos intermediários. No apêndice A é mostrado um esquema das reações que compoem a fotossíntese. Essa indução fotossintética tem uma duração da ordem de minutos, mas com passos intermediários da ordem de segundos. A detecção fotoacústica é então usada para tentar estudar os primeiros passos da indução fotossintética, pois é uma detecção de rápida resposta. O estado estacionário da atividade fotossintética será atingido após um determinado intervalo de tempo, que dependerá de muitos fatores, como por exemplo, intensidade da luz, tempo de adaptação ao escuro, condições atmosféricas locais, etc. Uma vez atingido o estado estacionário pode-se 'confiar' nas medidas de evolução do oxigênio vistas na secção anterior.

Em atmosfera normal

Utilizando a célula aberta adaptada para medidas de evolução de oxigênio (ver figura 4.12), colocamos um disco da folha de tabaco dentro da célula e fizemos uma adaptação ao escuro por vários minutos, não deixando nenhuma luz atingir a amostra. Utilizamos um registrador de alta velocidade ($120\text{cm}/\text{min}$) e rápida resposta (da ordem de μs), e obturadores rápidos de disparo eletrônico, nas entradas dos ramos do guia óptico, e também constante de tempo no Amplificador Lock-in de 30ms . Em resumo, tivemos uma resolução de 100ms com o equipamento como um todo. Então, para a aquisição do transiente, ligamos o registrador e em seguida a luz modulada, em 670nm . Após alguns segundos ligamos e desligamos a luz DC para observarmos o sinal térmico.

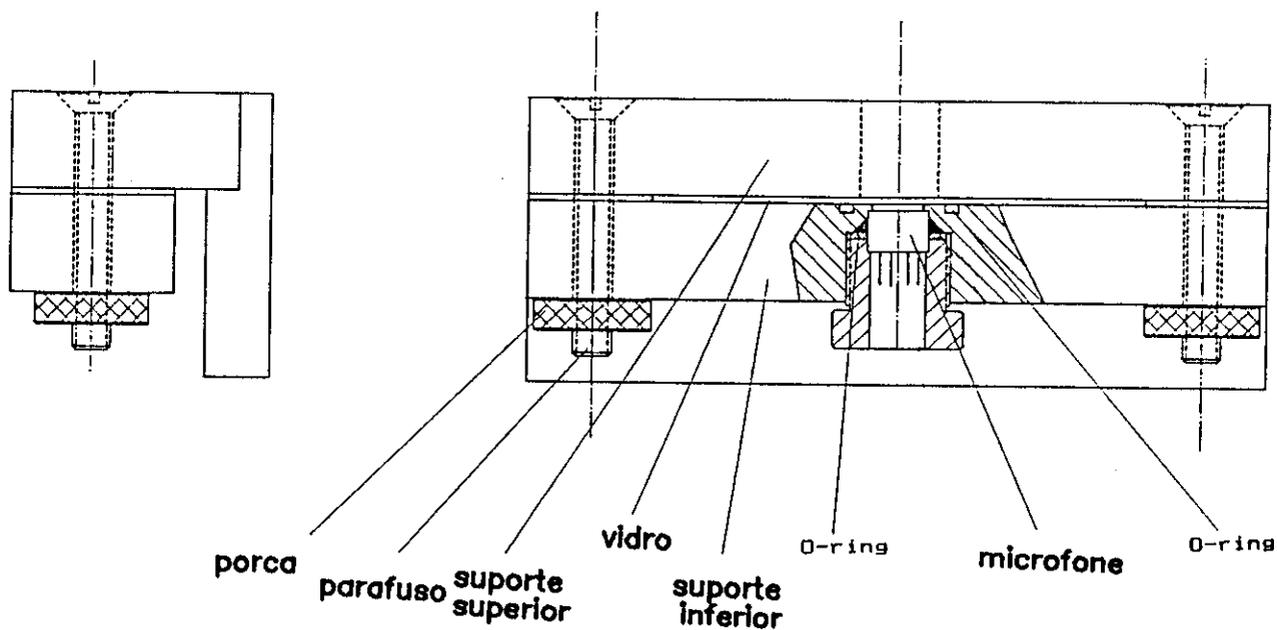


Figura 4.12: Visão geral da configuração da Célula Aberta modificada. Como é mostrado, o suporte superior é parafusado no suporte inferior, e entre eles existe uma janela de vidro e o "o-ring". Deste modo existirá uma pequena câmara acima da amostra (colocada no topo do microfone).

No registrador $x - t$ com três penas, possuindo um microprocessador para coincidi-las no mesmo t , graficamos o sinal do canal em fase e do canal em quadratura, e a fluorescência (detectada por um fotodiodo protegido por filtros para evitar outras luzes que não as emitidas pela amostra). Lembrando que a fase do sinal fotoacústico é ajustada de maneira que o canal em quadratura possua zero de amplitude do sinal quando na presença da luz DC. Na figura 4.13 mostramos um típico transiente que obtivemos.

Segundo o trabalho de Joliot [21] sabemos que um típico estado de indução fotos-

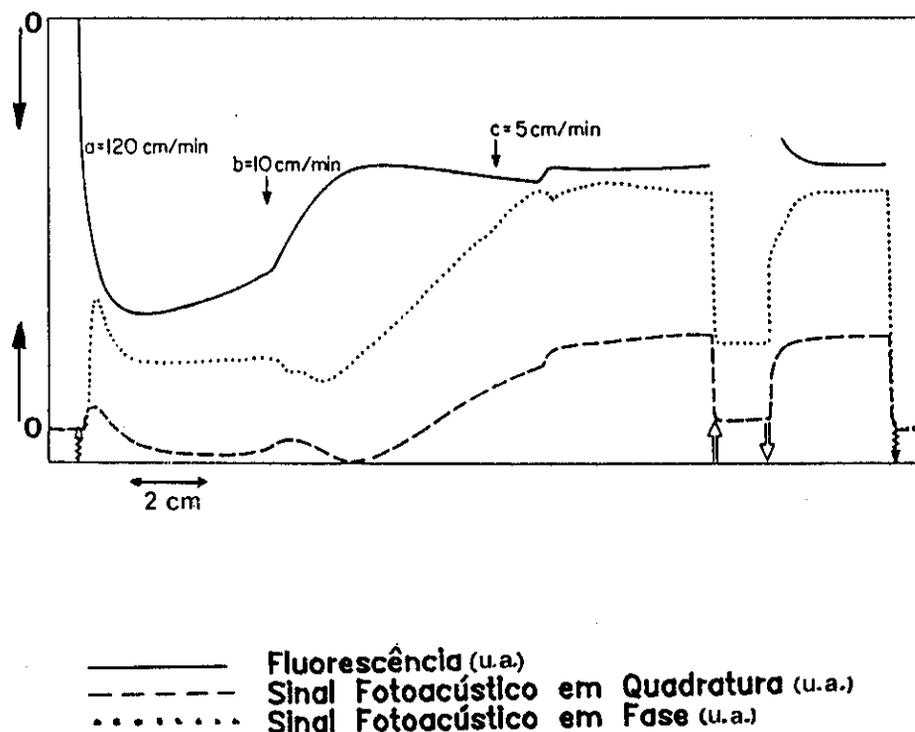


Figura 4.13: Transientes fotoacústicos (curvas de baixo) e de fluorescência (curva de cima) simultâneos, que representam o transiente da indução fotossintética para a folha de tabaco após 30 minutos de adaptação ao escuro. A frequência de modulação foi de 25 Hz. A intensidade de luz AC, 670 nm, foi 20 W/m^2 . A intensidade de luz DC foi 200 W/m^2 . As setas interiores “para cima” e “para baixo” indicam “liga” e “desliga” a luz DC, respectivamente. As setas “senoidais” das bordas “para cima” e “para baixo” indicam “liga” e “desliga” a luz AC, respectivamente. As setas na parte de cima indicam as posições onde mudamos a velocidade do registrador, e (a) = 120 cm/min ; (b) = 10 cm/min ; (c) = 5 cm/min ; (d) = 2 cm/min .

sinéctica possui um aumento no sinal de fluorescência e um pulso de oxigênio evoluído, instantes após a exposição a luz depois de um período de adaptação ao escuro. Sabemos também que existe uma fase durante o transiente, onde o oxigênio capturado é em bem maior quantidade do que o evoluído [20]. Portanto, se analisarmos a figura 4.13 podemos observar que ela trás estas informações. Vemos o sinal da fluorescência subir e um pulso do sinal fotoacústico, logo após ligarmos a luz modulada. Também, se observarmos no 'nível' do sinal em quadratura ao longo do tempo, ele cruza a linha do zero de sinal e passa a ser negativo, o que nos leva a acreditar que seja o oxigênio capturado, pois este teria uma diferença de fase de 180° na contribuição para a variação de pressão em relação a contribuição do oxigênio evoluído. Isto nos mostra a aplicabilidade da técnica fototérmica a esse tipo de estudo.

Fizemos dependência com a freqüência de modulação para esses transientes e isto está mostrado na figura 4.14. Muitas inferências podemos fazer analisando os gráficos. Como pode ser visto aplicamos a luz DC duas vezes durante a aquisição de cada curva, sendo que com a primeira podemos ver claramente, na sequência de freqüências, a dependência do suposto oxigênio capturado com a freqüência de modulação. Para freqüências menores que $40Hz$ tanto o sinal do canal em fase desce para valores inferiores ao do sinal térmico puro, quanto o sinal do canal em quadratura desce para valores abaixo de zero. Para freqüências em torno de $40Hz$ praticamente não vemos contribuições nenhuma, em ambos os canais, do oxigênio capturado. Para freqüências maiores que $40Hz$, vemos somente a contribuição do oxigênio evoluído. Podemos interpretar este comportamento supondo que há uma 'disputa' entre a contribuição do oxigênio capturado e do evoluído para o sinal fotoacústico e que a razão de produção e consumo de oxigênio é diferente, uma vez que em torno de $40Hz$ conseguimos eliminar essa contribuição do oxigênio capturado (no caso do oxigênio evoluído só eliminamos para freqüências maiores que $250Hz$). Podemos notar também que para se estudar o primeiro pulso de oxigênio evoluído, a melhor freqüência seria, nesse caso, $60Hz$ onde temos sua maior intensidade relativa. Ainda, podemos notar a dependência da fase do oxigênio evoluído, com a freqüência de modulação, pois em torno de $115Hz$ já não temos mais contribuições do oxigênio evoluído para o canal em fase, o que significa que o vetor que representa o sinal do oxigênio evoluído está a aproximadamente 90° daquele

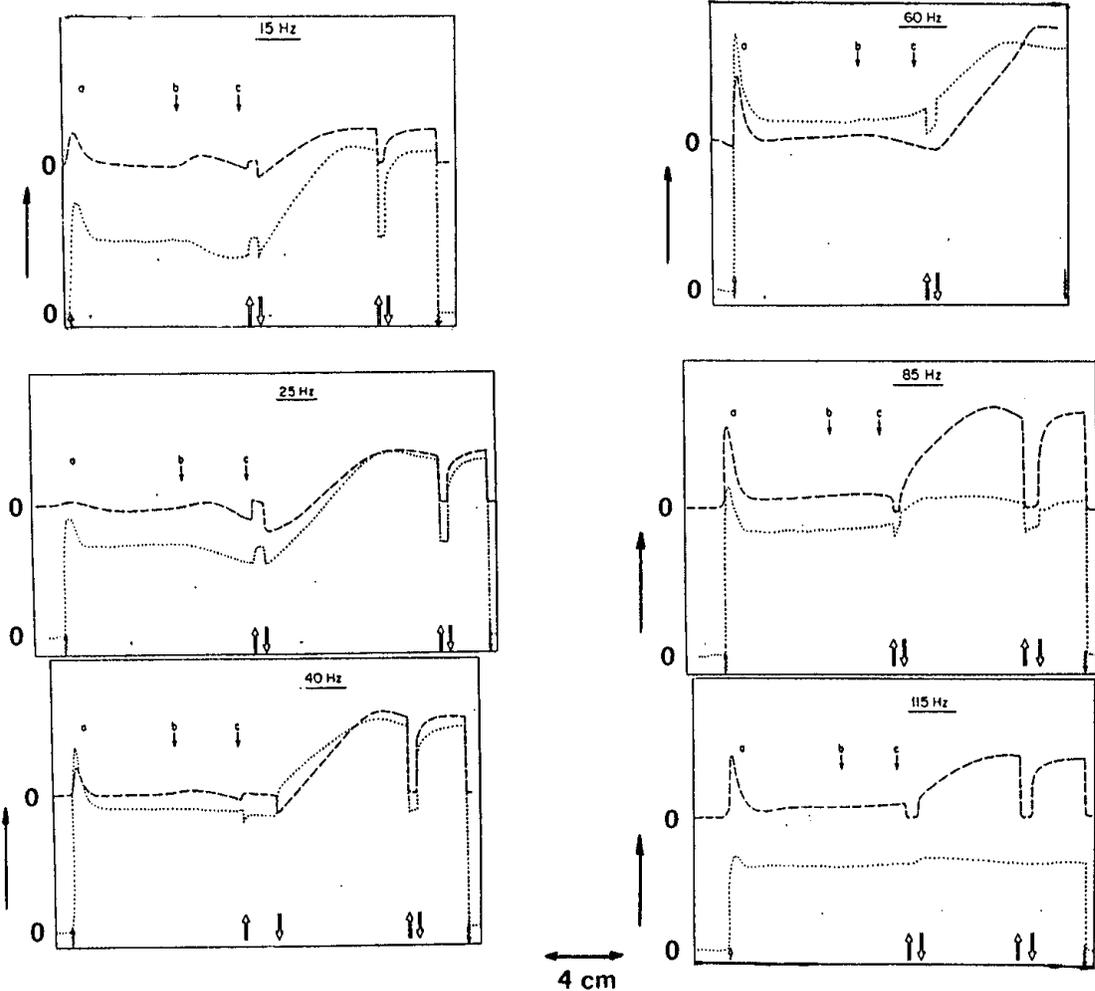


Figura 4.14: Transientes fotoacústicos, para várias freqüências de modulação. O disco de folha de tabaco foi o mesmo para todas as dependências. Em cada freqüência o tempo de adaptação ao escuro foi de 30min . Não medimos fluorescência, aqui. De restante mesmas indicações da figura 4.13.

do sinal térmico.

Em atmosfera modificada

Resolvemos estudar tais transientes modificando a composição de gás na atmosfera local. Para isso, construímos uma caixa hermética com entrada e saída para o gás e com entrada para o guia óptico que leva e capta luz da amostra. Ao invés de discos, usamos uma folha inteira e colocamos o conjunto célula+folha dentro da caixa, a qual

fechamos hermeticamente. Com o auxílio de fluxímetros controlamos o fluxo dos gases constituintes. Não nos preocupamos com valores absolutos e nem com uma análise quantitativa para a composição dos gases. Nosso objetivo foi o de investigar a indução fotossintética em uma atmosfera modificada.

Na figura 4.15 mostramos uma comparação entre os transientes de uma atmosfera local normal e de outra com alta concentração de CO_2 . Pode-se notar que com a atmosfera 'carregada' de CO_2 o transiente se alonga demais e mesma passado muito tempo não vimos o sistema atingir o estado estacionário. Já na figura 4.16 mostramos transientes para várias composições de atmosfera local:

- (1) ar normal
- (2) 5l/min de N_2 e 6l/min de ar livre de CO_2
- (3) 5l/min de N_2 e 3l/min de ar livre de CO_2
- (4) 5l/min de N_2 e 1l/min de ar livre de CO_2
- (5) 5l/min de N_2 somente
- (6) 5l/min de ar normal.

A caixa possuía ~ 10l de volume e os fluxos foram constantes durante os 30 minutos de adaptação ao escuro, sendo desligados durante a aquisição dos dados. É interessante notar o comportamento do transiente na presença cada vez menor de O_2 na atmosfera local, sendo que quando temos somente o fluxo de N_2 , ele é semelhante ao da figura 4.15, só que com um segundo pulso bem marcante.

Com isso, pudemos mostrar a aplicabilidade da célula aberta nesse tipo de estudo e também mostrar a quantidade de informações que se pode obter com relevâncias para o estudo da fotossíntese.

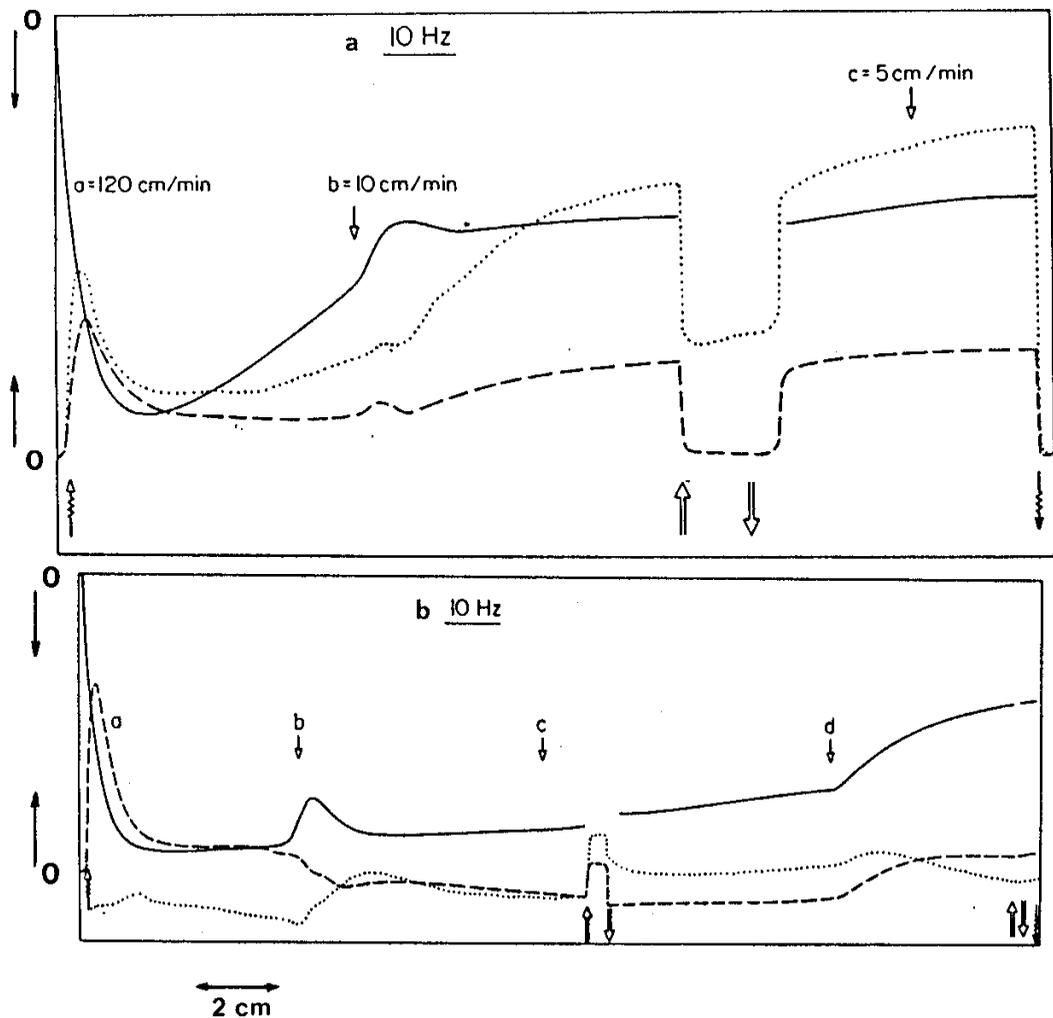


Figura 4.15: Transientes fotoacústicos e fluorescência para a folha de tabaco (usando a folha toda) com 30 min de adaptação ao escuro. A frequência de modulação foi de 10 Hz. (a) atmosfera normal dentro da caixa hermética; (b) atmosfera com alta concentração de CO_2 . De restante mesmas indicações da figura 4.13.

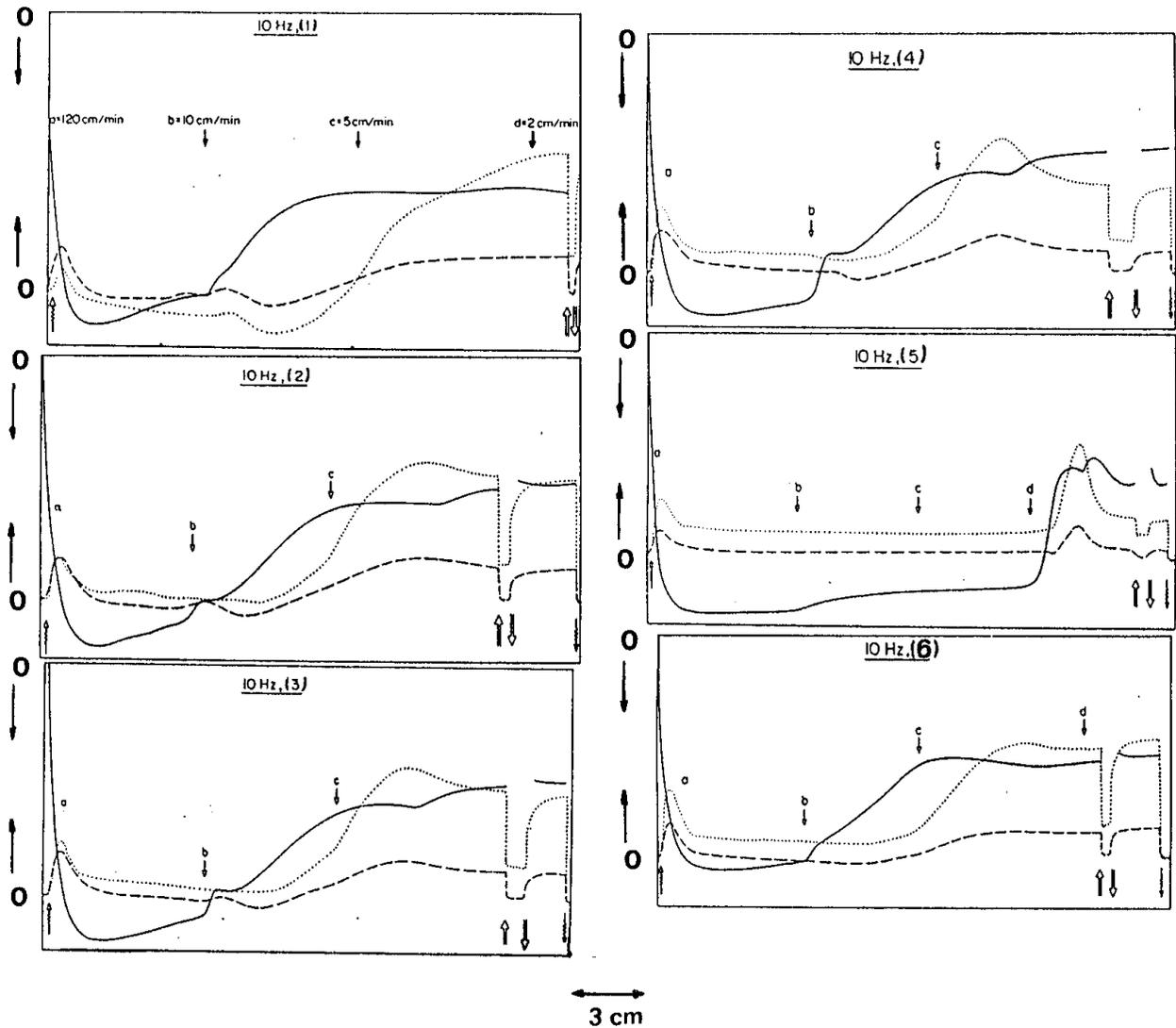


Figura 4.16: Transientes fotoacústicos e fluorescência para a folha de tabaco (folha toda) com 30 min de adaptação ao escuro para cada composição do gás. A frequência de modulação foi 10 Hz. Os números entre parênteses indicam as composições listadas no texto. De restante as mesmas indicações da figura 4.13.

4.5 Conclusões

Deste capítulo pode-se ver claramente a versatilidade e o desempenho da técnica fototérmica para o estudo de folhas vegetais. Ela permite uma ampla caracterização óptica e térmica de uma folha vegetal, bem como monitorar a ação indireta de agentes externos à planta e além disso contribuir para estudos da fotossíntese. Em particular, deve-se muito, dessa capacidade, ao desempenho da célula aberta, que acima de tudo nos permite fazer um estudo *in vivo* que é de fundamental importância na área de Ciências Biológicas.

Bibliografia

- [1] Rosencwaig, A., *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol 46 (L. Marton, Ed.), Academic Press, New York(1978).
- [2] Adams, M. J.;Beadle, B. C.; King, A. A.; Kirkbright, G. F., *Analyst*, **101**, 553 (1976).
- [3] Nery, J. W.; Pessoa Jr., O.; Vargas, H.; Reis, F. de A. M.; Gabrielli, A. C.; Miranda, L. C. M.; Vinha, C. A., *Analyst*, **112**,1487 (1987).
- [4] Bults, G.; Horwitz, B. A.; Malkin, S.; Cahen, D., *Biochem. Biophys. Acta*, **679**, 452 (1982).
- [5] Lima, C. A. S.; Vargas, H.; Lima, M. B. S.; César, C. L.; Priole, L.; da Silva, W. J., *Plant Sci. Lett.*, **38**, 47 (1985)
- [6] César, C. L.; Vargas, H.; Lima, C. A. S.; Mendes Filho, J.; Miranda, L. C. M., *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1355 (1984).
- [7] Reis, F. A. M.; Lima, C. A. S.; Pessoa Jr., O.; Vargas, H.; Cortez, J. G., *J. Food Sci.*, **51**, 849 (1986).
- [8] Vinha, C. A., Tese de Doutorado, IF-Unicamp (1988).
- [9] Silva, A. R., *Ciência e Cultura*, **28**, 147 (1976).
- [10] Foy, C. D., *Effects of Aluminum on Plant Growth em The Plant Root Its Enviroments*, Carson, E. W. Editor, University Press, Charlotesville, Virgínia, pag 601 (1974).

- [11] Garcia, O.; da Silva, W. J., *Ciência e Cultura*, **31**, 585 (1979).
- [12] Magnavaca, R., Ph. D. Thesis, University of Nebraska (1982).
- [13] Prioli, A. J., Tese de Doutorado, IB-Unicamp (1987).
- [14] Santoro, L. G.; Soares, T. E.; Magalhães, A. C., *phyton*, **44**, 75 (1984).
- [15] Touloukian, L. R.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolasu, M. C., *Thermophysical Properties of Matter*, Plenum, New York (1970-1973).
- [16] Kato, K; Ishino, S.; Sugitani, Y., *Chem. Lett.*, 783 (1980).
- [17] Cahen, D.; Malkin, S.; Lener, E. I., *FEBS Letters*, **91**, 339 (1978).
- [18] Malkin, S.; Cahen, D., *Photochem. Photobio.*, **29**, 803 (1979).
- [19] Poulet, P.; Cahen, D.; Malkin, S., *Biochim. Biophys. Acta*, **724**, 433 (1983).
- [20] Malkin, S., *Planta*, **171**, 65 (1987).
- [21] Joliot, P., *Photochem. Photobio.*, **8**, 451 (1968).

Capítulo 5

Aplicações da Técnica Fototérmica em Materiais Inorgânicos

5.1 Introdução

A Espectroscopia Fototérmica é de grande utilização em materiais cujas características tornam difíceis senão impossíveis de se fazer estudos espectroscópicos por outras técnicas, como a de absorção convencional, a de reflexão ou a de transmissão. Estamos nos referindo a amostras : opacas; de superfície irregular; e ainda na forma de pós [1]. Dentre estas amostras podemos citar: óxidos na forma de pós; dispositivos semicondutores; e metais.

Neste capítulo, reunimos os materiais inorgânicos com os quais trabalhamos, onde cada um deles apresenta suas particulares dificuldades de se fazer estudos espectroscópicos e de caracterização térmica. A Espectroscopia Fototérmica, nesses casos, atua basicamente como uma técnica de detecção de processo complementar àqueles que ocorrem nesses sistemas, pois em todo processo onde energia radiante é absorvida no mínimo algum calor será produzido, mesmo que parte da energia absorvida seja convertida em energia química, energia elétrica, ou seja reemitida como radiação de um

Banda	1	2	3	4	5
Nível de energia	${}^4\Gamma_4(G)$	${}^4\Gamma_5(G)$	${}^4\Gamma_1(G)$	${}^4\Gamma_3(G)$	${}^4\Gamma_5(D)$
$\lambda(nm)$	635	529	470	419	392

Tabela 5.1: *Transições previstas para o $LiAl_5O_8 : Fe^{3+}$ [9].*

diferente comprimento de onda [1].

5.2 Estudo do Aluminato de Lítio Dopado com Ferro - $LiAl_5O_8 : Fe^{3+}$

A introdução de íons da primeira série dos metais de transição em bases compostas, por exemplo, por SiO_2 , Al_2O_3 , etc., podem provocar intensas absorções ópticas na região do visível e ultravioleta por esses materiais [2]–[5]. Este fato é devido à forte interação que ocorre entre a camada eletrônica $3d$ destes íons e a estrutura da base. As transições eletrônicas são as responsáveis pelas bandas geradas.

O tratamento teórico adotado no estudo da interação do íon com a base é a teoria do campo ligante, desenvolvida por Tanabe e Sugano [6] e Bates [7] a fim de explicar o espectro de absorção óptica de vidros dopados com óxidos de metais de transição da primeira série. Um estudo feito com a base vidro soda-lime é bastante detalhado por Baesso [8]. Para o caso do íon Fe^{3+} na configuração $3d^5$, as transições previstas para o $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ são mostrados na tabela 5.1.

O Aluminato de Lítio dopado com ferro é um material luminescente e tem sido objeto de estudo por vários autores [2]–[4], [9].

As amostras de $LiAl_5O_8 : Fe^{3+}$ que utilizamos foram preparadas pelo Prof. T. Abritta (Inst. Física - UFRJ) com 4,5% de concentração de Fe^{3+} , na forma de pó.

Nosso objetivo foi de estudar esta amostra usando a técnica fototérmica, pelas medidas do tempo de relaxação não radiativo, τ , e o tempo de difusão característica τ_β .

5.2.1 Medidas Experimentais

Obtivemos o espectro fotoacústico para o $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ com o espectrômetro apresentado na secção 2.1, usando a célula fotoacústica convencional (ver figura 2.1), pois nossa amostra é na forma de pó. Na figura 5.1, mostramos o espectro obtido com a frequência de modulação de 10 Hz. As setas, de 1 a 5, indicam as posições das bandas espectrais associadas com as transições eletrônicas dos íons Fe^{3+} do nível ${}^6\Gamma_1$ para, respectivamente, os níveis ${}^4\Gamma_4(G)$, ${}^4\Gamma_5(G)$, ${}^4\Gamma_1(G)$, ${}^4\Gamma_3(G)$, ${}^4\Gamma_5(D)$. Vemos que este espectro reproduz as transições previstas para a amostra e que foram previamente obtidas [9].

Obtido o espectro fotoacústico, então resolvemos prosseguir com o procedimento feito tanto na secção 3.3.2 quanto na secção 4.3.1 para as obtenções de τ e τ_β , ou seja, fixamos o monocromador no comprimento de onda de cada pico de absorção e fizemos a dependência de frequência para o sinal fotoacústico. Na figura 5.2 mostramos a dependência de frequência do sinal fotoacústico da banda de 400nm. O sinal apresenta uma dependência com a frequência de f^{-1} . Este comportamento com a frequência foi o mesmo para todas as bandas.

5.2.2 Resultados e Discussões

A dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação encontrada para todas as bandas, isto é, f^{-1} não concorda com a prevista pelo modelo RG de $f^{-1.5}$ para amostras transparentes e termicamente grossas, que é o caso da nossa amostra $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$, mas concorda com aquela prevista quando o mecanismo de expansão térmica é o predominante para a geração do sinal fotoacústico (ver seção 1.3.2). De fato,

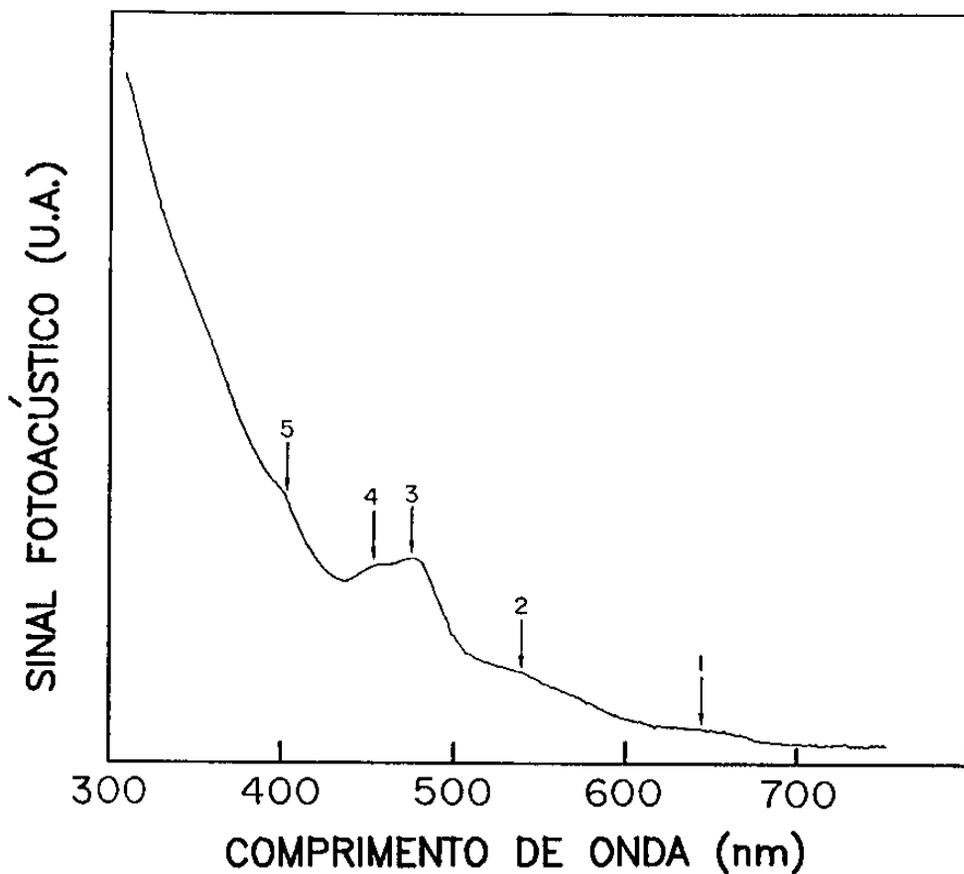


Figura 5.1: *Espectro fotoacústico do $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^{3+}$ numa frequência de modulação de 10 Hz. As setas indicam os picos das bandas associadas com as transições dos íons Fe^{3+} .*

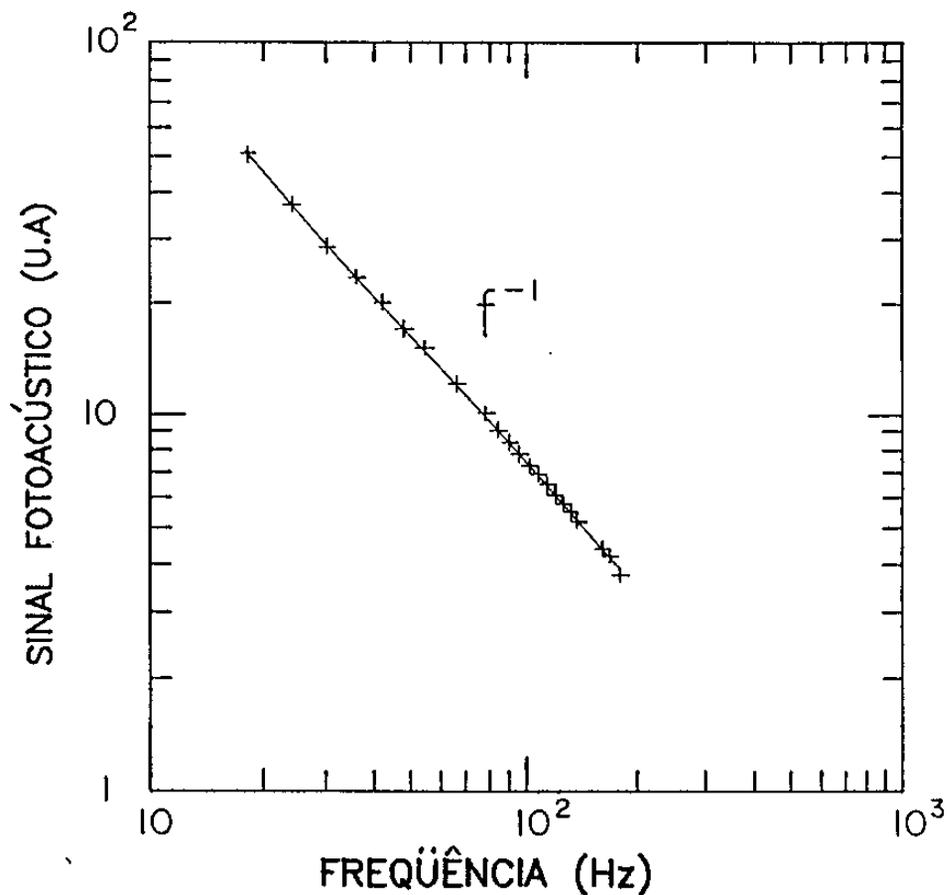


Figura 5.2: Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação, em $\lambda = 400\text{nm}$, para a amostra $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^{3+}$. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados com a lei de potência f^{-1} .

se usarmos a equação 1.21 incluindo o fator $[1/(1 + j\omega\tau)]$ e fizermos as aproximações para a amostra termicamente grossa, $l\sigma_s \gg 1$ e opticamente transparente, $\beta l \ll 1$ obteremos

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 l \alpha_T \beta I_0 e^{j\omega t}}{l_g k_s \sigma_s^2 (1 - \frac{\beta}{\sigma_s})(1 + j\omega\tau)} \quad (5.1)$$

onde temos definidos todos os símbolos anteriormente.

Escrevendo a equação acima como $\delta P = |\delta P| e^{j(\omega t + \phi)}$, temos

$$|\delta p| = \frac{\gamma P_0 l \alpha_T \beta I_0 \alpha_s}{l_g k_s 2\pi f [(1 - \frac{\beta}{2\alpha_s})^2 + (\frac{\beta}{2\alpha_s})^2]^{1/2} [1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \quad (5.2)$$

e

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \arctan(\omega\tau) - \arctan \frac{1}{(2\omega\tau\beta)^{1/2} - 1} \quad (5.3)$$

lembrando que $\tau_\beta = (\beta^2 \alpha_s)^{-1}$

Os tempos de relaxação térmica não radiativa, τ , e o de difusão não característica, τ_β , foram por nós obtidos pelo ajuste de dados experimentais para a fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação, com a equação 5.3. A figura 5.3 mostra um típico ajuste, no caso para $\lambda = 470nm$. Os resultados obtidos para τ e τ_β estão resumidos na tabela 5.2.

Várias conclusões podem ser extraídas dos resultados obtidos. O valor de $\tau \simeq 10ms$ pode ser aproximado para todas as bandas. Para explicar esse comportamento precisamos primeiro notar que o tempo de τ medido através da técnica fotoacústica não é necessariamente aquele próprio do nível inicialmente excitado no processo de absorção,

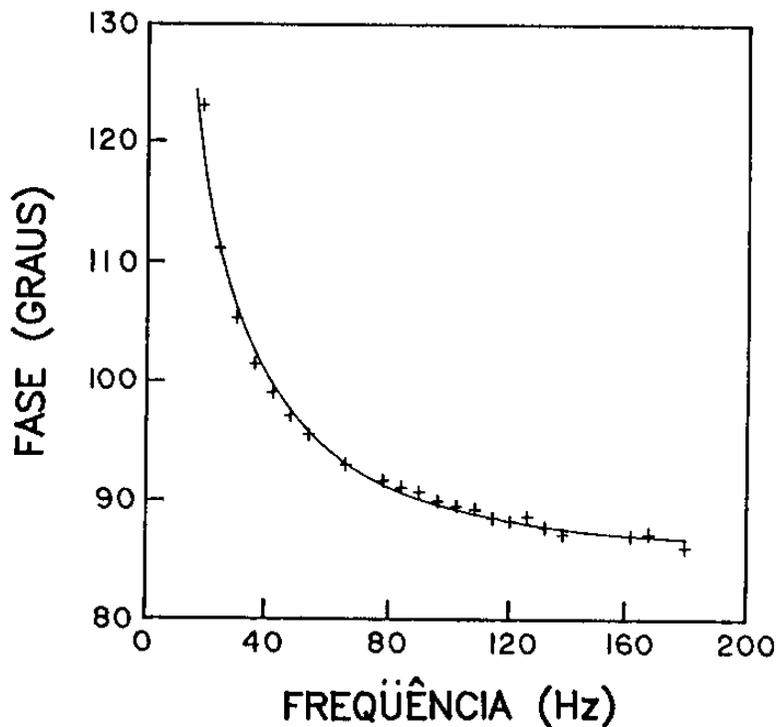


Figura 5.3: Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a banda 470nm do $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^{3+}$. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados à equação 5.3 do texto.

Comprimento de onda (nm)	τ (ms)	τ_β (ms)	β_i/β_{400}
400	9.9	0.010	1
450	9.9	0.014	0.85
470	9.8	0.014	0.85
530	10.5	0.029	0.59
640	12.2	0.013	0.88

Tabela 5.2: Tempo de relaxação não radiativa, τ , e tempo de difusão característico, τ_β , do Fe^{3+} em $LiAl_5O_8$, obtidos pelo ajuste da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação. Os valores relativos de β_i/β_{400} devem ser comparados com as intensidades relativas das bandas de absorção mostradas na figura 5.1.

mas sim é uma média dos tempos de vida de uma variedade de estados antes da energia ser convertida em calor. Com isso, em geral, nós podemos ter uma relaxação consistindo de vários sucessivos passos, e o tempo de vida medido é um tempo de vida médio para produção de calor. Por outro lado o tempo de decaimento para o $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ obtido por luminescência em amostras de concentração mais baixa é aproximadamente $0.7ms$ [7]. O valor experimental de aproximadamente $10ms$ para o tempo de relaxação fotoacústico parece razoável quando comparado com o tempo de decaimento luminescente se considerarmos todos os passos para a relaxação discutidos acima. Além disso, para amostras em pó, como nesse caso, τ também contém uma contribuição de tempo de troca de calor entre as partículas de pó e o gás transdutor da célula fotoacústica. Este tempo de troca de calor depende não somente da forma das partículas, mas também dos seus tamanhos. O fato que o valor ajustado para τ permanece praticamente constante para todas as bandas sugere que este tempo de troca de calor é dominante no processo de desexcitação não radiativa de nossa amostra.

Comparando os valores de τ e τ_β obtidos do ajuste da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação através da equação 5.3, nós notamos que os valores de τ_β mostram uma grande discrepância. A razão para isto é devido à sensibilidade de ϕ

com relação a τ_β [10]. Entretanto nós temos conferido nossos resultados pelo cálculo de β relativo, da relação

$$\frac{\beta_i}{\beta_{400}} = \left(\frac{\tau_{\beta_{400}}}{\tau_{\beta_i}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

onde o sub-índice i denota os comprimentos de onda das bandas de absorção mostradas na figura 5.1 e τ_{β_i} são os respectivos valores obtidos pelo ajuste de dados experimentais. Na terceira coluna da tabela 5.2 nós mostramos os resultados. Os valores obtidos deste procedimento devem ser comparados com as intensidades relativas das bandas de absorção da figura 5.1. Vemos que eles são proporcionais, exceto para a banda centrada em 640nm . Isto é devido à baixa razão sinal/ruído levando uma imprecisão na localização do máximo de absorção da banda.

5.3 Determinação do Coeficiente Peltier numa Célula Eletroquímica

O uso da técnica fototérmica para o estudo calorimétrico em células eletroquímicas tem sido muito empregado [11]–[15]. Basicamente, é medido o calor devido à absorção de luz modulada pelo eletrodo de trabalho. Entretanto, qualquer corrente *ac* ou *dc* que passamos pela célula gera calor, principalmente em interfaces eletroquímicas. Nosso objetivo foi fazer uma detecção *in situ* do calor gerado em uma interface eletroquímica, devido a uma corrente *ac*, por meio de um microfone e através disto determinar o Coeficiente Peltier. Este trabalho foi realizado em colaboração com o grupo do Prof. Franco Decker, do Instituto de Física - Unicamp.

Na figura 5.4 mostramos o esquema de uma célula eletroquímica acoplada a uma célula fotoacústica. Usamos como eletrodo de trabalho uma folha de platina de 50μ de espessura com uma área de 0.5cm^2 , o contra-eletrodo foi um fio de ouro, e o eletrodo de referência uma fina ponta de platina localizada a menos de 0.5mm do eletrodo de

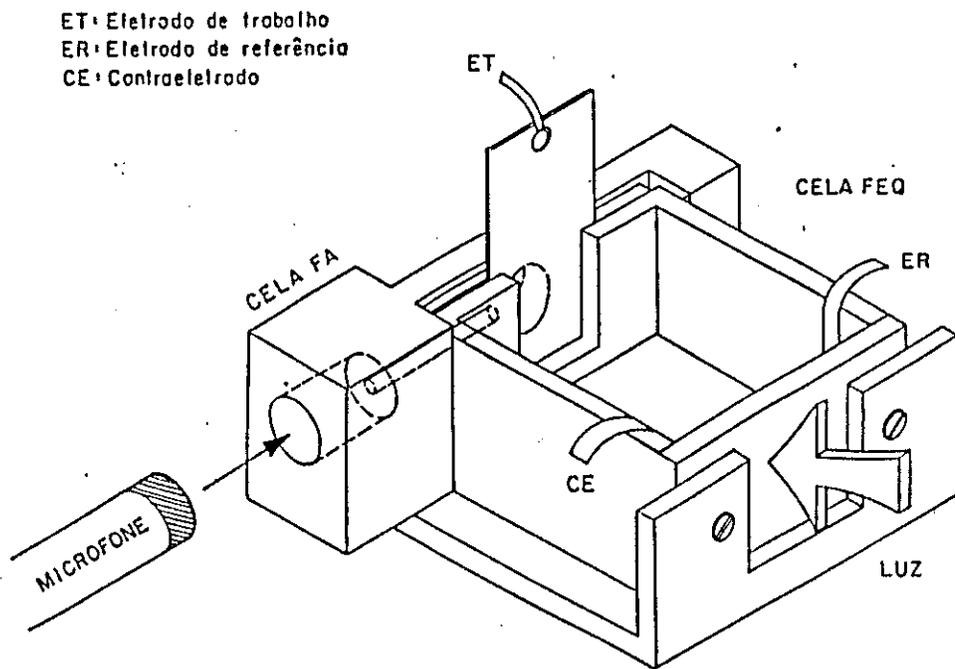


Figura 5.4: Esquema de uma célula eletroquímica acoplada a uma célula fotoacústica, para experimentos fotoacústicos e eletroacústicos.

trabalho (posicionado por meio de um micrômetro). A célula fotoacústica é a da figura 2.5. O eletrólito foi a concentração de $0.25MK_3Fe(CN)_6 + 0.25MK_4Fe(CN)_6$ em água triplamente destilada. O controlador de corrente *ac + dc* foi um galvanômetro (PAR 178).

O total de calor gerado, devido a passagem de corrente na interface, consiste em duas partes; uma proporcional à corrente (calor Peltier) e outra proporcional ao quadrado da corrente (calor Joule). As ondas térmicas associadas com a corrente *ac* podem ser detectadas pelo microfone pois a *Pt*, nessa espessura e frequência de modulação

usada, é termicamente fina.

Se a corrente é dada por:

$$I = I_{dc} + I_{ac} \sin(\omega t) \quad (5.5)$$

e a potência dissipada na interface eletroquímica pode ser escrita como [16].

$$P = \pi I + RI^2 \quad (5.6)$$

onde π é o coeficiente Peltier e R é a resistência total, então o sinal eletroacústico, numa dada frequência f , S_f é proporcional a potência *RMS* dissipada

$$S_f = \alpha P_f = \alpha(\pi I_{ac} + 2RI_{dc}I_{ac}) \quad (5.7)$$

S_f é, portanto, uma função linear de I_{dc} , se todos os outros termos são constantes.

Os resultados obtidos para uma corrente de modulação *ac* senoidal, superposta com uma corrente *dc* de lenta variação ($50\mu A/s$), estão mostradas na figura 5.5. A linearidade esperada para a equação 5.7 é confirmada. A curva S_f versus $-I_{dc}$ é então proporcional a $2RI_{ac}$ e quando $I_{dc} = 0$, S_f é proporcional a πI_{ac} . Desde que R é conhecido (7ohms) da curva I versus E , pode-se distinguir o fator de proporcionalidade α , igual a $-0.16mV$ de sinal eletroacústico para cada mW de potência *ac* gerada. O coeficiente Peltier π (em volts) é portanto

$$\pi = \frac{S_f(I_{dc} = 0)}{\alpha I_{ac}} \quad (5.8)$$

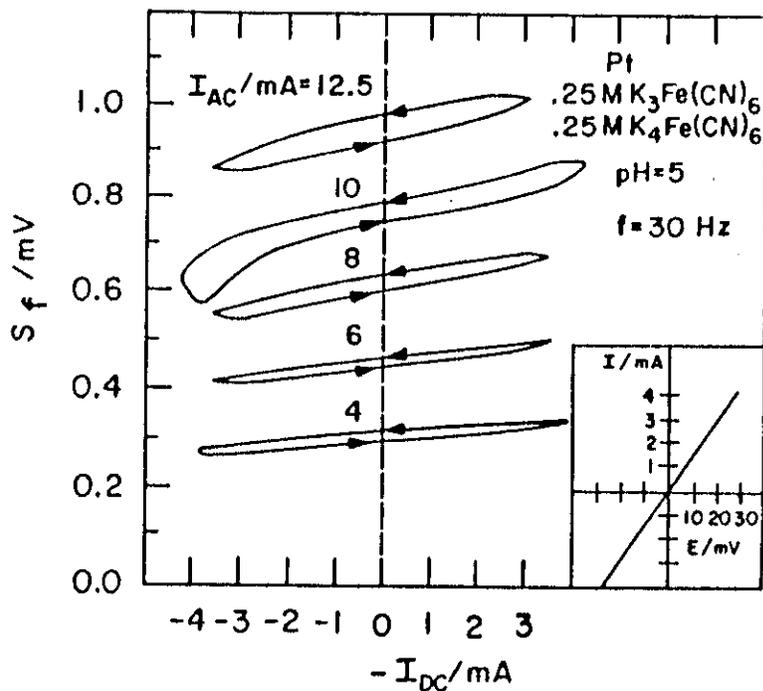


Figura 5.5: Variação do sinal eletroacústico, S_f , em função da corrente dc, I_{dc} , para cinco diferentes correntes de modulação, I_{ac} . Varredura de $50 \mu\text{A}/\text{s}$. No destaque, voltanograma ac a 30 Hz.

Dos cinco experimentos na 5.5, obtivemos $\pi = (-0.47 \pm 0.04)V$.

Dessa forma mostramos que com a detecção eletroacústica pode-se fazer uma caracterização calorimétrica de processos que ocorrem em células eletroquímicas, tal como o efeito Peltier.

5.4 Determinação Experimental da Influência dos Comprimentos de Difusão térmica e Eletrônica no Estudo de Células Solares

Este trabalho foi por nós realizado no Departamento de Estrutura Química do “The Weizmann Institute of Science”-Israel. numa colaboração entre o grupo do Prof. D. Cahen e o grupo do Prof. H. Vargas do IF-Unicamp.

5.4.1 Introdução

A técnica fototérmica tem sido usada por Ghizoni, Vargas, Miranda e colaboradores, para investigar propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas em semicondutores e dispositivos semicondutores [17]–[20]. Também, ela tem sido usada para caracterizar dispositivos fotovoltaicos [21,22]. Particularmente em células fotovoltaicas, o calor gerado, após a absorção da luz modulada incidente, via desexcitação não radiativa, é complementar a energia elétrica gerada. Portanto esta técnica pode ser usada para analisar mecanismos de dissipação de potência em células solares [23]–[27]. Como nessa técnica o sinal a ser detetado é proporcional à temperatura na superfície da célula solar, então o sinal será proporcional à quantidade de energia que é dissipada da amostra e atinge sua superfície. Nos casos onde medidas são feitas com iluminação, fatores de área, isto é a fração da área total da célula solar que está iluminada e a fração da qual o sinal é detetado, precisa ser considerada afim de se entender o sinal fototérmico [23]. Nosso objetivo nesse trabalho foi o de estudar os possíveis efeitos dos comprimentos de

difusão térmica e eletrônica sobre medidas do sinal fotoacústico, para analisar células solares, levando em consideração esses fatores de área, como continuação de um trabalho já antes iniciado por L. C. M. Miranda e H. Vargas.

5.4.2 Modelo Teórico

Uma análise quantitativa do sinal fotoacústico da célula solar pode ser feita usando equações que descrevem a geração de potências nestas [23,27].

Quando um feixe de luz monocromática com energia $h\nu$ incide sobre uma célula solar, ele será absorvido, se esta energia for maior que a energia do “bandgap” (E_g). Deste modo pares elétron-buraco (portadores eletrônicos) podem ser criados. O excesso de energia, $h\nu - E_g$, será transferida para a rede como calor, por desexcitação não radiativa (fônons). Os portadores podem difundir através de junções espaço-carga da amostra, onde eles perderão parte de suas energias na forma de calor (termalização) devido a queda de potencial nestas regiões. Alguns desses portadores podem recombinar antes destas regiões; portanto eles entregarão suas energias, E_g , para a rede da amostra na forma de calor (eficiência de coleção). Além disso, quando algum potencial é aplicado entre os terminais da célula solar sob iluminação, a injeção de portadores irá ocorrer. Inicialmente, esses portadores injetados receberão alguma energia da rede, mas depois eles retomarão até mesmo mais energia, quando recombinarem.

O sinal fotoacústico pode ser escrito como [23,27]:

$$\begin{aligned}
 PA = & -(1/q)(E_g - \Delta E_v - \Delta E_c - qV)(-S_1 I_L + S I_d) \\
 & + (1/q)E_g S I_\alpha - (1/q)(\Delta E_c + \Delta E_v)(-S_1 I_L + S I_d) \\
 & + S_1(h\nu - E_g)\phi_a + (1 - \eta)S_1 E_g \phi_a
 \end{aligned}$$

Na equação 5.9 ΔE_v e ΔE_c são as diferenças de energia entre o nível de Fermi e as bandas de valência e condução, respectivamente. O q é a carga do elétron, e V é a voltagem aplicada nos terminais (ou a voltagem fotogerada). I_L é a corrente fotogerada, e I_d é a (dependente da voltagem) corrente injetada. S_1 é a razão entre a área da célula solar iluminada dentro da câmara fotoacústica e a área total iluminada da célula solar. S é a razão entre a área da câmara fotoacústica e a área da célula solar. Se a amostra está toda dentro da câmara, então $S > 1$, entretanto assume-se neste caso $S = 1$. I_L irá conter as eficiências quânticas para as correntes de coleção e para a fotogeração de portadores por absorção de fótons, ou seja, $I_L = \eta \phi_a q$. Aqui ϕ_a é o fluxo de fótons absorvidos e η representa o produto das duas eficiências. Se η é considerado como unitário, depois de alguns arranjos e separação devido a portadores injetados e fotogerados, o sinal fotoacústico será dado por :

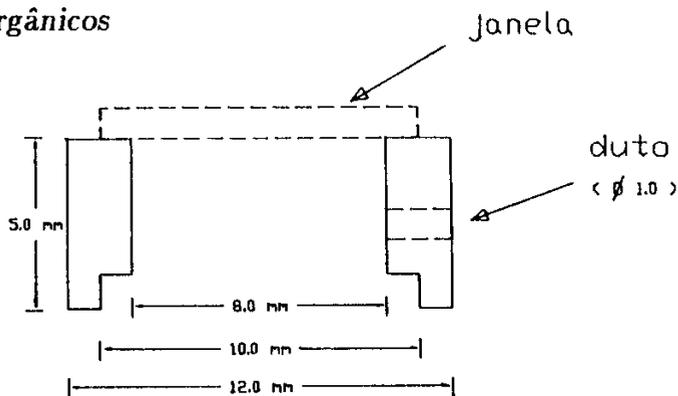
$$PA = \underbrace{S_1 I_L [(h\nu/q) - V]}_{\text{fotogerado}} + \underbrace{S I_d V}_{\text{injetado}} \quad (5.10)$$

Neste modelo, os fatores de área S_1 não contém os efeitos dos comprimentos de difusão térmica e nem dos eletrônicos. Portanto, nós temos procurado evidências experimentais desses efeitos para ver como eles podem ser incorporados neste modelo original.

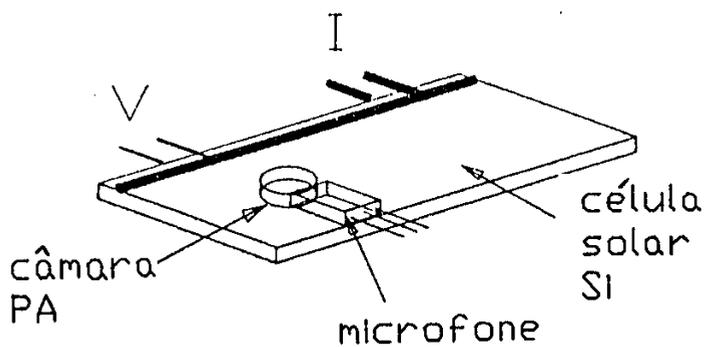
5.4.3 Experimento

Utilizamos uma célula solar de Si (ASEC1) de $(2x4)cm^2$. de área e aproximadamente $300\mu m$ de espessura. Quatro terminais foram utilizados com o propósito de medir a voltagem e corrente independentemente. Uma resistência de carga variável foi utilizada para nos permitir mudar a voltagem fotogerada entre os terminais. Em alguns casos usamos um potenciostato (*Wenking Lb-75L*).

Construímos uma câmara fotoacústica sobre a célula solar. Esta câmara foi feita



(a)



(b)

(b)

(b)

(b)

(b)

(b)

(b)

(b)

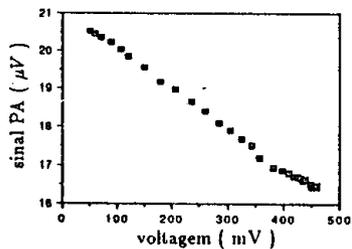
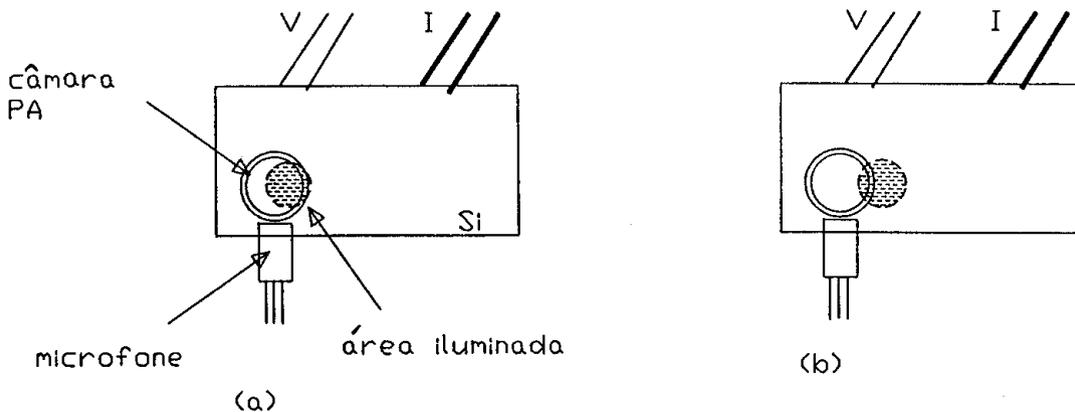
secção 2.2, trocando a lâmpada de tungstênio por um laser (*AEROTECH, modelo PS16*) *HeNe*, $\lambda = 632.8nm$.

Os experimentos tiveram diferentes procedimentos. Alguns deles foram feitos a uma frequência de modulação fixa e as curvas corrente versus voltagem (I-V) e sinal fotoacústico versus voltagem (PA-V) foram obtidas para várias posições relativas diferentes entre a área iluminada e a câmara fotoacústica. Outros deles foram feitos em uma dessas posições relativas e as curvas I-V e PA-V foram obtidas para várias frequências de modulação. Além disso, em ambos os casos, a dimensão da área iluminada, às vezes, foi alterada. Também um outro tipo de experimento foi feito onde, para uma dada frequência de modulação e uma dada voltagem entre os terminais da célula solar, curvas do sinal fotoacústico versus distância entre a câmara fotoacústica e a área iluminada (PA-distância) foram obtidas. Para as medidas de PA-distância usamos um laser de *Ar* ($\lambda = 514nm$) e uma câmara fotoacústica de menores dimensões (diâmetro $2.4mm$; parede de $300\mu m$ de espessura).

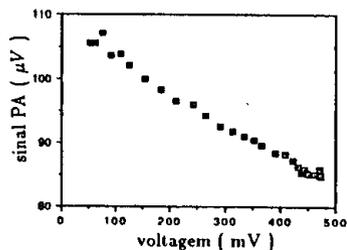
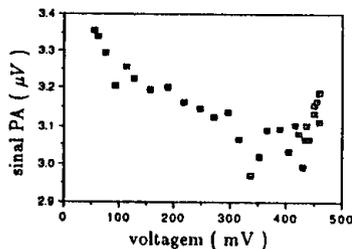
5.4.4 Resultados e Discussões

Começamos nossos experimentos tentando correlacionar as inclinações das curvas PA-V, para a parte do sinal fotoacústico devida aos portadores fotogerados, com o fator de área S_1 , como sugere a equação 5.10. Então, fixando uma frequência de modulação, fizemos várias aquisições de curvas PA-V para diferentes posições entre a câmara fotoacústica e a área iluminada. Na figura 5.7 mostramos algumas das curvas. Não conseguimos sucesso com tal correlação e percebemos uma dependência das curvas com a frequência de modulação. Confirmamos isso quando descemos para baixas frequências de modulação e com a área iluminada totalmente fora da câmara fotoacústica, como mostramos na figura 5.8.

Observando a figura 5.8 percebemos que existia uma contribuição dos portadores fotogerados mesmo quando nenhuma luz atinge o interior da câmara fotoacústica (cobrimos a câmara com uma máscara de alumínio), e que essa contribuição desaparecia



490 Hz



140 Hz

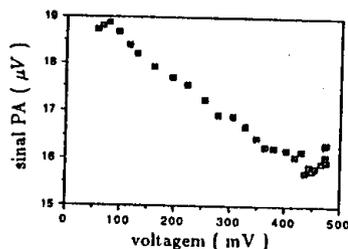
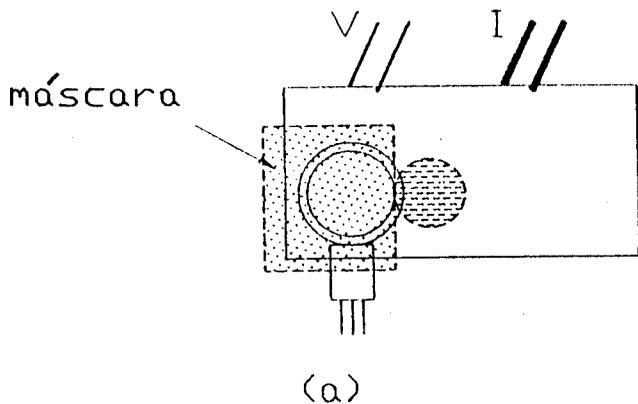


Figura 5.7: Dependência do sinal fotoacústico com a voltagem entre os terminais da célula solar, para duas freqüências de modulação; 140Hz e 490Hz, com suas respectivas configurações de iluminação.



—□— sinal PA (μV)
 —●— ângulo de fase (graus)

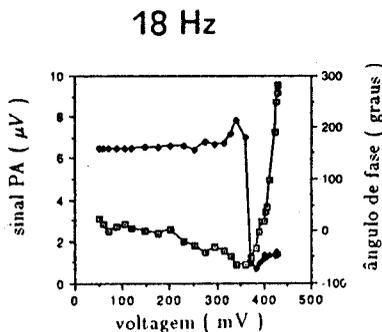
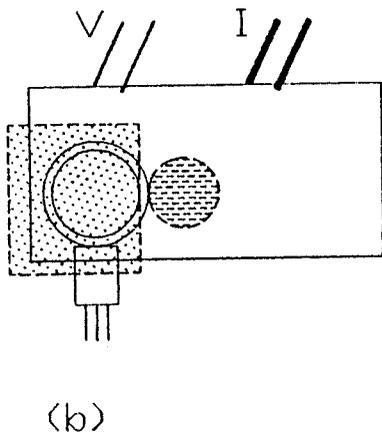
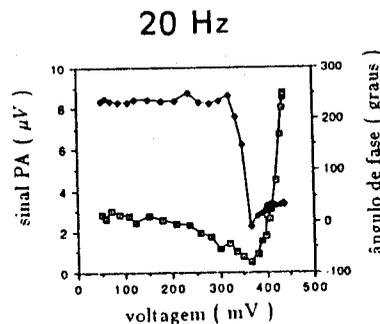
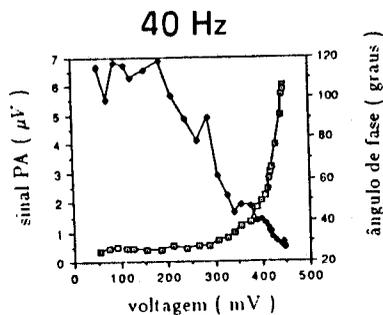


Figura 5.8: Dependência da amplitude e fase do sinal fotoacústico com a voltagem entre os terminais para duas diferentes configurações e três diferentes frequências. (a) $x_0 = 9,0\text{mm}$; (b) $x_0 = 10,0\text{mm}$, onde x_0 é a distância entre os centros da área iluminada e da câmara fotoacústica.

quando aumentávamos a freqüência de modulação. Portanto concluímos que existia o efeito do comprimento de difusão térmica, ou seja, mesmo que a geração do calor, devido a recombinação dos portadores fotogerados, se dê fora da câmara fotoacústica, este por difusão atinge o interior da câmara e contribui para o sinal fotoacústico. De fato, pela tentativa de um simples modelo, multiplicamos o primeiro termo da equação 5.10 pelo fator $\exp(-\sigma x)$, onde σ é o coeficiente complexo de difusão térmica e x é a distância da fonte de calor (o segundo termo não é considerado pois ele é independente da área nesta configuração, porque ele descreve um processo que ocorre sobre toda a extensão da célula), e percebemos que uma simulação disto reproduzia qualitativamente o resultado observado na figura 5.8. Um exemplo de simulação é mostrado na figura 5.9.

Até este ponto não tínhamos nenhuma evidência do efeito do comprimento de difusão eletrônica dos portadores fotogerados. Então, procuramos construir uma câmara fotoacústica com dimensões tais que pudéssemos aproximar o máximo possível a área iluminada da parte interior da câmara fotoacústica. Na figura 5.10 mostramos uma visão geral desta nova configuração. Nós obtivemos as curvas PA-distância para várias freqüências de modulação uma dada voltagem aplicada, usando um potenciostato, bem como para uma dada freqüência de modulação, para várias voltagens aplicadas. Nós usamos polarização reversa para minimizar a contribuição do sinal proveniente dos portadores injetados e para aumentar aquela proveniente dos portadores fotogerados. Alguns destes resultados estão mostrados nas figuras 5.11 e 5.12 para a amplitude e fase do sinal fotoacústico, respectivamente.

Observando a figura 5.11 vemos que à medida que subimos a freqüência de modulação, tanto o ponto de mínimo quanto o ponto de máximo se deslocam, dando a impressão de que duas contribuições para o sinal se superpoem e que uma delas depende da freqüência de modulação e outra não. Isto é confirmado na figura 5.12 para a fase do sinal. Podemos atribuir a componente que é dependente da freqüência de modulação ao efeito de difusão térmica e a componente que não é dependente da freqüência de modulação ao efeito de difusão eletrônica dos portadores fotogerados.

Tivemos, portanto, indicações de que ambos os efeitos de difusão térmica e

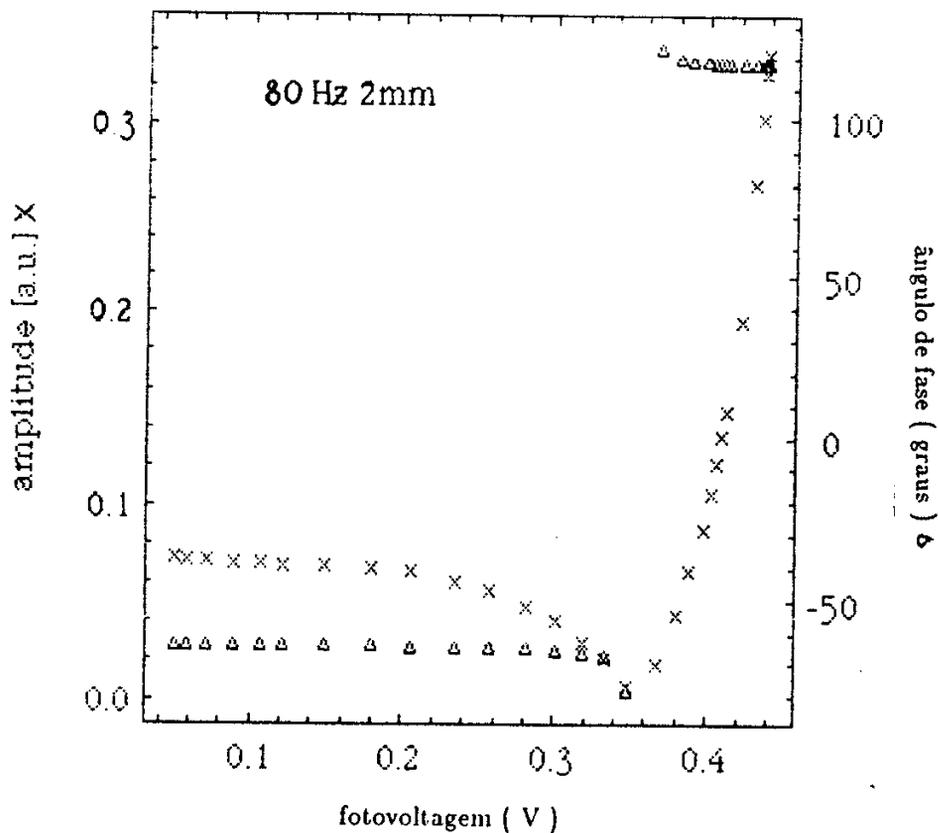


Figura 5.9: Simulação de um modelo puramente térmico, onde a parte fotoegerada do sinal fotoacústico é multiplicada por um fator $\exp(-\sigma x)$, em $f = 80\text{Hz}$ e $x = 2\text{mm}$ (x não tem nenhuma conexão com a definição anterior de x_0).

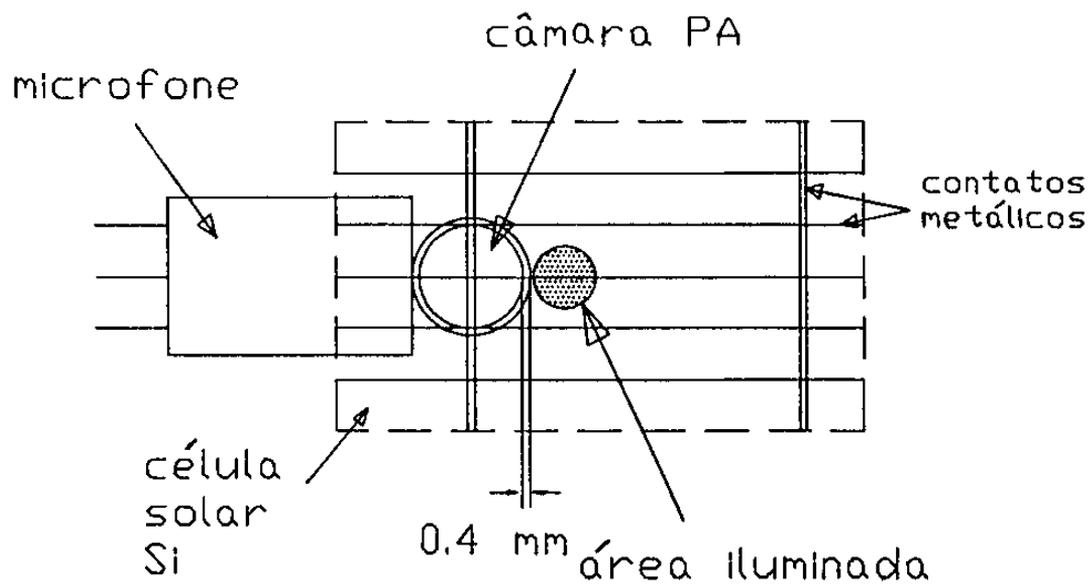


Figura 5.10: Visão geral para a configuração da câmara fotoacústica miniatura sobre a célula solar de Si.

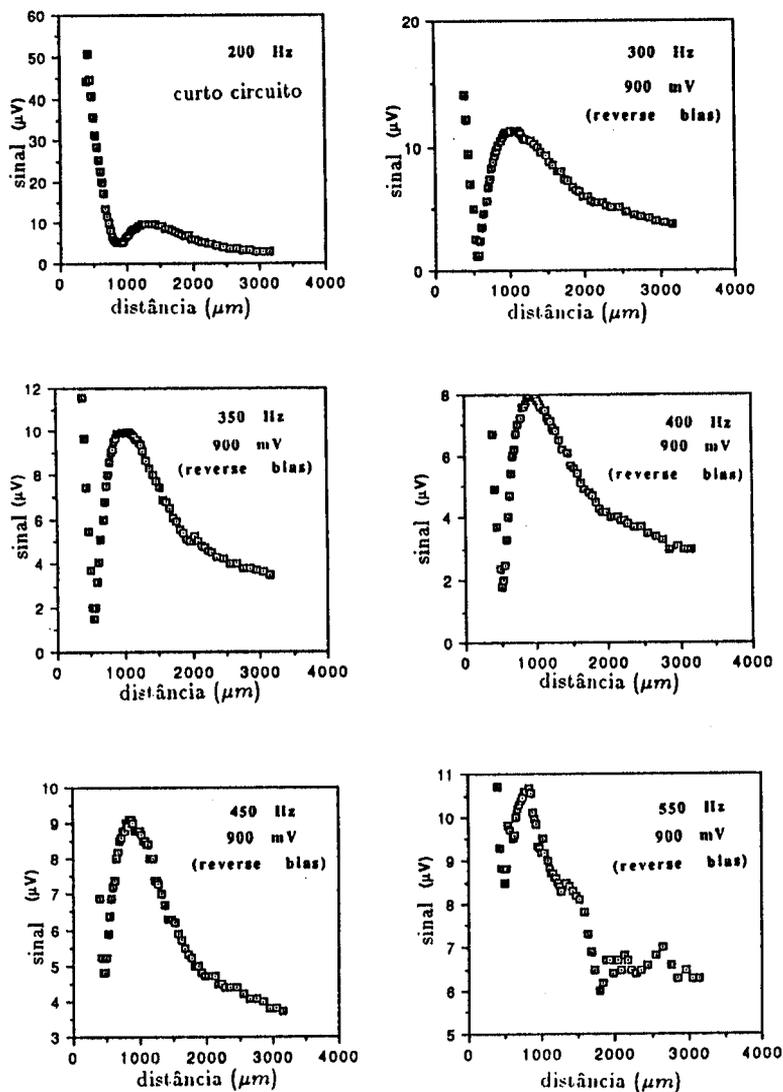


Figura 5.11: Dependências da amplitude do sinal fotoacústico com a distância. Como mostrado na figura 5.10, a distância de partida foi de $400\mu\text{m}$ e então para distâncias maiores que essa.

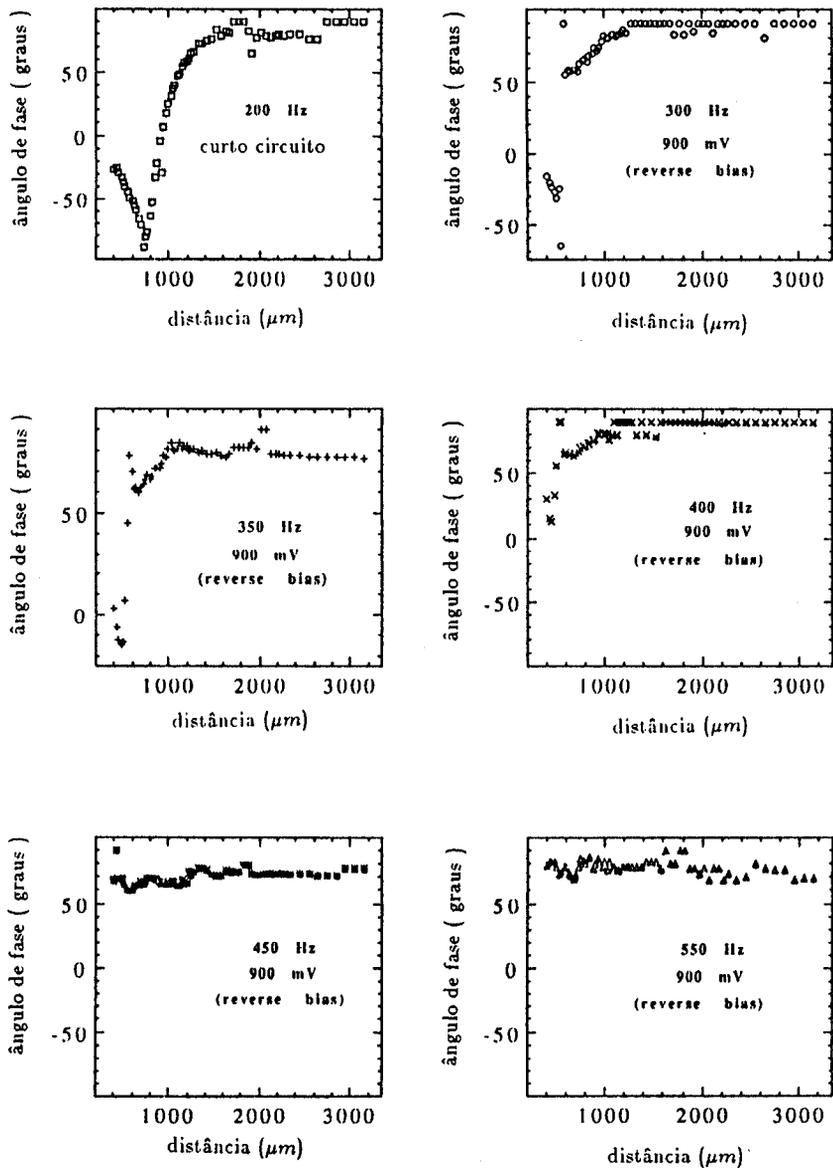


Figura 5.12: Dependências com a distância para a fase do sinal fotoacústico cuja amplitude está mostrada na figura 5.11.

eletrônica aparecem nos nossos resultados. Entretanto não temos uma explicação direta para o comportamento do sinal fotoacústico. Contudo, podemos dizer que quando medidas fototérmicas são feitas sobre células solares sob iluminação, os efeitos dos comprimentos de difusão térmica e eletrônica precisam ser considerados, dependendo do intervalo de frequência e da configuração usados no experimento. O modelo proposto na equação 5.10 é, então, somente um caso particular de um tratamento completo deste problema, como foi também observado com o uso da célula aberta, num trabalho ainda não publicado, por L. C. M. Miranda e H. Vargas.

5.5 Conclusões

A versatilidade e a grande abrangência da técnica fototérmica pôde ser novamente constatada. Vimos que em materiais luminescentes a técnica pode funcionar como complementar aos estudos por outras técnicas, uma vez que se consegue localizar as bandas de absorção dos níveis previstos e, particularmente aqui, trabalhando com amostras na forma de pós. A mesma complementariedade pode ser vista nos estudos em células eletroquímicas e células solares, onde estudos calorimétricos são de vital importância para monitorar o desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos e fotovoltaicos mais eficientes. Também a potencialidade da técnica para uma caracterização térmica foi mais uma vez evidenciada aqui, para tempos de relaxação e difusão térmica, e para formas dissipativas de calor, nos efeitos Peltier e de comprimentos de difusão térmica.

Bibliografia

- [1] Rosencwaig, A., *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [2] McNicol, B. D.; Pott, G. T., *J. Luminescence*, **6**,320 (1973).
- [3] Pott, G. T.; McNicol, B. D., *J. Chem. Phys.*, **56**, 5246 (1972).
- [4] Abritta, T.; Barros, F. S.; Melamed, N. T., *J. Luminescence*, **22**, 109 (1981).
- [5] Baesso, M. L.; da Silva, E. C.; Gandra, F. C. G.; Vargas, H.; de Abreu Filho, P. P.; Galembeck, F., *Phys. Chem. Glass.*, **31**, 122 (1990).
- [6] Tanabe, Y.; Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
- [7] Bates, T., *In Moderns Aspects of the Vitreous State*, J. D. Mackenzie ed., London, Vol.2, 195-254 (1962).
- [8] Baesso, M. L., Tese de Doutorado, IF - Unicamp (1990).
- [9] Abritta, T.; Barros, F. S., *J. Luminescence*, **40**, 187 (1988).
- [10] Baesso, M. L.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **40**, 1880 (1989).
- [11] Malpas, R. E.; Bard, A. J., *Anal. Chem.*, **52**, 109 (1980).
- [12] Masuda, M.; Fujishima, A.; Honda, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1542 (1980).

- [13] Sandler, U.; Streblow, H.-H.; Dohrmann, J. K., *J. Phys. Chem.*, **85**, 447 (1981).
- [14] Dohrmann, J. K.; Sandler, U., *Ber. Bunsenges. Chem.*, **90**, 605 (1986).
- [15] Vallet, C. E.; Borns, S. E.; Hendrickson, J. S., *J. Electroche. Soc.*, **135**, 387 (1988).
- [16] Ito, Y.; Foukler, F. R.; Yoshizawa, S., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1936 (1982).
- [17] Ghizoni, C. C.; Siqueira, M. A. A.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 554 (1978).
- [18] Mandelis, A., *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam (1987).
- [19] Pinto Neto, A.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **40**, 3024 (1989).
- [20] Pinto Neto, A.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M., *Phys. Rev. B*, **41**, 9971 (1990).
- [21] Cahen, D., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 810 (1978).
- [22] Mello, S. N. M.; Ghizoni, C. C.; Miranda, L. C. M.; Vargas, H., *J. Appl. Phys.*, **61**, 5176 (1987).
- [23] Flaisher, H.; Wolf, M.; Cahen, D., *J. Appl. Phys.*, **66**, 1832 (1989).
- [24] Cahen, D.; Nordal, P. E.; Kastand, S. O., *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1351 (1986).
- [25] Riette, H. L.; Miranda, L. C. M.; Vargas, H., *Appl. Phys. A*, **44**, 219 (1987).
- [26] Büchner, B.; Flaisher, H.; Wolf, M.; Cahen, D., *J. Appl. Phys.*, **67**, 4338 (1990).
- [27] Cahen, D.; Büchner, B.; Decker, F.; Wolf, M., *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **37**, 498 (1990).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas de Estudo

No presente trabalho, mostramos a notável aplicabilidade e a versatilidade da técnica fotoacústica, no estudo de materiais orgânicos e inorgânicos. A potencialidade desta técnica foi evidenciada quando obtivemos parâmetros ópticos e térmicos das amostras estudadas, e também quando usamos tais parâmetros para monitorar processos físicos e químicos ocorrentes na amostra.

No caso de materiais poliméricos, a difusividade térmica foi um parâmetro de fundamental importância, com o qual a técnica fotoacústica demonstrou grande possibilidade para detectar estágios iniciais do processo de reticulação, de um brando tratamento químico em um polietileno de baixa densidade. Da mesma forma, e auxiliada por medidas dos tempos de relaxação térmica não radiativa e de difusão térmica característica, a técnica investigou a cinética de dopagem do poliestireno com vapor de iodo, onde encontramos evidência de uma transição ordem-desordem em função do tempo de dopagem. Com esses estudos, deixamos claro a participação da técnica fotoacústica no conjunto das técnicas de caracterização de polímeros.

No estudo de folhas vegetais, a performance da técnica fotoacústica foi demonstrada em três situações diferentes, nas quais o detetor *Célula Aberta* foi empregado. Em

particular, mostramos a possibilidade de se fazer estudos *in vivo*, e com isso eliminar sérios problemas como a desidratação da amostra durante o experimento. Através dos espectros *in vivo* obtidos, para folhas de plantas de milho susceptíveis e tolerantes à ação do alumínio tóxico, pudemos discriminar tais respostas genótípicas em tempo menor do que os obtidos por técnicas tradicionais. Mostramos a possibilidade de se fazer uma completa caracterização óptica e térmica de uma folha vegetal utilizando o modelo teórico para a geração de sinal na *Célula Aberta*. Numa última situação, pudemos constatar a potencialidade da *Célula Aberta* em estudos de indução fotossintética, através de transientes fotoacústicos em folhas, após adaptação ao escuro.

Para os materiais inorgânicos, com os quais trabalhamos, mais uma vez, a técnica fotoacústica se mostrou abrangente. No caso da amostra em forma de pó, conseguimos localizar as bandas de absorção para os níveis previstos e determinar os tempos de relaxação não radiativa. No caso das células eletroquímicas, obtivemos o coeficiente Peltier possibilitando informações sobre a dissipação da potência e com isso auxiliar o potencial calorimétrico da mesma. Na mesma direção, a técnica contribui, para células solares, num estudo calorimétrico e no monitoramento dos efeitos da difusão térmica e eletrônica.

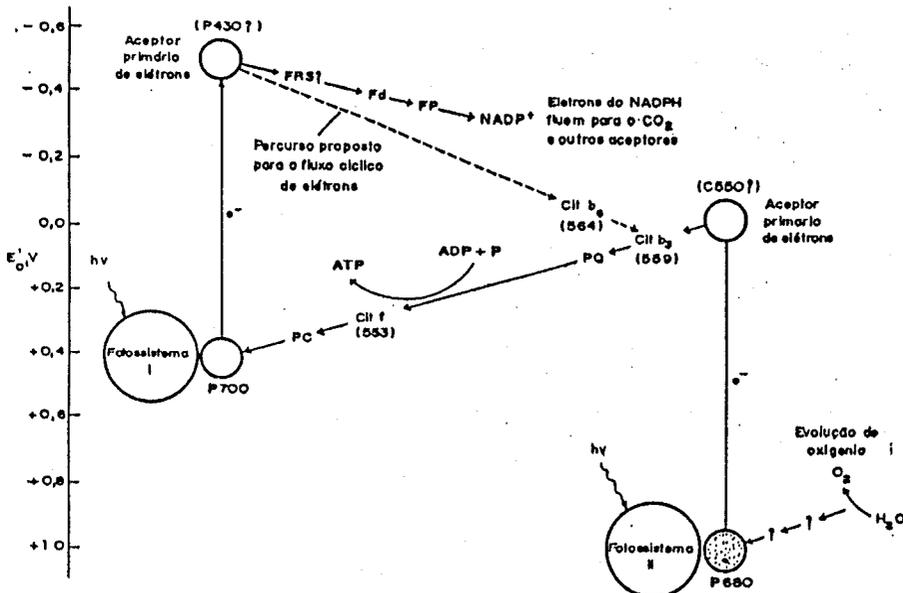
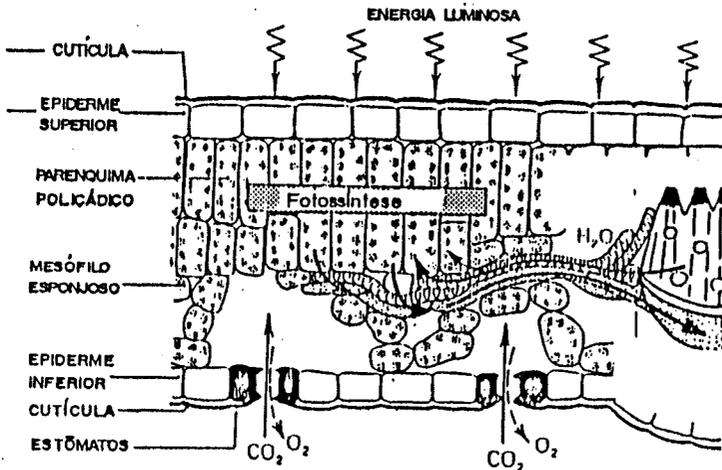
Como perspectivas de continuidade e trabalhos futuros podemos ressaltar vários pontos. Quanto ao monitoramento de cinética de dopagem em polímeros, esta é uma grande área onde podemos aplicar a técnica fotoacústica, podendo com isso estudar os possíveis efeitos de mudança estrutural da matriz polimérica com o agente dopante, podendo assim contribuir para o processo de obtenção de polímeros condutores e outras propriedades conseguidas através do processo de dopagem. Na área de estudos de plantas através da folha vegetal, as perspectivas são enormes, pois com a possibilidade de se fazer medidas *in vivo* um estudo, por exemplo, da ação de herbicidas, pesticidas, etc, em plantas seria diretamente monitorado podendo ser possível acompanhar com maior resolução os passos da ação destes na planta. Ainda nessa área, a possibilidade de contribuir para o estudo fotossintético, com medidas de transientes fotoacústicos da indução fotossintética, após a adaptação ao escuro de uma folha vegetal, é muito promissora pois podemos, de forma mais sistemáticas e rigorosas, repetir os estudos que

apresentamos incrementando o sistema de modificação da atmosfera local e se possível fazer todas essas medidas *in vivo*. Poderíamos ainda, tentar monitorar os parâmetros ópticos e térmicos em outros tipos de processos que possam ser de interesse no estudo de folhas de plantas. Já na parte de materiais inorgânicos o estudo em materiais luminescentes na forma de pó assim como de minerais na forma de pó poderiam vir a ser explorados por medidas do espectro de absorção e medidas de tempos de relaxação não radiativos. Finalmente, da aplicação da técnica em células eletroquímicas e solares muitos estudos ainda podem ser feitos na parte de caracterização calorimétrica, e em particular um estudo mais elaborado na determinação do comprimento de difusão eletrônica poderia ser feito.

Podemos perceber que muitas são as perspectivas e em geral elas conectam áreas interdisciplinares, como vivenciamos em nosso trabalho. Esta é uma outra característica importante da técnica fotoacústica, pois ela, devido à sua flexibilidade propicia uma visão mais ampla dos parâmetros ópticos e térmicos dos materiais.

Apêndice A

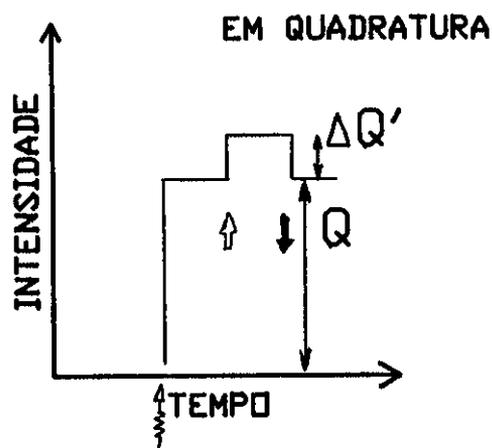
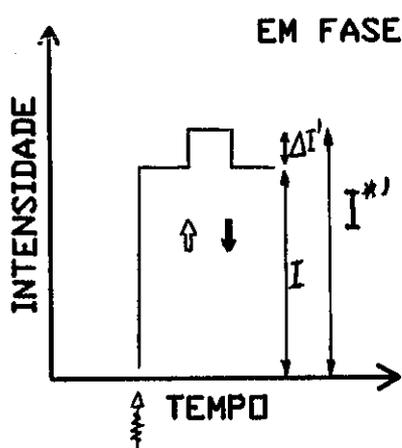
Na figura abaixo mostramos esquematicamente: (a) o perfil de uma folha vegetal e (b) as reações da fotossíntese.



Apêndice B

Na figura abaixo mostramos a representação gráfica da obtenção do oxigênio evoluído e da energia armazenada.

ALTA FREQUÊNCIA ($> 200\text{Hz}$)



BAIXA FREQUÊNCIA

