

**ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE  
METODOLOGIAS BASEADAS NA GERAÇÃO E DETECÇÃO  
DE ONDAS ACÚSTICAS**

Leonardo Mota

Orientador: Professor Helion Vargas

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro–UENF

Campos dos Goytacazes–RJ

Abril de 2012

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE  
METODOLOGIAS BASEADAS NA GERAÇÃO E DETECÇÃO  
DE ONDAS ACÚSTICAS

*Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências.*

Comissão examinadora:

---

Dr. Norberto Cella (UERJ/IPRJ)

---

Dr. Juraci Aparecido Sampaio (UENF/CCT/LCIS)

---

Dr. Marcelo Gomes da Silva (UENF/CCT/LCIS)

---

Professor Helion Vargas (UENF/CCT/LCIS) – Orientador

## DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho a todos aqueles que se foram, em especial ao meu anjo Mariana Mota, e a todos aqueles que ainda virão...*

## AGRADECIMENTOS

- I. Agradeço a Deus, a José e à Maria do Perpétuo Socorro pelas bênçãos e intercessões;
- II. à minha família, pelo alicerce, para que pudesse concluir mais essa etapa em minha vida;
- III. ao amigo e orientador professor Helion Vargas, pelos ensinamentos, empenho, motivação, perseverança, confiança, convívio e fidelidade;
- IV. ao professor Marcelo Gomes, pela amizade cultivada e oportunidades de estar sempre aprendendo com sua pessoa;
- V. ao professor Marcelo Sthel pelo enorme esforço em me ajudar e motivar;
- VI. ao amigo e professor Roberto Faria Júnior, pelo crescimento proporcionado desde os meus primeiros passos em minha vida acadêmico-científica no ano de 2003;
- VII. aos orientadores e colegas do *Fraunhofer* pela acolhida e oportunidade: Judit, Andrés, Zlatko, Stephan e Thomas;
- VIII. aos amigos e colegas de laboratório: Luísa, Israel, Milton, Francisco, Vanessa, Guilherme, Savio, Wily, Mila, Aline Batista, Aline Rocha, Erick, Thallis, Wellington, Sílvia Márcia, Milena, Paulo, Geórgia e Sâmylla;
- IX. aos eternos amigos Ronaldinho, Joziel e Márlom que mesmo à distância estão sempre presentes;
- X. ao técnico do LCFIS Luíz Antônio;
- XI. a todos os professores e funcionários do LCFIS;
- XII. aos professores responsáveis por minha formação;
- XIII. ao Edson Terra, pelos trabalhos burocráticos;
- XIV. à Valentina por sempre me atender com atenção e boa vontade;
- XV. à UENF por todo aprendizado;
- XVI. e à CAPES pelo apoio financeiro.

<b>Sumário</b>		<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>		<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>		<b>xi</b>
<b>1 Apresentação</b>		<b>1</b>
1.1 Ciência Fototérmica . . . . .		1
1.2 Objetivos . . . . .		4
<b>2 Investigação fototérmica de argila vermelha: medidas de propriedades térmicas e estruturais</b>		<b>6</b>
2.1 Introdução . . . . .		6
2.2 Material e métodos . . . . .		7
2.3 Resultados e discussão . . . . .		13
2.4 Conclusão . . . . .		19
<b>3 Utilização da técnica fotoacústica para monitorar as propriedades térmicas do sistema <math>Co_{0,2}Fe_{0,8}La_{0,6}Sr_{0,4}O_{3-\delta}</math>/ZEI 8%mol</b>		<b>20</b>
3.1 Introdução . . . . .		20
3.2 Detalhes experimentais . . . . .		21
3.3 Resultados e discussão . . . . .		24
3.4 Conclusão . . . . .		31
<b>4 Avaliação dos efeitos da exposição ao ozônio em frutos de mamoeiro <i>Golden</i> pelo método fotoacústico de separação na fase: mudanças fisiológicas associadas com as taxas de emissão de dióxido de carbono e etileno durante o amadurecimento</b>		<b>32</b>
4.1 Introdução . . . . .		32

4.2	Teoria do método de separação de espectros na fase ( $MS\phi$ ) . . . . .	35
4.3	Material e métodos . . . . .	37
4.4	Resultados e discussão . . . . .	39
4.5	Conclusão . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Medidas sensíveis e seletivas de amônia em um novo ressonador fotoacústico multi-reflexão: modulação em amplitude e em comprimento de onda</b>	<b>49</b>
5.1	Introdução . . . . .	50
5.2	Aparato experimental . . . . .	50
5.3	Resultados e discussão . . . . .	52
5.4	Teoria . . . . .	57
5.5	Medidas de calibração . . . . .	61
5.6	Observações finais . . . . .	62
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>64</b>

1.1	Diagrama esquemático de possíveis fenômenos geradores (direto e indiretos) do efeito fototérmico. . . . .	2
1.2	Fenômenos fototérmicos provenientes da iluminação de uma superfície por um feixe de radiação modulada. . . . .	3
1.3	Análise do perfil de profundidade variando-se a frequência ( $\omega$ ) de modulação da radiação incidente. . . . .	4
2.1	Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica. A montagem é composta por 1: laser, 2: <i>chopper</i> , 3: espelho refletor, 4: microfone de eletreto, 5: pré-amplificador, 6: amplificador <i>lockin</i> e 7: computador. . . . .	8
2.2	Dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma amostra de alumínio com 25 $\mu\text{m}$ de espessura. . . . .	10
2.3	Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica. A montagem é composta por 1: laser, 2: frasco <i>dewar</i> , 3: bomba de vácuo, 4: pré-amplificador, 5: multímetro, 6: computador. . . . .	11
2.4	Difratogramas de raios X da amostra natural (110 °C) e das amostras queimadas em diferentes temperaturas. . . . .	13
2.5	Valores da difusividade térmica em função da temperatura de queima. . . . .	14
2.6	Ajuste dos resultados experimentais (símbolos abertos) de acordo com a Eq. 2.3 (linha sólida) para as amostras de 600, 700 e 800 °C. . . . .	15
2.7	Valores da capacidade térmica específica em função da temperatura de queima. . .	17
2.8	Dados experimentais e linhas teóricas das temperaturas de subida (triângulos) e descida (círculos) em função do tempo para a amostra queimada em 1100 °C. . . .	18
2.9	Valores da condutividade térmica em função da temperatura de queima. . . . .	18
3.1	Geometria de um sistema de duas camadas. . . . .	22
3.2	Secção transversal esquemática da célula fotoacústica aberta. . . . .	24

3.3	(a) Amplitude fotoacústica em função da frequência de modulação. O ajuste indica a difusão térmica como a principal contribuição para a geração do sinal FA, caracterizado por um típico comportamento exponencial. (b) Amplitude fotoacústica em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com $S_{FA} \propto \frac{1}{f} \exp(-b\sqrt{f})$ . . . . .	25
3.4	Evolução da temperatura em função do tempo para as curvas de aquecimento (quadrados) e resfriamento (círculos). A linha sólida é o melhor ajuste seguindo as Eqs. 2.4 e 2.5, respectivamente. . . . .	26
3.5	Dependência de frequência para os filmes: (a) 1,73 $\mu\text{m}$ , (b) 3,06 $\mu\text{m}$ , (c) 9,44 $\mu\text{m}$ e (d) 14,7 $\mu\text{m}$ . O sinal fotoacústico exibiu uma dependência de frequência aproximadamente $f^{-1}$ ao invés do comportamento exponencial, indicando uma contribuição termoelástica para a geração do sinal. . . . .	28
3.6	Fase fotoacústica em função da frequência de modulação para os filmes: 1,73 $\mu\text{m}$ (círculos), 3,06 $\mu\text{m}$ (quadrados), 9,44 $\mu\text{m}$ (losangos) e 14,7 $\mu\text{m}$ (triângulos). A curva sólida corresponde ao melhor ajuste respeitando a Eq. 3.4. . . . .	29
3.7	(a) Difusividade térmica da CFLS em função da espessura dos filmes. (b) Coeficiente de expansão térmica da CFLS em função da espessura dos filmes. . . . .	31
4.1	Composição dos sinais fotoacústicos em função das componentes em fase e quadratura em várias fases entre $-90^\circ$ e $90^\circ$ . O espectro em uma fase $\phi$ arbitrária é composto de acordo com: $S_\phi = S_0 \cos \phi + S_{90} \text{sen} \phi$ . . . . .	36
4.2	Os sinais das camadas e sua separação: mostram-se os sinais $S_A$ e $S_B$ de duas camadas diferentes, cuja adição fornece o sinal fotoacústico $S_{FA}$ medido. O $MS\phi$ identifica a fase $\phi_A$ em que está o sinal $S_A$ , a partir da composição na fase $\phi''$ , na qual todas as características espectrais de $S_A$ desaparecem (e analogamente para o sinal $S_B$ ). . . . .	37
4.3	$MS\phi$ aplicado aos espectros obtidos a partir do grupo controle após 24 h de exposição em ar. (a) Sinal em fase $S_0$ ; (b) sinal em quadratura $S_{90}$ ; (c) espectro dos pigmentos isolado em $\phi = -40^\circ$ , indicando que o sinal da cera está em uma fase $\phi_A = -40^\circ + 90^\circ = 50^\circ$ ; (d) sinal da cutícula isolado em $\phi = 90^\circ$ , apontando que o sinal dos pigmentos situa-se em $\phi_B = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ$ . Isso corresponde a uma diferença de fase $\psi = 50^\circ$ entre as camadas. . . . .	40



4.4	$MS\phi$ aplicado aos espectros obtidos a partir do grupo tratado após 120 h de exposição ao ozônio. (a) Sinal em fase $S_0$ ; (b) sinal em quadratura $S_{90}$ ; (c) espectro dos pigmentos isolado em $\phi = -45^\circ$ , indicando que o sinal da cera está em uma fase $\phi_A = -45^\circ + 90^\circ = 45^\circ$ ; (d) sinal da cutícula isolado em $\phi = 120^\circ$ , apontando que o sinal dos pigmentos situa-se em $\phi_B = 120^\circ - 90^\circ = 30^\circ$ . Isso corresponde a uma diferença de fase $\psi = 15^\circ$ entre as camadas. . . . .	41
4.5	Dependência temporal dos espectros FA medidos da casca dos frutos de mamoeiro do grupo controle. . . . .	43
4.6	Dependência temporal dos espectros FA medidos da casca dos frutos de mamoeiro do grupo tratado. . . . .	44
4.7	Taxas de emissão de (a) $CO_2$ e (b) $C_2H_4$ dos frutos de mamoeiro dos grupos controle (quadrados) e tratado (círculos) em função do tempo. . . . .	45
4.8	(a) Fluorescência inicial ( $F_0$ ); (b) fluorescência máxima ( $F_m$ ), (c) fluorescência variável ( $F_v$ ); and (d) eficiência quântica máxima do PSII ou eficiência fotoquímica $\frac{F_v}{F_m}$ para os frutos tratados (círculos) e controle (quadrados). . . . .	46
4.9	Espaço de cores CIELAB. (a) $a^*$ ; (b) $b^*$ ; (c) $L^*$ e (d) ângulo <i>hue</i> para os frutos fumigados com ozônio (círculos) e para os frutos controle (quadrados). . . . .	47
5.1	Detector fotoacústico diferencial multi-reflexão com entrada de gás, saída de gás, tubos ressonadores, espelhos revestidos de ouro, <i>buffers</i> e filtros acústicos $\lambda/4$ . Dois tubos acústicos são posicionados entre os filtros acústicos e dois microfones similares são alocados no centro de cada tubo. . . . .	51
5.2	Espectro da amônia 50 ppmv (círculos). A linha sólida é o melhor ajuste usando duas linhas Lorentzianas (linhas pontilhadas). . . . .	53
5.3	Espectros FA de modulação em comprimento de onda combinada à detecção em primeiro harmônico (WM-1f) para diferentes níveis de modulação. Os eixos superior e inferior são a temperatura e o comprimento de onda, respectivamente. . . . .	54
5.4	Sinal FA normalizado em função do número de onda. (a) os símbolos abertos são os dados medidos para um nível de modulação de 3 mA e a linha sólida é a primeira derivada calculada a partir do espectro AM; (b) os símbolos abertos são o espectro FA medido para 6 mA de modulação, enquanto que a linha sólida representa os dados calculados da AM. . . . .	55

5.5	Espectro em WM-2f de amônia 50 ppmv (círculos) para um nível de modulação de 10 mA. A linha sólida é o melhor ajuste convoluído com Lorentzianas (linhas pontilhadas). O gráfico na parte superior mostra espectros FA para diferentes níveis de modulação, indicando linhas de base significativamente melhores. . . . .	56
5.6	Curvas de calibração: (a) AM, (b) WM-FHD e (c) WM-SHD. Os símbolos abertos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes lineares para as amplitudes (quadrados), e as componentes X (círculos) e Y (triângulos). A menor sensibilidade medida foi de 1 ppmv correspondendo a uma razão sinal ruído igual a unidade. . . . .	62

3.1	Propriedades térmicas do substrato de ZEI. . . . .	27
3.2	Propriedades térmicas efetivas em função do tempo de deposição e da espessura dos filmes de CFLS. . . . .	30

## 1.1 Ciência Fototérmica

### Generalidades

A ciência denominada fototérmica (VARGAS; MIRANDA, 1988; ALMOND; PATEL, 1996) é assim conhecida por englobar uma ampla classe de métodos e fenômenos baseados na conversão direta de energia óptica em calor, sendo aplicável em diversos grupos de materiais, bem como sólidos (MOTA et al., 2008; MOTA et al., 2009; ANJOS et al., 2005), líquidos (ROCHA et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2009) e gasosos (SCHILT et al., 2004; SILVA; VARGAS; HESS, 2004; SCHMID, 2006). Embora os processos de absorção nos materiais sejam seletivos é comum aos estados excitados em átomos e moléculas perderem sua energia de excitação através de uma série de transições não-radiativas que resultam em aquecimento do material. Tais processos constituem a base para os métodos fototérmicos.

Microscopicamente, quando a onda eletromagnética interage com uma molécula, ela excita um estado eletrônico (no caso de luz visível e ultravioleta) ou vibracional (no infravermelho). Após a excitação, a tendência natural do elétron é retornar ao estado fundamental (em tempos menores que 10 nanosegundos), e a não ser que haja a emissão de um novo fóton (luminescência), uma reação fotoquímica (processo no qual átomos ou moléculas reagem a partir da ação de uma radiação: por exemplo, a fotossíntese), ou ainda reações de reticulação polimérica (para o caso de obturações dentárias), a energia é transferida para os estados vibracionais da molécula, correspondendo a um aumento da temperatura em um ponto da amostra. O diagrama mostrado na Fig. 1.1 ilustra alguns desses decaimentos responsáveis pela geração do efeito fototérmico.

Grande parte dos sistemas fototérmicos usam uma fonte de radiação eletromagnética modulada para gerar aquecimento periódico em um material. Os sistemas dependem da absorção de energia eletromagnética e sua subsequente conversão em energia térmica, resultando em mudanças físicas dentro e ao redor da amostra. A Fig. 1.2 é uma ilustração esquemática dos fenômenos decorrentes da exposição da superfície de uma amostra a uma fonte de radiação localizada e periodicamente modulada. Alguns exemplos de efeitos que ocorrem na parte mais

externa da amostra são ondas acústicas, emissão infravermelha, gradiente do índice de refração, entre outros; enquanto que os efeitos internos são as gerações de ondas térmicas e termoelásticas. Cabe ressaltar que cada um desses diferentes fenômenos é responsável por contribuir em uma ou mais das metodologias fototérmicas.

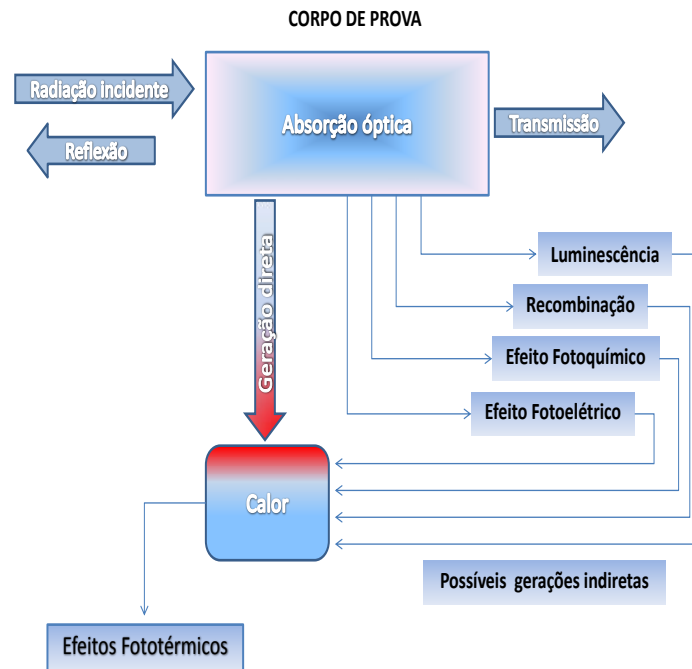


Figura 1.1: Diagrama esquemático de possíveis fenômenos geradores (direto e indiretos) do efeito fototérmico.

Atualmente, dentre os métodos fototérmicos que vêm sendo empregados em diversas pesquisas, destaca-se a fotoacústica (FA) ou optoacústica (OA) (DIGUNA et al., 2007; LAUFER et al., 2007; NGAI et al., 2007; PHILIPPE et al., 2007), assim conhecida por utilizar microfones na detecção do sinal gerado pela amostra. Isso porque a técnica mostra vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento). Vantagens essas que permitem a espectroscopia fotoacústica não fazer distinção quanto à natureza da amostra. Pelo fato de o detector de radiação nos experimentos ser a própria espécie sob estudo, a aplicação dessa técnica pode se dar em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Igualmente, trata-se de uma metodologia não destrutiva, não havendo a necessidade de submeter a amostra a qualquer tratamento prévio, fato que possibilita investigações em materiais biológicos, mais ainda, com uma única amostra podem ser realizadas várias medidas, aumentando a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

A técnica fotoacústica permite não só estudar propriedades térmicas do material como também as propriedades ópticas (ASTRATH et al., 2007; TAKIGUCHI; OKAMOTO; ARUGA, 2007),

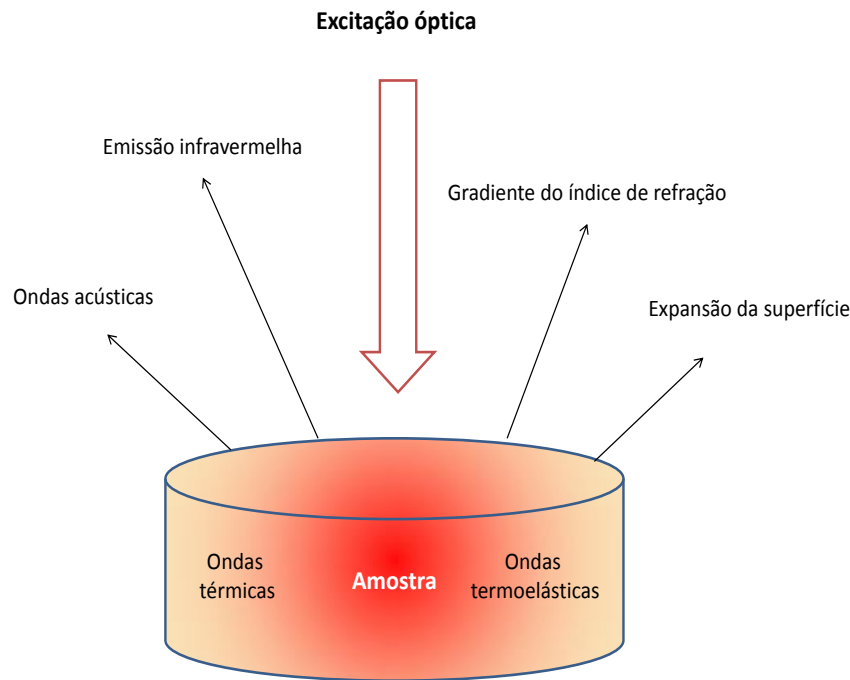


Figura 1.2: Fenômenos fototérmicos provenientes da iluminação de uma superfície por um feixe de radiação modulada.

sendo extremamente sensível à mudanças estruturais. A técnica também permite uma análise microscópica, admitindo estudos para analisar o perfil de profundidade e separação de espectros de sistemas compostos (BAESSO et al., 1989; CÉSAR et al., 1984).

É importante destacar ainda que o parâmetro  $\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ , denominado comprimento de difusão térmica, sendo  $\alpha$  a difusividade térmica e  $\omega$  a frequência angular de modulação, é usado para analisar a transmissão periódica de calor, indicando a atenuação da onda térmica. Não se trata de uma propriedade intrínseca do material, pois ele depende também da frequência de modulação da radiação incidente. Por causa dessa dependência do comprimento de difusão térmica com a frequência de modulação é possível efetuar um perfil de profundidade de uma amostra, selecionando o sinal de camadas cada vez mais superficiais com o aumento de  $\omega$ , como disposto na Fig. 1.3.

A presente tese aborda o estudo, o desenvolvimento e a aplicação de algumas metodologias baseadas na geração e detecção de ondas acústicas em materiais sólidos, e.g., cerâmicos, filmes finos e frutos de mamoeiro, bem como a caracterização de um ressonador para detecção de moléculas gasosas em níveis de traços.

Medidas de propriedades térmicas e estruturais de cerâmica vermelha são apresentadas no Capítulo 2. Encontra-se no Capítulo 3, uma abordagem sobre o modelo de sistemas de duas camadas (*Two-Layer Systems*/TLS) fundamentado na analogia térmica-elétrica, que permite

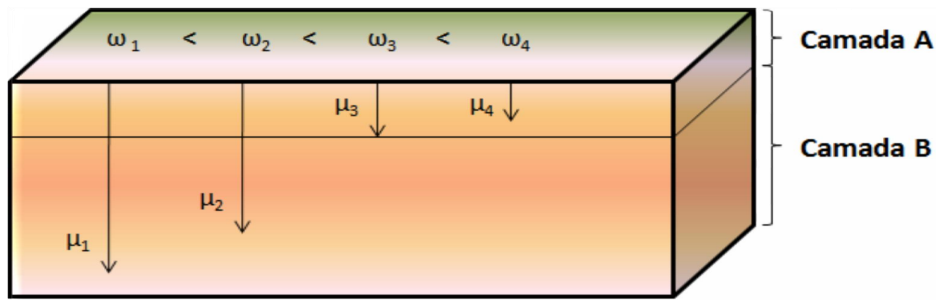


Figura 1.3: Análise do perfil de profundidade variando-se a frequência ( $\omega$ ) de modulação da radiação incidente.

a determinação de forma simultânea de duas importantes propriedades térmicas, ou seja, difusividade ( $\alpha$ ) e coeficiente de expansão ( $\alpha_T$ ) de sistemas compostos. A vantagem desse modelo repousa no fato de não haver necessidade de separar as camadas que compõem o sistema.

O potencial do método de separação na fase (*Phase-Resolved Method/PRM-MS $\phi$* ) está disposto no Capítulo 4. Com essa ferramenta é possível realizar uma análise do perfil de profundidade no material sob investigação, uma vez que esse apresente mais de um centro absorvedor, como é o caso de frutos de mamoeiro. Esse método é uma maneira simples de isolar espectros fotoacústicos de duas camadas superpostas, cada qual com um espectro de absorção distinto, usando a asserção de que o sinal de cada camada tem uma fase diferente.

A ideia de implementar uma nova metodologia que seja capaz de detectar moléculas gasosas é apresentada no Capítulo 5. Um ressonador fotoacústico (FA) compacto, multi-reflexão integrado a um diodo laser de fibra óptica é desenvolvido para medir de forma seletiva e sensível concentrações de amônia ( $NH_3$ ) ambiente em níveis de traços. Por último, após algumas melhorias, a estrutura do ressonador pode vir a ser a base para um analisador de gás portátil.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral dessa Tese foi estudar a geração e detecção de ondas acústicas em materiais sólidos e gases, visando aplicações em alguns setores estratégicos da economia, e.g., indústria cerâmica, logística de frutos, setor de energia e meio ambiente. Os objetivos específicos do programa compreenderam:

- i. Caracterização fotoacústica de propriedades térmicas e estruturais de cerâmica vermelha;
- ii. Caracterização térmica de sistemas de duas camadas: determinação de  $\alpha$  e  $\alpha_T$  simultaneamente;

- iii. Obtenção e estudo dos espectros de absorção de frutos de mamoeiro e realização da análise do perfil de profundidade através do  $MS\phi$ ;
- iv. Desenvolvimento e caracterização de um ressonador multi-reflexão para detecção de gases em temperatura ambiente.



---

**Investigação fototérmica de argila vermelha: medidas de propriedades térmicas e estruturais<sup>1</sup>**

---

**Resumo**

A técnica da célula fotoacústica aberta e uma outra metodologia fototérmica conhecida, baseada no monitoramento do aumento e da diminuição da temperatura das amostras foram realizadas para obter as propriedades termofísicas, difusividade térmica e capacidade térmica específica, como forma caracterizar cerâmicas vermelhas em função da temperatura de queima. Posteriormente, através de uma relação matemática simples, a condutividade térmica foi avaliada. Valores compreendidos entre 0,0013 a 0,0036  $cm^2s^{-1}$  e 1,05 a 1,51  $Jcm^{-3}K^{-1}$  foram obtidos para a difusividade térmica e capacidade térmica específica, respectivamente. Fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X, mostrando que a caulinita é a fase predominante. Além disso, a relação entre propriedades térmicas e difratograma foi apresentada e comprovada.

**Palavras-chave:** propriedades térmicas, célula fotoacústica aberta, cerâmica vermelha, difração de raios X.

## 2.1 Introdução

Observa-se um crescente interesse dos pesquisadores no tocante ao desenvolvimento de novos materiais cerâmicos para aplicações em diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico (GEORGE et al., 2000; GARCÍA; OSENDI; MIRANZO, 2002; BISON et al., 2007; LI; MANDELIS; KISH, 2004; FARIA-JÚNIOR et al., 2005). Pode-se notar que já ocorre um direcionamento para o estudo de propriedades térmicas desses novos materiais (difusividade, capacidade específica, condutividade), bem como pesquisas que envolvam a estrutura e mudanças de fase dos mesmos, quando são submetidos a algum tipo de tratamento. Essas pesquisas vêm se destacando como fatores de qualidade, uma vez que cumprem um papel importante à durabilidade, por exemplo,

---

<sup>1</sup>Trabalho publicado na revista Cerâmica vol. 56, pp. 1-8, 2010 intitulado *Photothermal survey of red clay: measurements of thermal and structural properties*. Autores: Leonardo Mota, Rosane Toledo, Ronaldo de Paula Bastos-Filho, Helion Vargas e Roberto da Trindade Faria-Júnior.

determinando, assim, o tempo de vida útil do produto final (AKIYOSHI et al., 2006; PRADÈRE et al., 2006).

O município de Campos dos Goytacazes é o maior e um dos mais importantes polos cerâmicos do estado do Rio de Janeiro. Argilas sedimentares constituem um elevado potencial econômico no município, onde esse tipo de solo é abundante e usado em aplicações industriais como produção de cerâmica, principalmente tijolos e telhas (TOLEDO et al., 2004). Geograficamente, o município de Campos fica localizado em uma região de clima tropical. Como consequência, as construções civis estão frequentemente submetidas a uma constante radiação solar e, portanto, propriedades térmicas do material, empregado para esse fim, exercem função importante com relação ao clima interno das residências.

A argila usada na fabricação de tijolos e telhas é submetida a elevadas temperaturas para atingir a qualidade desejável (MONTEIRO; PEÇANHA; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2004). Com relação ao processo de produção, foram investigadas as propriedades térmicas e transições de fase que ocorreram na estrutura do material, cuja aplicação final destina-se à indústria de construção civil. É necessário avaliar esses parâmetros uma vez que, além de serem propriedades singulares para cada material, são extremamente sensíveis a variáveis composicionais e microestruturais, bem como às condições de processamento (ANJOS et al., 2005).

Nesse trabalho, uma configuração fundamentada no processo de transmissão de calor, denominada célula fotoacústica aberta (OPC), foi empregada para a geração e detecção de ondas térmicas (VARGAS; MIRANDA, 1988). Essa metodologia tem sido amplamente utilizada nos últimos anos como uma ferramenta eficaz no estudo e determinação de propriedades térmicas para uma ampla variedade de materiais (GEORGE, 2002; DOSSETTI-ROMERO; MÉNDEZ-BERMÚDEZ; LÓPEZ-CRUZ, 2002; GEORGE et al., 2004; CALDERÓN et al., 1998). Ela consiste em utilizar a câmara de ar de um microfone de eletreto comercial como meio transdutor de uma célula fotoacústica convencional. O princípio básico dessa técnica reside na conversão de radiação periodicamente modulada em energia térmica, através de processos de relaxação não-radiativos (VARGAS; MIRANDA, 1988).

## **2.2 Material e métodos**

### **Matéria-prima**

A matéria-prima utilizada para a confecção dos corpos de prova consistiu de uma argila vermelha, coletada de uma camada situada entre 1,2 m e 2,7 m abaixo da superfície de uma

jazida localizada no município de Campos dos Goytacazes, na região Norte Fluminense. O material em sua forma natural foi levado a uma estufa por 24 h sob 110 °C com o propósito de eliminar a umidade higroscópica (água adsorvida). Após esse tratamento, o material foi destorroado com pilão manual e peneirado através de uma peneira de abertura nominal 75  $\mu\text{m}$  (mesh 200 ABNT) . Esse procedimento foi realizado com o objetivo de suprimir a presença de areia e outros particulados com diâmetros maiores, favorecendo a presença da fração argila e proporcionando uma maior homogeneidade no tamanho dos grãos.

## Preparação das amostras

As amostras, que consistem de discos (pastilhas) com 10 mm de diâmetro e espessuras compreendidas entre 270  $\mu\text{m}$  e 420  $\mu\text{m}$  aproximadamente, foram preparadas com o auxílio de uma prensa (Shimadzu). Elas tiveram suas massas medidas, padronizadas em torno de 90 mg e submetidas a uma pressão de 9 toneladas por 10 minutos. Esse procedimento foi feito para garantir uniformidade nas dimensões das amostras. Após isso, as pastilhas passaram por um tratamento térmico em temperaturas variando entre 300 e 1100 °C.

## Medidas de difusividade térmica

O arranjo experimental utilizado para as medidas de difusividade térmica é ilustrado na Fig. 2.1.

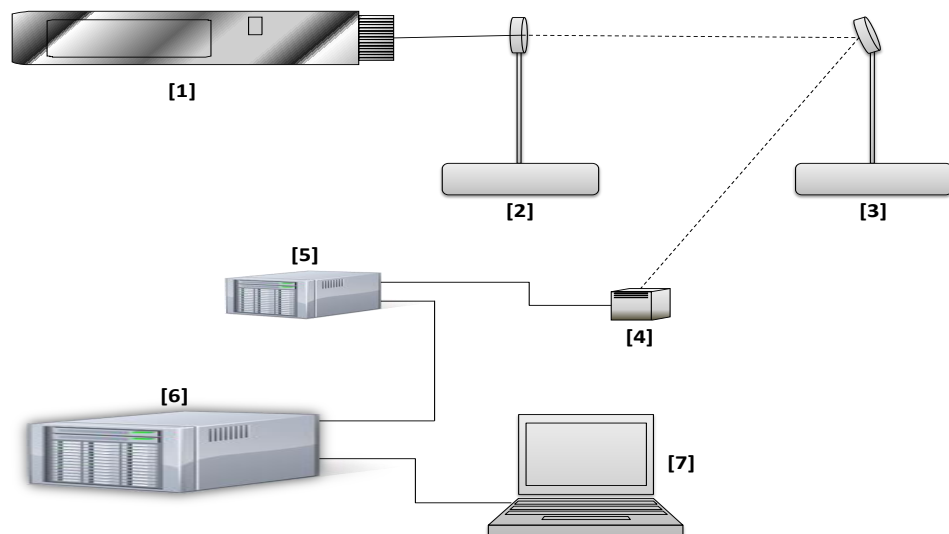


Figura 2.1: Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica. A montagem é composta por 1: laser, 2: *chopper*, 3: espelho refletor, 4: microfone de eletreto, 5: pré-amplificador, 6: amplificador *lockin* e 7: computador.

A fonte de excitação adotada foi um laser de He-Ne (Unilaser 0.25), dotado de uma linha de emissão em torno de 632,8 nm e potência de aproximadamente 25 mW. Antes de atingir a superfície da amostra, a radiação passa por um modulador mecânico *chopper* (EG & G Instruments 651), responsável por modular a radiação incidente. Como resultado do aquecimento da amostra pela absorção da luz modulada, a pressão dentro da célula oscila com a mesma frequência de oscilação do modulador mecânico e assim pode ser detectada pelo microfone de eletreto. O sinal fotoacústico resultante desse processo é alimentado por um pré-amplificador e em seguida conduzido diretamente para um amplificador *lockin* (Perkin Elmer Instruments 5210), onde é possível obter tanto a fase quanto a amplitude do sinal fotoacústico (SILVA; BANDEIRA; MIRANDA, 1987), cujos valores são armazenados em um computador.

De acordo com o modelo proposto por Rosencwaig e Gersho considerando a difusão térmica como mecanismo predominante para a geração do sinal fotoacústico (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976), a equação que governa a flutuação de pressão ( $\delta P$ ) na câmara de ar é (SILVA; BANDEIRA; MIRANDA, 1987; MARQUEZINI et al., 1991; PERONDI; MIRANDA, 1987):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g \alpha_s} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{2})]}{2\pi l_g T_0 \kappa_s f \sinh(\sigma_s l_s)}, \quad (2.1)$$

onde  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos,  $P_0$  a pressão ambiente,  $T_0$  a temperatura ambiente,  $I_0$  a intensidade de luz absorvida,  $f$  a frequência de modulação, e  $l_i$ ,  $\kappa_i$ ,  $\alpha_i$  são o comprimento, a condutividade térmica e a difusividade térmica do meio  $i$ , respectivamente. Aqui, o subscrito  $i$  representa a amostra ( $s$ ) e o gás ( $g$ ), e  $\sigma_i = (1 + j)a_i$ ,  $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$  designa o coeficiente complexo de difusão térmica do meio  $i$ . Assume-se na equação que as amostras sejam opticamente opacas ( $l_\beta \ll l_s$ ). Para amostras termicamente finas ( $\mu_s > l_s$ ;  $f < f_c$ ), a equação é escrita como (SILVA; BANDEIRA; MIRANDA, 1987; MARQUEZINI et al., 1991; PERONDI; MIRANDA, 1987):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g \alpha_s} \exp[j(\omega t - \frac{3\pi}{4})]}{2\pi^{2/3} l_g l_s T_0 \kappa_s f^{3/2}}. \quad (2.2)$$

Nesse caso, a amplitude do sinal fotoacústico decresce proporcionalmente a  $f^{-1,5}$ . Por outro lado, em regiões de frequência acima da frequência característica  $f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2}$  (frequência na qual ocorre a transição de regime termicamente fino para termicamente grosso), a amostra é denominada como termicamente grossa e a equação correspondente a essa situação é (SILVA; BANDEIRA; MIRANDA, 1987; MARQUEZINI et al., 1991; PERONDI; MIRANDA, 1987):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g \alpha_s} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)]}{\pi l_g T_0 \kappa_s f} \exp - l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}. \quad (2.3)$$

A amplitude do sinal fotoacústico para uma amostra termicamente grossa decresce exponencialmente com a frequência de modulação, ou seja,  $S_{PA} \propto \frac{1}{f} \exp(-b\sqrt{f})$ , sendo  $b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$ .

Aqui  $\alpha_s$  é obtido a partir do ajuste dos resultados experimentais do coeficiente  $b$  no argumento da exponencial ( $-b\sqrt{f}$ ). Com o objetivo de certificar e garantir o regime termicamente grosso, valores de difusividade térmica foram utilizados (ALEXANDRE et al., 1999). Dessa forma, a frequência de corte encontrada para a cerâmica vermelha foi em torno de 5,87 Hz, ou seja, como todas as medidas realizadas nesse trabalho estão compreendidas entre 20 e 50 Hz, o regime foi garantido.

Quando os valores de difusividade térmica são obtidos a partir da amplitude do sinal fotoacústico, é necessário prestar atenção na resposta de frequência não linear dos microfones em relação às vibrações acústicas. Praticamente, todos os microfones apresentam essa irregularidade. Por esse motivo, uma medida de calibração foi realizada. A Fig. 2.2 mostra a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma amostra de alumínio (MOTA et al., 2008; BRIBIESCA; EQUIHUA; VILLASEÑOR, 1999). Para a região de frequências trabalhadas, o sinal exibiu uma dependência próxima de  $f^{-1,5}$ . Esse é o comportamento típico que se espera de acordo com o modelo de difusão térmica para uma amostra termicamente fina. De fato, para uma amostra de alumínio com 25  $\mu\text{m}$  de espessura e uma difusividade térmica (ALMOND; PATEL, 1996) de  $93,28 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-2}$  a frequência característica  $f_c$  para a transição entre os regimes termicamente fino e grosso é aproximadamente 47,5 kHz.

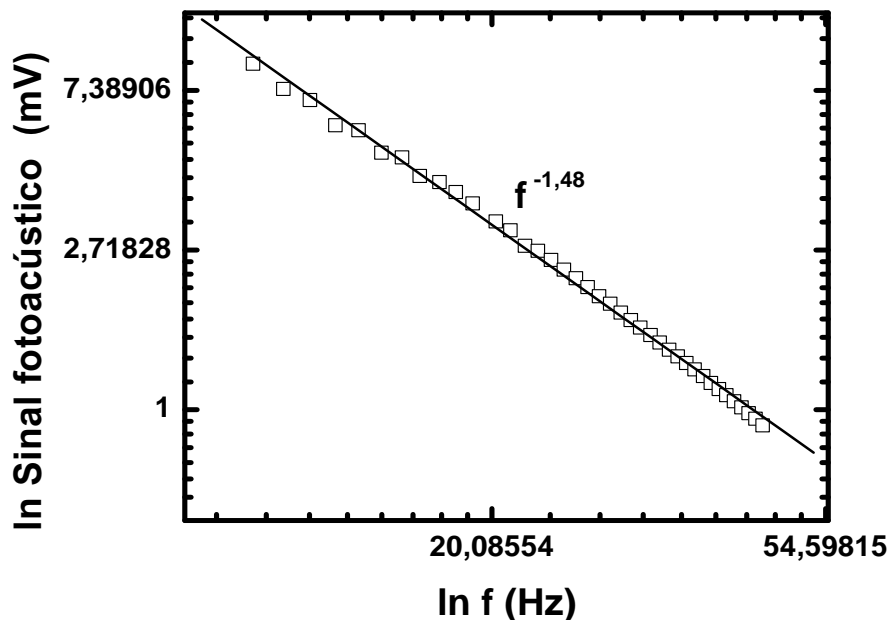


Figura 2.2: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação para uma amostra de alumínio com 25  $\mu\text{m}$  de espessura.

## Medidas de capacidade térmica específica

Na década de 1990, com base na referência (HATTA, 1979), como forma de complementar suas medidas fotoacústicas de propriedades térmicas em sólidos, Mansanares desenvolveu uma metodologia fototérmica de iluminação contínua da amostra em vácuo para medir o calor específico (MANSANARES et al., 1990). Essa variante do método de relaxação da temperatura, primeiramente proposto por Bachmann (BACHMANN et al., 1972), foi usada para a caracterização de diversos materiais tais como semicondutores (PICHARDO et al., 1997), madeira (BALDERAS-LÓPEZ et al., 1996), zeólitas (GUTIÉRREZ-JUÁREZ et al., 1996), polímeros (GONÇALVES et al., 2001), entre outros. A Fig. 2.3 apresenta a montagem experimental empregada que nos permite avaliar esse parâmetro.

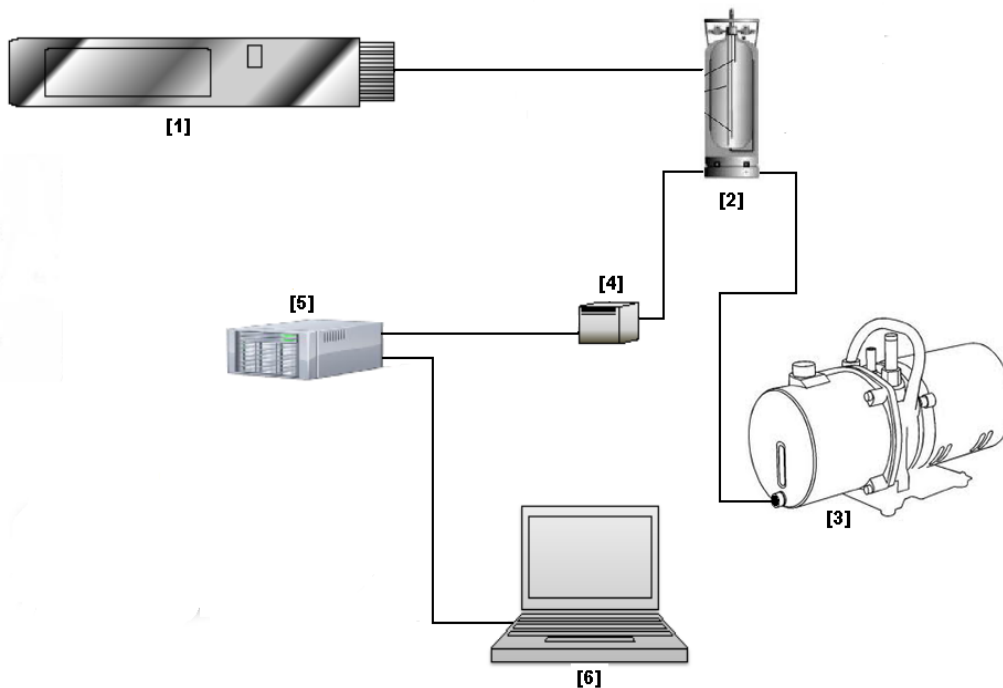


Figura 2.3: Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica. A montagem é composta por 1: laser, 2: frasco *dewar*, 3: bomba de vácuo, 4: pré-amplificador, 5: multímetro, 6: computador.

A amostra é pintada com uma fina camada de tinta preta com espessura desprezível, para garantir uma boa absorção superficial, bem como fazer com que a emissividade se aproxime da unidade ( $\epsilon_m = 1$ ). Em seguida, a amostra é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco *dewar* onde é feito vácuo. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra

por meio de um laser de He-Ne. Um termopar, acoplado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo. Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados em um computador. Cuidado deve ser exercido para prevenir que o feixe de luz que aquece a amostra não incida também no termopar. Essa condição é garantida, fazendo a radiação incidir no centro da amostra. Sendo as espessuras das amostras tipicamente da ordem de micrometros, muito menores que seus diâmetros (10 mm), a equação unidimensional de difusão de calor com perda por radiação pôde ser aplicada nesse estudo (MANSANARES et al., 1990). O aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} \left( 1 - \exp \left[ \frac{-t}{\tau} \right] \right) \quad (2.4)$$

e

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp \left[ \frac{-t}{\tau} \right], \quad (2.5)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente e  $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$ , a constante de tempo,  $H = 4\sigma T_0^3$ , coeficiente de transferência de calor, sendo  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann e  $T_0$ , a temperatura ambiente. O parâmetro  $\tau$  é determinado ajustando as Eqs. 2.4 e 2.5 aos resultados experimentais.

## Medidas de condutividade térmica

Nenhum método fototérmico pode fornecer a condutividade térmica  $\kappa$  de uma amostra diretamente, uma vez que esse parâmetro está sempre acoplado com a capacidade térmica. A condutividade térmica depende do calor específico, que é afetado pelas variáveis composicionais e microestruturais do material (impurezas, contorno de grãos), que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores (ALMOND; PATEL, 1996). Assim, a partir da determinação da difusividade térmica  $\alpha$  e da capacidade térmica específica  $\rho c$ , pode-se então determinar a condutividade térmica  $\kappa$  do material por meio da seguinte equação:

$$\kappa = \alpha \rho c, \quad (2.6)$$

assim, através de metodologias relativamente de baixo custo, pode-se identificar de forma precisa três importantes propriedades de um determinado material.

## Medidas de difração de raios X

A análise estrutural foi obtida com o auxílio de um difratômetro convencional de raios X, com geometria Bragg-Brentano (Seifert URD 65), com radiação  $k\alpha$  do cobre correspondendo

a um comprimento de onda  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ , com monocromador de grafite no feixe secundário, operando a 30 kV/40 mA. As amostras, que foram preparadas em forma de discos compactados e tratadas termicamente, foram trituradas, pulverizadas, homogeneizadas por peneiramento e depositadas em lâmina de vidro com pequena cavidade circular, para cada temperatura investigada. Todas as medidas foram feitas sob as mesmas condições experimentais, isto é, ângulo de varredura  $3^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$  e passo  $0,03^\circ/2\text{ s}$  em temperatura ambiente.

## 2.3 Resultados e discussão

A fase cristalina predominante na estrutura do material antes do tratamento térmico foi a caulinita, associada à presença de quartzo, anatásio e gibsitita, além de minerais micáceos (mica e/ou ilita). Picos de caulinita bastante pronunciados são vistos nos difratogramas da Fig. 2.4 até temperaturas em torno de  $400^\circ\text{C}$ . Consideramos esse argilomineral como sendo o principal

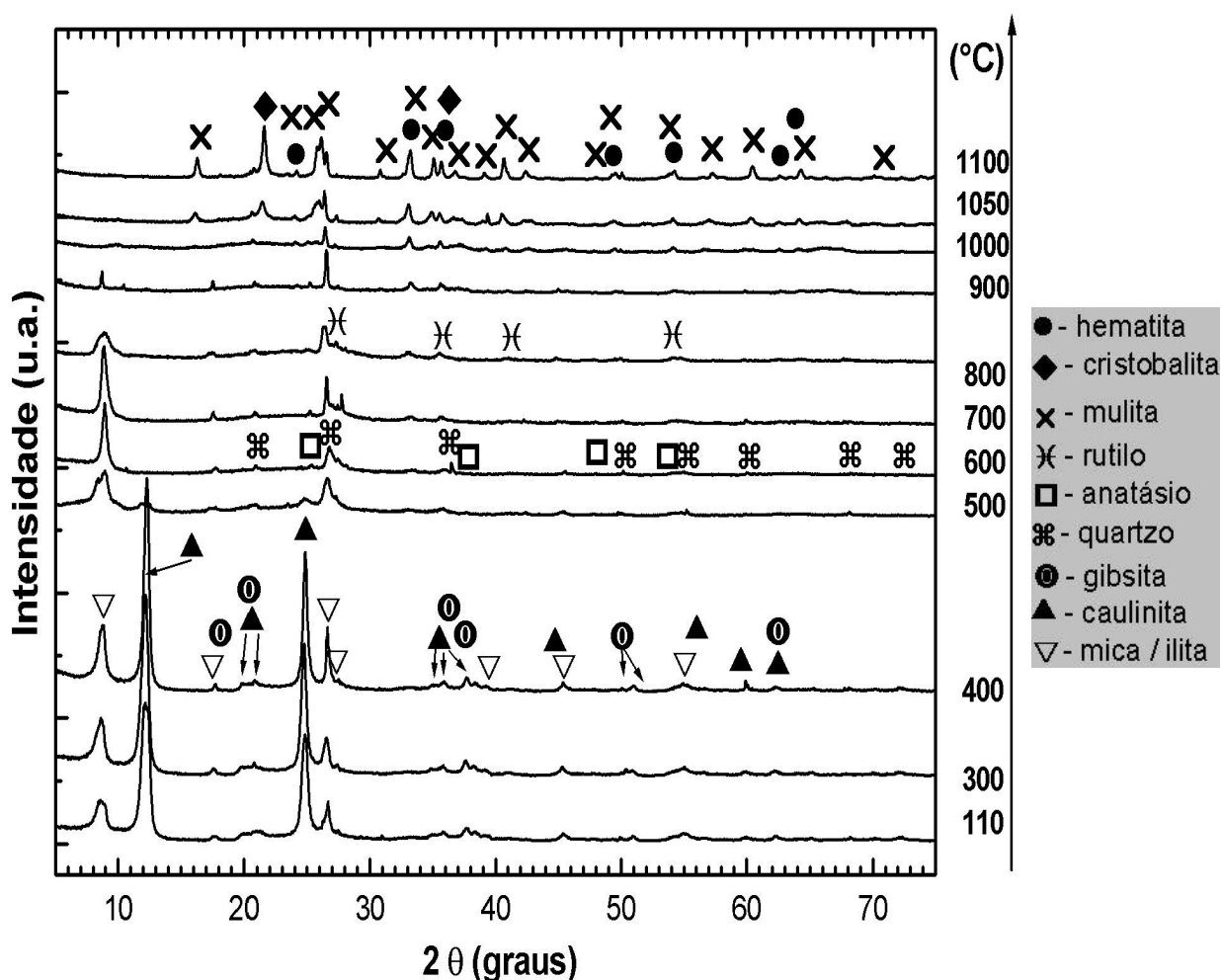
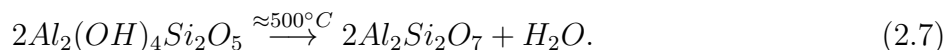


Figura 2.4: Difratogramas de raios X da amostra natural ( $110^\circ\text{C}$ ) e das amostras queimadas em diferentes temperaturas.



responsável pelos valores de difusividade térmica encontrados nesse intervalo de temperatura, como resultado de um solo quaternário bem cristalizado (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959). Em trabalho anterior (ALEXANDRE et al., 1999) foi mostrado que a argila encontrada no município de Campos, RJ, apresenta elevada cristalinidade neste intervalo de temperatura; sabe-se ainda que materiais com estruturas cristalinas mais bem organizadas favorecem o transporte de energia térmica através de seu arcabouço (DELGADILLO et al., 1997), corroborando os resultados de difusividade térmica.

Entre 450 e 550 °C foi observada a desidroxilação da caulinita, originando a formação de uma fase amorfa denominada metacaulinita devido à perda de hidroxilas, em forma de vapor de água (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959; HOLM, 2001). Os radicais hidroxila, que estão presentes na estrutura da caulinita coordenados em torno de seus íons alumínio, transformam-se em água e são expelidos do cristal com elevada absorção de energia e perda de massa (COMEFORO; FISCHER; BRADLEY, 1948). A reação da Eq. 2.7 mostra a formação da metacaulinita a partir da caulinita, cabendo ressaltar que não se trata de uma reação de equilíbrio, não sendo portanto, reversível.



Acredita-se ser essa fase meta-estável a responsável pelo menor valor alcançado para a difusividade térmica (Fig. 2.5), e mesmo porque já é conhecido que as fases amorfas apresentam menores difusividades do que as fases com caráter mais cristalino (DELGADILLO et al., 1997).

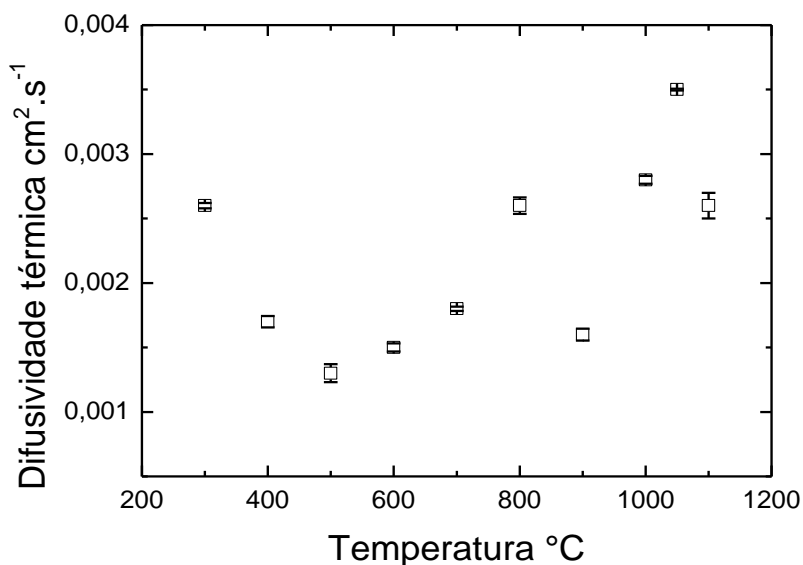


Figura 2.5: Valores da difusividade térmica em função da temperatura de queima.

Entre 600 e 700 °C o difratograma revelou picos bem definidos de quartzo e mica e alguns traços de anatásio. Vê-se ainda que a forte presença de caulinita já não se faz evidente. Ocorre também que nessas temperaturas o material já sofreu um processo de redução de impurezas, caracterizado pela combustão de matéria orgânica entre 300 e 500 °C (SANTOS et al., 2003). Com relação ao comportamento da difusividade térmica, observou-se um pequeno aumento. Sugere-se assim, que esse fato está associado ao menor grau de impurezas contidas no material cerâmico, favorecendo a uma pequena melhora na distribuição dos poros. Como exemplo, apresenta-se na Fig. 2.6 o ajuste dos resultados experimentais (símbolos abertos) de acordo com a Eq. 2.3 (linha sólida) para as amostras tratadas termicamente em 600, 700 e 800 °C.

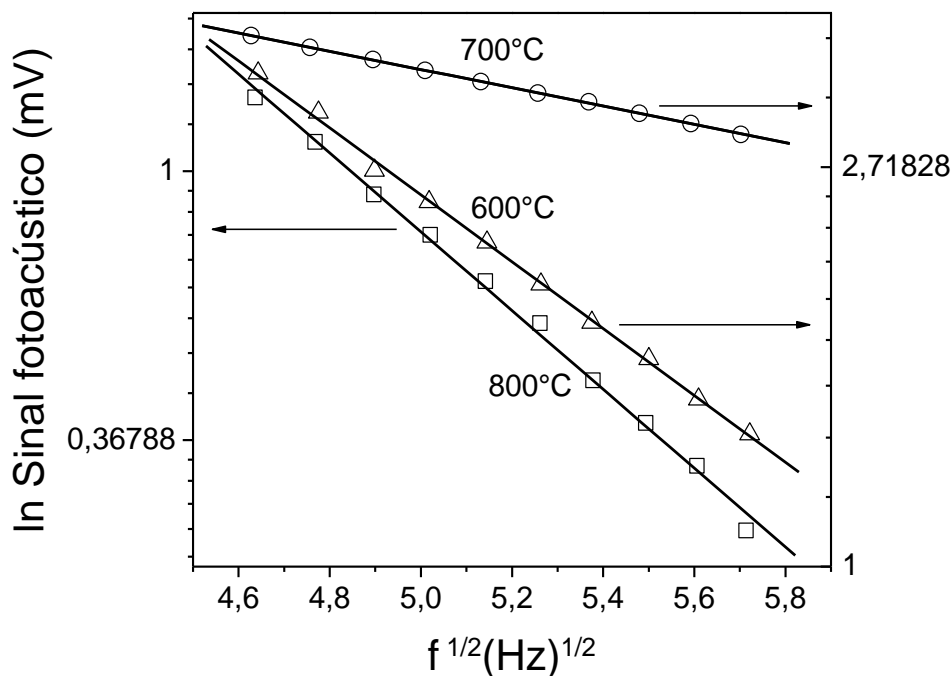
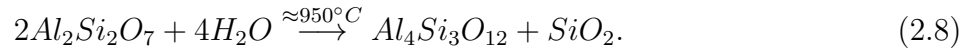


Figura 2.6: Ajuste dos resultados experimentais (símbolos abertos) de acordo com a Eq. 2.3 (linha sólida) para as amostras de 600, 700 e 800 °C.

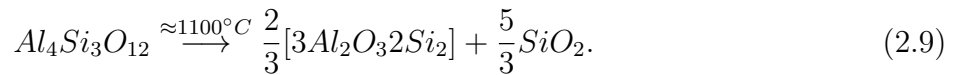
A presença de traços de hematita já em 800 °C pode estar associada à evolução de alguma quantidade de ilita presente na matéria-prima, além da possibilidade de ser decorrente da presença de goetita, não detectada por difração de raios X, por comportar-se como material de fraca cristalinidade. Não há evidências de que a hematita origine-se propriamente da ilita, porém surge de um óxido de ferro (BRINDLEY; UDAGAWA, 1960) tal como a goetita ou limonita, que por sua vez, estão diretamente conectados com a ilita. O difratograma revelou ainda uma quantidade de mica remanescente. Essa fase associada com o aumento de temperatura, favorece

a um leve aparecimento de fase vítrea (BRINDLEY; UDAGAWA, 1960), porém mantendo até essa temperatura um certo grau de organização estrutural. Atribui-se a essa fase vítrea combinada ao arranjo estrutural o mérito pelo aumento observado no perfil da difusividade térmica.

Com a quebra de estrutura e perda de cristalinidade devido à fase fundente iniciada a partir de 800 °C, ocorre em 900 °C uma desorganização estrutural que é acompanhada por uma queda acentuada em  $\alpha$ , evidenciando que tal propriedade é também sensível a essa transição. Entre 900 e 1000 °C a difusividade experimentou um aumento significativo. Muitos autores já discutiram a respeito da possível formação de uma fase de transição denominada espinélio (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959; BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959; HOLM, 2001; OKADA; OTSUKA, 1986; OKADA; OTSUKA; OSSAKA, 1986), seguida por um processo de rearranjo entre os átomos de silício-alumínio e uma conseqüente recristalização. Também tem-se nessas temperaturas o início de formação de fase líquida, favorecendo o transporte de calor através do material cerâmico. A reação mostrada na Eq. 2.8 ilustra que a partir da metacaulinita ( $2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O$ ) ocorre a formação da fase espinélio ( $Al_4Si_3O_{12} + SiO_2$ ),



Entre 1000 e 1100 °C foi notada a formação de novas fases com o processo cerâmico. Essas fases foram mulita, cristobalita, além da hematita melhor definida, como observadas no difratograma. Ressalta-se que em 1050 °C o máximo valor para a difusividade térmica foi atingido. Sugere-se que esse resultado está intimamente relacionado com a fase vítrea mais proeminente formada entre 1040 e 1080 °C, propiciando a sinterização das amostras e coerente com o aumento da cristalinidade vista nos difratogramas (Fig. 2.4). Em 1100 °C, a difusividade térmica apresentou um decréscimo. Tal comportamento pode ser caracterizado pela reação da equação abaixo:



Nessa temperatura, a formação da mulita  $\frac{2}{3}[3Al_2O_3 2Si_2]$  e cristobalita  $\frac{5}{3}SiO_2$  têm início a partir da fase espinélio ( $Al_4Si_3O_{12}$ ) como reportado na literatura (BRATTON; BRINDLEY, 1962). A principal hipótese é que houve uma redução de fase líquida e também dos poros, e o conseqüente crescimento de grãos, caracterizados pelo surgimento das fases cristalinas mais bem definidas mulita, cristobalita e hematita, além do quartzo remanescente.

A capacidade térmica específica  $\rho c$  ilustra o quanto uma amostra de um determinado material consegue armazenar de energia térmica, sem sofrer alteração em sua temperatura. Os

resultados obtidos para essa propriedade estão mostrados na Fig. 2.7. Vale ressaltar que os valores estão oscilando em torno da unidade. De fato, em se tratando de uma mesma matéria-prima, essa propriedade apresenta resultados bastante próximos, independente se a estrutura está cristalina ou amorfa (ZALLEN, 1983). Com isso, podemos inferir que, sendo a outra característica térmica, ou seja, a condutividade obtida indiretamente a partir da Eq. 2.6, o seu perfil será semelhante ao perfil de  $\alpha$ . A Fig. 2.8 ilustra o ajuste dos resultados experimentais (símbolos abertos) de acordo com as Eqs. 2.4 e 2.5 (linhas sólidas) para a amostra queimada em 400 °C.

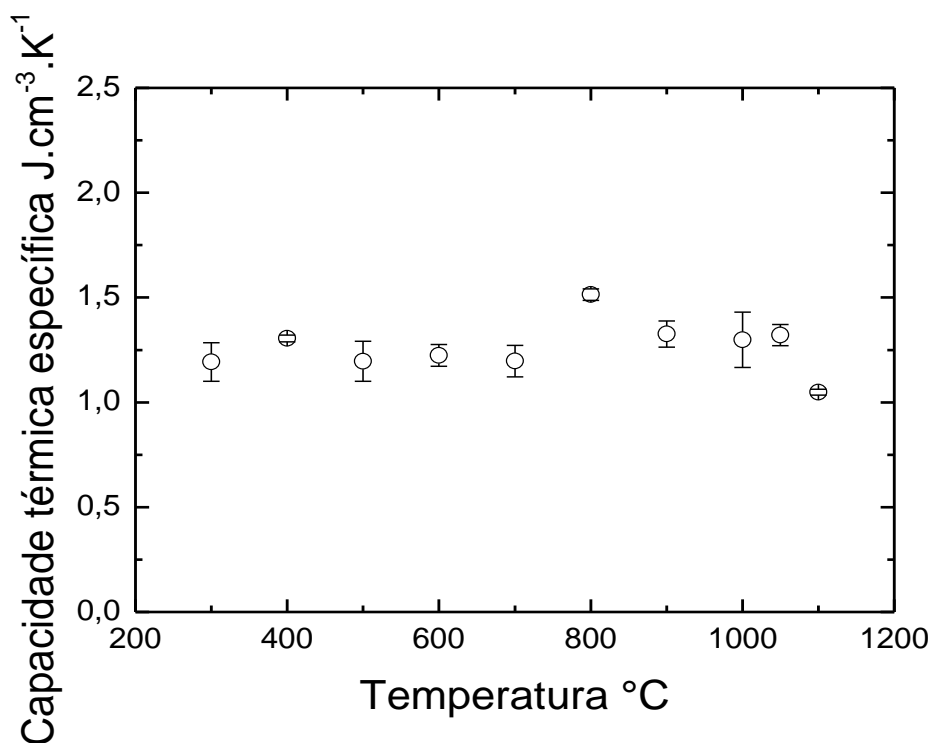


Figura 2.7: Valores da capacidade térmica específica em função da temperatura de queima.

A Fig. 2.9 mostra a evolução do comportamento de  $\kappa$ . Talvez seja essa a característica de maior interesse prático e a mais difundida. Essa propriedade está associada com o fenômeno de transporte de calor (MARÍN; MARÍN-ANTUNA; ARENCIBIA, 2002) a partir de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura em um determinado meio. Normalmente, esse transporte em cerâmica vermelha é devido aos fônons (vibração da rede cristalina), pelo fato desse material carecer de elétrons livres. Assim sendo, são esperados valores, comparativamente muito baixos, de condutividade térmica para a cerâmica vermelha (em torno de  $10^{-3}Wcm^{-1}K^{-1}$ ) (CALLISTER-JÚNIOR, 2002).

Mesmo sendo uma medida indireta, os resultados obtidos mostram bastante concordância

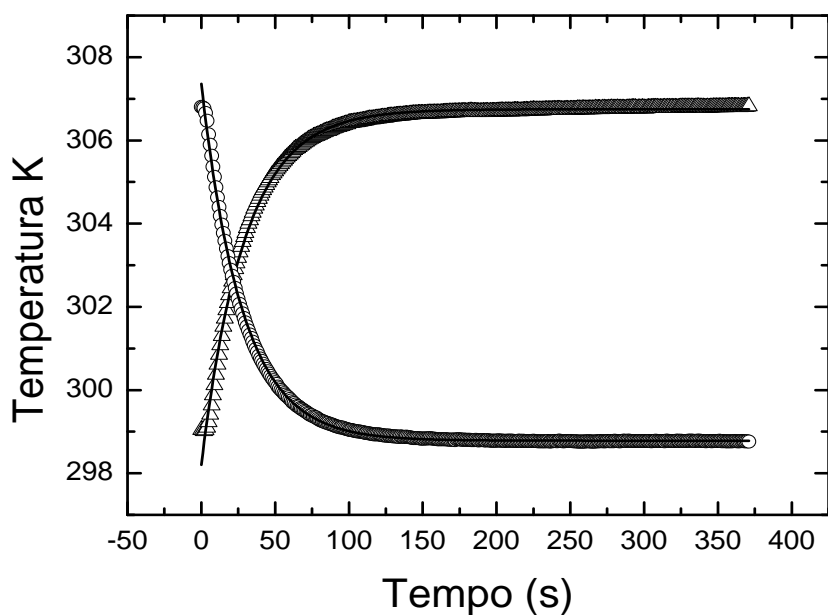


Figura 2.8: Dados experimentais e linhas teóricas das temperaturas de subida (triângulos) e descida (círculos) em função do tempo para a amostra queimada em 1100 °C.

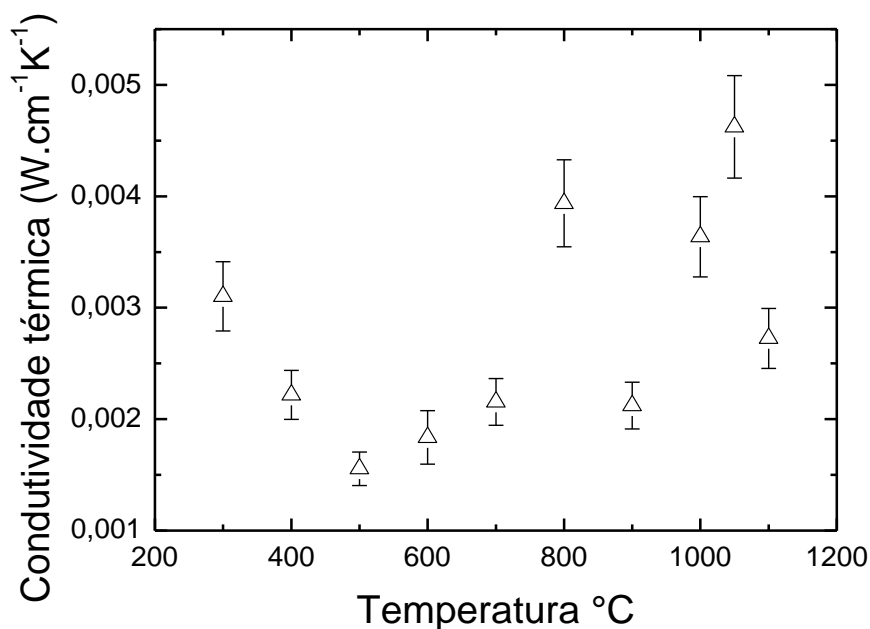


Figura 2.9: Valores da condutividade térmica em função da temperatura de queima.

com aqueles da literatura (CALLISTER-JÚNIOR, 2002). Isso implica que os resultados alcançados para a difusividade térmica e capacidade térmica específica mostraram confiabilidade e que

a célula fotoacústica aberta (OPC) é uma metodologia adequada também para o estudo de materiais cerâmicos.

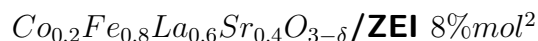
## 2.4 Conclusão

Foram investigadas a evolução do comportamento de algumas propriedades térmicas (principalmente a difusividade térmica) e também mudanças estruturais que ocorrem no material cerâmico durante o processo de queima, podendo contribuir com alguns aspectos considerados relevantes para se produzir um produto com relativa qualidade. Foi identificado que o principal argilomineral presente na matéria-prima foi a caulinita, que com uma estrutura cristalina organizada (solo quaternário) favorece a difusão de calor através de seu interior. Em seguida, o material cerâmico experimentou uma quebra estrutural devido à desidroxilação da caulinita e formação de uma fase amorfa. Podemos ver que essa transição foi logo percebida por  $\alpha$ , mostrando sua sensibilidade em detectar mudanças de fase. Entre 900 e 1000 °C notamos que a difusividade sofreu um aumento. Esse evento está associado à formação de uma fase espinélio, seguida por um processo de recristalização, além do início de formação de fase líquida, favorecendo o transporte de calor através do material cerâmico. Foi ainda observado que em 1050 °C o máximo valor para a difusividade térmica foi atingido. Sugere-se que esse resultado está intimamente relacionado com a fase vítrea mais proeminente formada entre 1040 e 1080 °C, tornando possível a sinterização das amostras, coerente com o aumento da cristalinidade vista no difratograma. Em 1100 °C a difusividade térmica experimentou um acentuado decréscimo. Sugere-se que houve uma redução de fase líquida e também dos poros e o consequente aparecimento dos grãos cerâmicos caracterizados pelo surgimento das fases cristalinas mais bem definidas mulita, cristobalita e hematita, além do quartzo remanescente. Por fim sugerimos que temperaturas adequadas para se produzir um material cerâmico com relativa qualidade sejam superiores a 900 °C, porém evitando temperaturas em torno de 1050 °C.

---

**Utilização da técnica fotoacústica para monitorar as propriedades térmicas do sistema**


---

**Resumo**

Nesse capítulo filmes de cobaltita férrica de lantânio dopadas com estrôncio ( $Co_{0,2}Fe_{0,8}La_{0,6}Sr_{0,4}O_{3-\delta}$ ) depositados por spray pirólise em substratos comerciais de zircônia estabilizada com ítria (ZEI 8%mol) foram investigados por meio da espectroscopia fototérmica. Foi mostrado que usando um modelo de analogia térmica-elétrica é possível obter propriedades térmicas de sistemas compostos por duas camadas simultaneamente, e assim estudar o acoplamento térmico entre o substrato e o filme depositado. A difusividade térmica da ZEI foi determinada como sendo  $6,6 \times 10^{-3} cm^2 s^{-1}$ , enquanto que para os filmes de  $Co_{0,2}Fe_{0,8}La_{0,6}Sr_{0,4}O_{3-\delta}$  ela variou entre 0,47 e  $9,26 \times 10^{-4} cm^2 s^{-1}$ . Foi observado também que para filmes com espessuras além de  $3,06\ \mu m$  o coeficiente de expansão térmica torna-se relevante, indicando que o tempo adequado para deposição dos filmes situa-se entre 10 e 20 minutos.

**Palavras-chave:** medidas fotoacústicas, cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio, spray pirólise, difusividade térmica, coeficiente de expansão térmica.

**3.1 Introdução**

Durante os últimos 10 anos, diversos esforços têm sido feitos em escala global em direção ao desenvolvimento de pilhas a combustível do óxido sólido (PaCOS). Normalmente, essas PaCOS são estruturas multi-camadas consistindo de materiais cerâmicos e metais, próprios para serem operados em temperaturas de 600 a 1000 °C (COLOMER; STEELE; KILNER, 2002; BRANDON; SKINNER; STEELE, 2003; MORALES et al., 2006; TSIPIS; KHARTON, 2008; SANTILLÁN et al., 2009;

---

<sup>2</sup>Trabalho publicado no Thin Solid Films vol. 519, pp. 938-942, 2010 intitulado *On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems*. Autores: Leonardo Mota, Marcelo Gomes da Silva, Vanessa Pereira de Souza, Helion Vargas, Valtency Ferreira Guimarães e Herval Ramos Paes-Júnior

SOUZA; SILVA; PAES-JÚNIOR, 2007). Estudos recentes dizem que a cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio e estrutura da perovskita<sup>3</sup> é um bom candidato para ser empregado não somente como catodo mas também como anodo dessas PaCOS (FISHER-II; CHUANG, 2009; GUPTA et al., 2008). No entanto, existe uma dificuldade a ser superada, i.e., o surgimento de imperfeições, trincas e rachaduras entre eletrodos e eletrólitos que é devido à diferença entre seus coeficientes de expansão térmica (SKINNER, 2001).

Atualmente, dois métodos têm sido aplicados para determinar o valor dos coeficientes de expansão de materiais cerâmicos tipo-perovskita, i.e., dilatométrica e difração de raios X (CORBEL; MESTIRI; LACORRE, 2005). Outras abordagens para investigar propriedades termofísicas de filmes (calor específico,  $c$ , condutividade,  $\kappa$ , difusividade,  $\alpha$ , e coeficiente de expansão,  $\alpha_T$ ) têm como base a ciência fototérmica e técnicas fotoacústicas correlatas (VARGAS; MIRANDA, 1988; CRUZ-OREA et al., 1996; PICHARDO et al., 2000; PICHARDO-MOLINA et al., 2005).

Além disso, não há informações sobre propriedades térmicas do sistema ( $Co_{0,2}Fe_{0,8}La_{0,6}Sr_{0,4}O_{3-\delta}/ZEI$  8%mol). Com o objetivo de preencher essa carência de informações, a célula fotoacústica aberta e um outro método fototérmico de análise de temperatura da amostra em vácuo (MOTA et al., 2008) foram usados como ferramentas para medir e investigar  $c$ ,  $\kappa$ ,  $\alpha$  e  $\alpha_T$  de tais materiais.

## 3.2 Detalhes experimentais

### Preparação das amostras

Os filmes de cobaltita férrica de lantânio dopadas com estrôncio (CFLS) foram depositados sobre substratos de zircônia estabilizada com ítria através da técnica de spray pirólise já reportada previamente por alguns autores (SOUZA; SILVA; PAES-JÚNIOR, 2007). As soluções precursoras foram preparadas com nitrato de lantânio hexa hidratado  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , cloreto de estrôncio hexa hidratado  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ , nitrato de cobalto hexa hidratado  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e nitrato férrico nona hidratado  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  adquiridos junto à Aldrich<sup>TM</sup>, diluídas em água e álcool a razões de 1:3, resultando numa concentração de  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  de solução. As deposições dos filmes ocorreram a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , adotando uma pressão do gás de arraste de  $0,15 \text{ MPa}$ , e taxa de fluxo igual a  $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ . O tempo de deposição variou de 10 a 40 minutos. Em seguida, as amostras foram recozidas em ar a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. A análise realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou que as espessuras dos filmes deposita-

<sup>3</sup> Essas estruturas possuem a fórmula  $ABO_3$ , onde  $A$  é o cátion maior, responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto  $B$  é o cátion associado com a atividade catalítica.



dos estão compreendidas entre 1,73 e 14,7  $\mu\text{m}$ . Toda essa etapa do trabalho foi executada pelo doutorando Valtency Ferreira Guimarães sob orientação do doutor Herval Ramos Paes-Júnior junto ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF.

## Medidas simultâneas de difusividade térmica e coeficiente de expansão térmica

Considere o sistema de duas camadas mostrado na Figura 3.1 consistindo de um material 1 de espessura  $l_1$  e de um material 2 com espessura  $l_2$ .

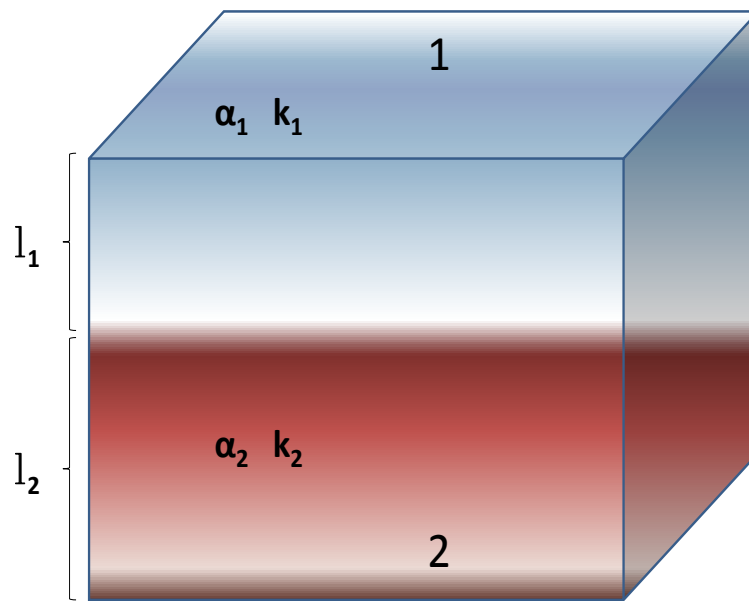


Figura 3.1: Geometria de um sistema de duas camadas.

Assumindo que  $L = l_1 + l_2$  denote a espessura total da amostra,  $\alpha_i$  a difusividade térmica,  $\rho_i$  a densidade,  $c_i$  o calor específico e  $\kappa_i$  a condutividade térmica do material  $i$  ( $i = 1, 2$ ). A partir da analogia entre resistências térmicas e elétricas (KARPLUS; SOROKA, 1959) amplamente utilizada em problemas de transferência de calor, a resistência térmica efetiva  $R$  desse sistema pode ser escrita como:

$$R = \frac{l}{\kappa} = R_1 + R_2, \quad (3.1)$$

onde  $\kappa$  é a condutividade térmica efetiva da amostra compósita e  $R_i = \frac{l_i}{\kappa_i}$  é a resistência térmica da camada  $i$ . Da 3.1 chega-se a:

$$\kappa = \frac{l\kappa_1\kappa_2}{l_1\kappa_2 + l_2\kappa_1}. \quad (3.2)$$

Por outro lado, a capacidade térmica efetiva  $V\rho c$  da amostra compósita é dada por:

$$V\rho c = V_1\rho_1c_1 + V_2\rho_2c_2. \quad (3.3)$$

O modelo teórico trabalhado para ajustar os dados experimentais fora desenvolvido assumindo que a CFLS é opticamente opaca ( $l_\beta \ll l_s$ ) e termicamente grossa ( $\mu_s \ll l_s$ ), onde  $l_\beta$  é a profundidade de penetração óptica,  $\mu_s$  designa o comprimento de difusão térmica e  $l_s$  é a espessura da amostra. Solucionado as equações termoelástica e de difusão térmica, a voltagem de saída do microfone pode ser escrita como (PICHARDO-MOLINA; ALVARADO-GIL, 2004):

$$V = \left[ V_0 \frac{j\omega RC\beta I_0}{1 + j\omega RCT_0 l_g \sigma_g \kappa_s \sigma_s} \right] \times \left[ \frac{1 - \exp(-l_g \sigma_g)}{\sinh(l_s \sigma_s)} - \frac{3\Re^4 \alpha_T T_0 \sqrt{\alpha_s}}{2\Re_c^2 l_s^2 \sqrt{\alpha_g}} \times \frac{\frac{l_s \sigma_s}{2} \sinh(l_s \sigma_s) - \cosh(l_s \sigma_s) + 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right] \exp(j\omega t). \quad (3.4)$$

Aqui,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $V_0$  é uma constante dependente de características do microfone,  $RC$  designa o tempo de resposta do microfone,  $l_i$ ,  $\kappa_i$  e  $\alpha_i$  são, respectivamente, espessura, condutividade e difusividade térmica do material  $i$ . O subscrito  $i$  denota os meios amostra ( $s$ ) e gás ( $g$ ).  $T_0$  é a temperatura ambiente,  $\beta$  sendo o coeficiente de absorção superficial e  $\sigma_i = (1 + j)a_i$ , com  $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$  sendo o coeficiente de difusão térmica do material  $i$ .  $\Re$  representa o raio do suporte da amostra e  $\Re_c$  é o raio da câmara fotoacústica em frente ao diafragma do microfone.

O primeiro termo na Equação 3.4 é atribuído à difusão térmica da amostra periodicamente aquecida para o ar dentro da câmara fotoacústica, enquanto que o segundo representa a contribuição da expansão térmica da amostra. Ajustando a amplitude ou fase FA em função da frequência de modulação, podemos obter  $\alpha_s$  e  $\alpha_T$ , deixando-os como parâmetros ajustáveis.

O arranjo experimental (o mesmo da Fig. 2.1) utilizado para as medidas simultâneas de difusividade térmica ( $\alpha$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_T$ ) consiste basicamente de um laser de íon argônio (Omnichrome), cujo feixe monocromático é modulado por um modulador mecânico *chopper* (EG&G Instruments, modelo 651) antes de atingir a superfície da amostra. A amostra por sua vez é fixada diretamente no topo de um microfone de eletreto comercial que está ilustrado na Fig. 3.2, sendo o sinal proveniente dele detectado mediante uso de um amplificador *lockin* (Perkin Elmer Instruments, modelo 5210), que é interfaceado com um computador através de uma porta GPIB (*General Purpose Interface Bus*) e responsável por armazenar a amplitude e a fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação.

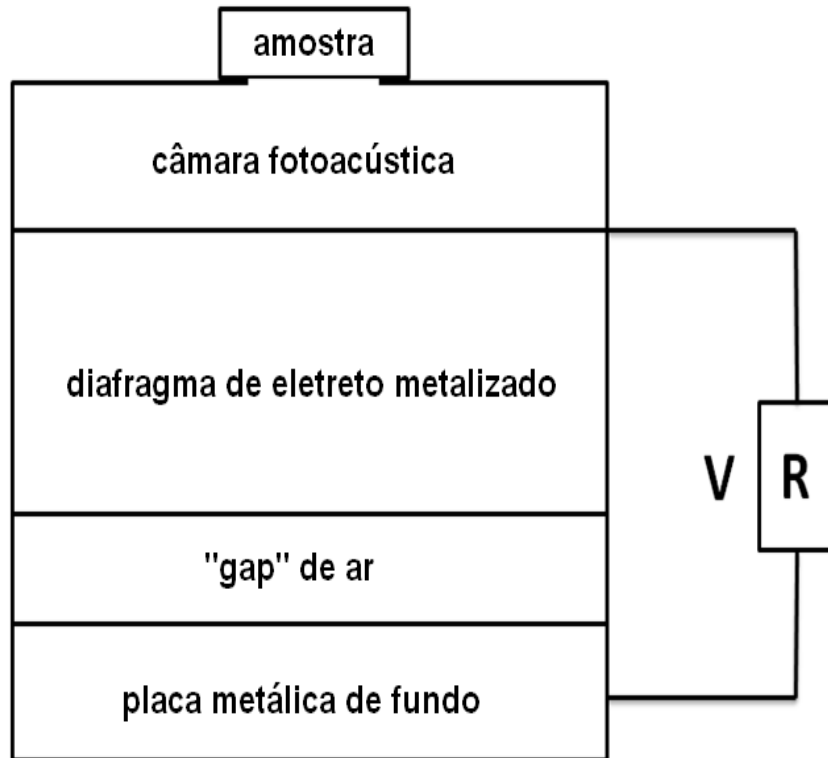


Figura 3.2: Secção transversal esquemática da célula fotoacústica aberta.

### 3.3 Resultados e discussão

A configuração da célula fotoacústica aberta é sensível à radiação absorvida pela superfície da amostra. Uma vez que a zircônia comercial mostrou-se transparente à radiação proveniente do laser (o que não aconteceu para os filmes), fora necessário cuidado para prevenir que luz chegasse à câmara de ar do microfone. Para tal, uma película de alumínio foi utilizada como forma de garantir absorção superficial e assegurar que o calor gerado na folha de alumínio fosse instantaneamente transmitido à amostra. Isso significa que enquanto um disco de alumínio com espessura de aproximadamente  $12 \mu\text{m}$  tem um tempo de difusão térmica de  $1,5 \mu\text{s}$ , em uma típica zircônia comercial com cerca de  $140 \mu\text{m}$  esse tempo é em torno de  $50 \text{ms}$  (LEITE; MIRANDA, 1992).

Diante disso e de acordo com o modelo proposto pela então chamada teoria RG (ROSENCAWIG; GERSHO, 1976) para a difusão térmica, e considerando uma amostra termicamente grossa e opticamente opaca, a flutuação de pressão dentro da câmara FA é dada conforme a Eq. 2.3 (MOTA et al., 2008; MACHADO et al., 2008; ALBOR-AGUILERA et al., 2009). Nesse caso, a amplitude decai exponencialmente com a frequência de modulação. Esse comportamento exponencial fora observado para a amostra de ZEI em uma escala logarítmica compreendida num

limite de frequências entre 100 e 150 Hz como disposto na Fig. 3.3(a). Isso é uma indicação que a difusão térmica é o principal mecanismo que contribui para a geração do sinal FA. Ajustando os dados experimentais da amplitude FA em função da raiz quadrada da frequência de modulação,  $\alpha_s$  pode ser encontrada da mesma forma como descrito no capítulo anterior em uma escala semi-logarítmica como mostrado na Fig. 3.3(b).

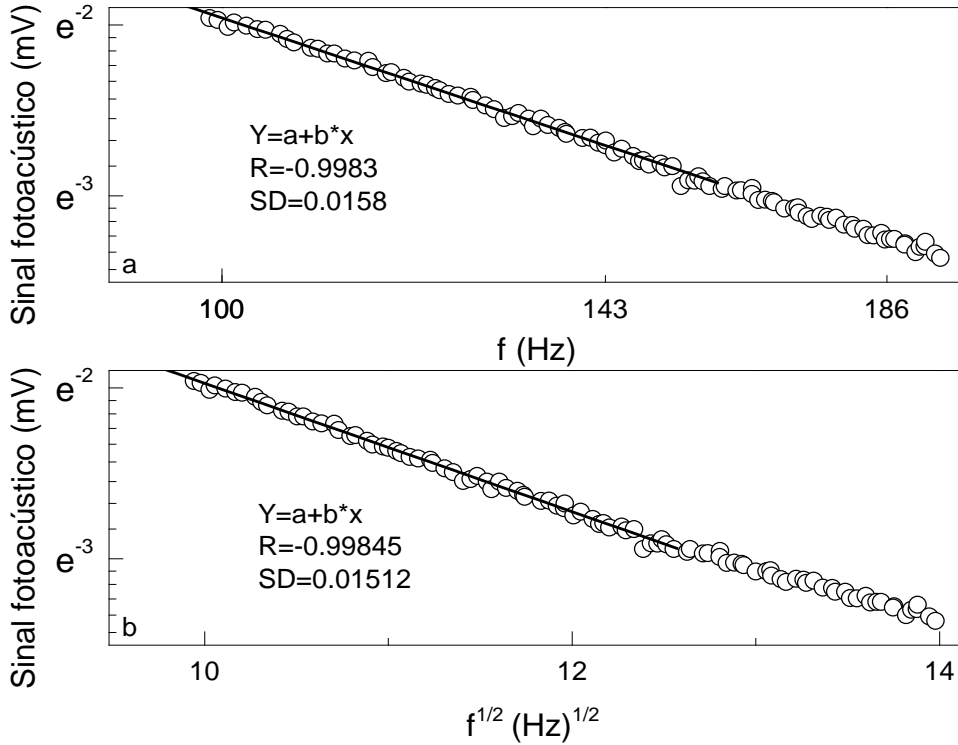


Figura 3.3: (a) Amplitude fotoacústica em função da frequência de modulação. O ajuste indica a difusão térmica como a principal contribuição para a geração do sinal FA, caracterizado por um típico comportamento exponencial. (b) Amplitude fotoacústica em função da raiz quadrada da frequência. A linha sólida representa o melhor ajuste de acordo com  $S_{FA} \propto \frac{1}{f} \exp(-b\sqrt{f})$ .

As linhas sólidas nas Figs. 3.3(a) e (b) representam o melhor ajuste teórico em conformidade com a Eq. 2.3 e com a expressão  $S_{FA} \propto \frac{1}{f} \exp(-b\sqrt{f})$  (MOTA et al., 2008; MACHADO et al., 2008; ALBOR-AGUILERA et al., 2009) na mesma região de frequência, respectivamente. As curvas de regressão linear ( $Y = a + b.x$ ) mostraram padrões de linearidade bem razoáveis, i.e., coeficientes de correlação que estão próximos a unidade ( $R=-0,998 \pm 0,016$  e  $R=-0,998 \pm 0,015$ ) para ambos os ajustes. Dessa maneira a difusividade térmica do substrato obtida a partir das curvas ajustadas foi  $(6,6 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

A Fig. 3.4 retrata o aumento e a diminuição da temperatura em função do tempo quando

a ZEI é exposta à iluminação contínua. Os símbolos abertos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas referem-se aos melhores ajustes de acordo com as Eqs. 2.4 e 2.5, respectivamente.

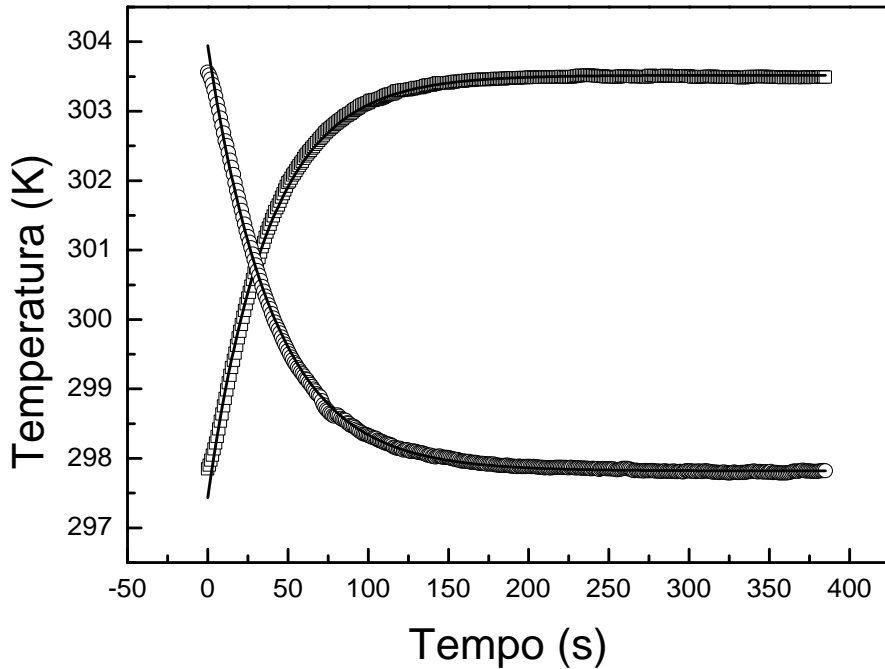


Figura 3.4: Evolução da temperatura em função do tempo para as curvas de aquecimento (quadrados) e resfriamento (círculos). A linha sólida é o melhor ajuste seguindo as Eqs. 2.4 e 2.5, respectivamente.

Por meio das curvas ajustadas o parâmetro  $\tau$  é fornecido, assim  $\rho c$  pode ser calculado, i.e.,  $3,36 \pm 0,02 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ . Uma vez que  $\alpha$  e  $\rho c$  são obtidos, a condutividade térmica pode ser calculada de acordo com a Eq. 2.6. Adicionalmente, tomando o valor de densidade do substrato fornecido pelo fabricante,  $\rho=5,9 \text{ gcm}^{-3}$ , o calor específico pode ser também determinado, i.e.,  $0,57 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . A Tabela 3.1 resume algumas propriedades térmicas da zircônia que estão em concordância com aquelas da literatura (DENG et al., 2007; NAIT-ALI et al., 2006). É possível ainda notar que o calor específico calculado nesse estudo é um pouco menor do que aquele obtido por Nakamura (NAKAMURA et al., 2003). Foi demonstrado (HAYASHI et al., 2005) que  $c$  é dependente da temperatura de tratamento térmico; de fato a amostra investigada nesse trabalho foi tratada termicamente a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que o tratamento térmico adotado por Nakamura (NAKAMURA et al., 2003) foi a  $973 \text{ }^\circ\text{C}$ .

---

<sup>4</sup>Informação fornecida pelo fabricante

Tabela 3.1: Propriedades térmicas do substrato de ZEI.

Espessura ( $10^{-4}cm$ )	$140\pm 0,7$	–
$\alpha$ ( $10^{-3}cm^2s^{-1}$ )	$6,6\pm 0,3$	–
$\rho c$ ( $Jcm^{-3}K^{-1}$ )	$3,36\pm 0,02$	3,9 (NAKAMURA et al., 2003)
$\kappa$ ( $10^{-3}Wcm^{-1}K^{-1}$ )	$22,2\pm 0,2$	19-23 (ALBOR-AGUILERA et al., 2009)
$c$ ( $Jg^{-1}K^{-1}$ )	0,57	0,63 (NAKAMURA et al., 2003)
$\alpha_T$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	–	$10,26^4$

Mansanares e colaboradores (MANSANARES et al., 1990) mostraram que as propriedades térmicas dos constituintes individuais de um sistema de duas camadas podem ser relacionadas à difusividade térmica efetiva  $\alpha_{eff}$  e ao coeficiente de expansão térmica efetivo  $\alpha_{Teff}$  fundamentado em uma analogia térmica-elétrica. Nessa abordagem,  $\alpha_{eff}$  é dado por

$$\alpha_{eff} = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_1} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_2} + x(1-x) \left[ \frac{\lambda}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda\alpha_2} \right]} \quad (3.5)$$

e  $\alpha_{Teff}$  é obtido usando a seguinte expressão:

$$\alpha_{Teff} = \alpha_{T1} \frac{x^2 + x(1-x)(\lambda + \varsigma) + \lambda\varsigma(1-x)^2}{x^2 + \gamma(1-x)^2 + x(1-x) \left[ \lambda + \frac{\gamma}{\lambda} \right]} \quad (3.6)$$

Nas Eqs. 3.5 e 3.6,  $\alpha_i$  e  $\alpha_{Ti}$  representam a difusividade térmica e o coeficiente de expansão do material  $i$  e  $\lambda = \frac{k_1}{k_2}$  e  $\gamma = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$  indicam as razões das condutividades e difusividades do meio 1 em relação ao meio 2. O parâmetro  $x = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$  mede, essencialmente, a fração da espessura da camada 1 em relação à espessura total do sistema e  $\varsigma = \frac{\alpha_{T2}\rho_2c_2}{\alpha_{T1}\rho_1c_1}$ . Dessa forma, essa abordagem pode ser empregada para medir as propriedades térmicas do sistema de duas camadas – CFLS/ZEI – em função da espessura do filme.

É também importante mencionar que ao realizar experimentos com a célula fotoacústica aberta, devemos procurar por um intervalo de frequência que combine com um dos casos particulares bem estabelecidos pela teoria FA (VARGAS; MIRANDA, 1988). Tem sido mostrado que a região de frequência na qual o melhor ajuste é conseguido, pode variar dependendo das características do espécime sob estudo. Por exemplo, Barbu (BARBU; BRATU; BORODI, 1995) mostrou que os melhores resultados de difusividade térmica alcançados para algumas ligas de  $Ni - Cu$  foram realizados entre 15 e 75 Hz; e Balderas-López (BADERAS-LÓPEZ; MANDELIS, 2001) demonstrou grandes resultados de difusividade térmica para três diferentes materiais, usando técnicas de normalização do sinal FA na configuração célula aberta, mesmo em intervalos muito pequenos de frequência.

Pode ser notado na Fig. 3.5 que as amplitudes do sinal FA em função da frequência de modulação variam aproximadamente com  $f^{-1}$  entre 70 e 100 Hz para todas as amostras compostas. Nessa região de frequência nós também realizamos um ajuste de regressão linear para mostrar a linearidade das nossas medidas. Isso pode ser constatado pelo fato de que razoáveis valores de R foram obtidos desses ajustes para todas as amostras, acompanhadas pelos seus desvios padrões (SD). Por outro lado, para frequências menores (abaixo de 50 Hz), eles exibiram um comportamento tipo-saturação devido à resposta não linear dos microfones de eletreto (MANSANARES et al., 1990). A dependência de frequência  $f^{-1}$  de uma amostra termicamente grossa sugere que nesse intervalo de frequência a flexão termoelástica vem a ser o mecanismo predominante responsável para a geração do sinal acústico. Isso ficou evidenciado pelo comportamento  $f^{-1}$  da frequência da amplitude do sinal numa região termicamente grossa e ainda pelo fato de que as fases dos sinais medidos mostraram-se dependentes da frequência.

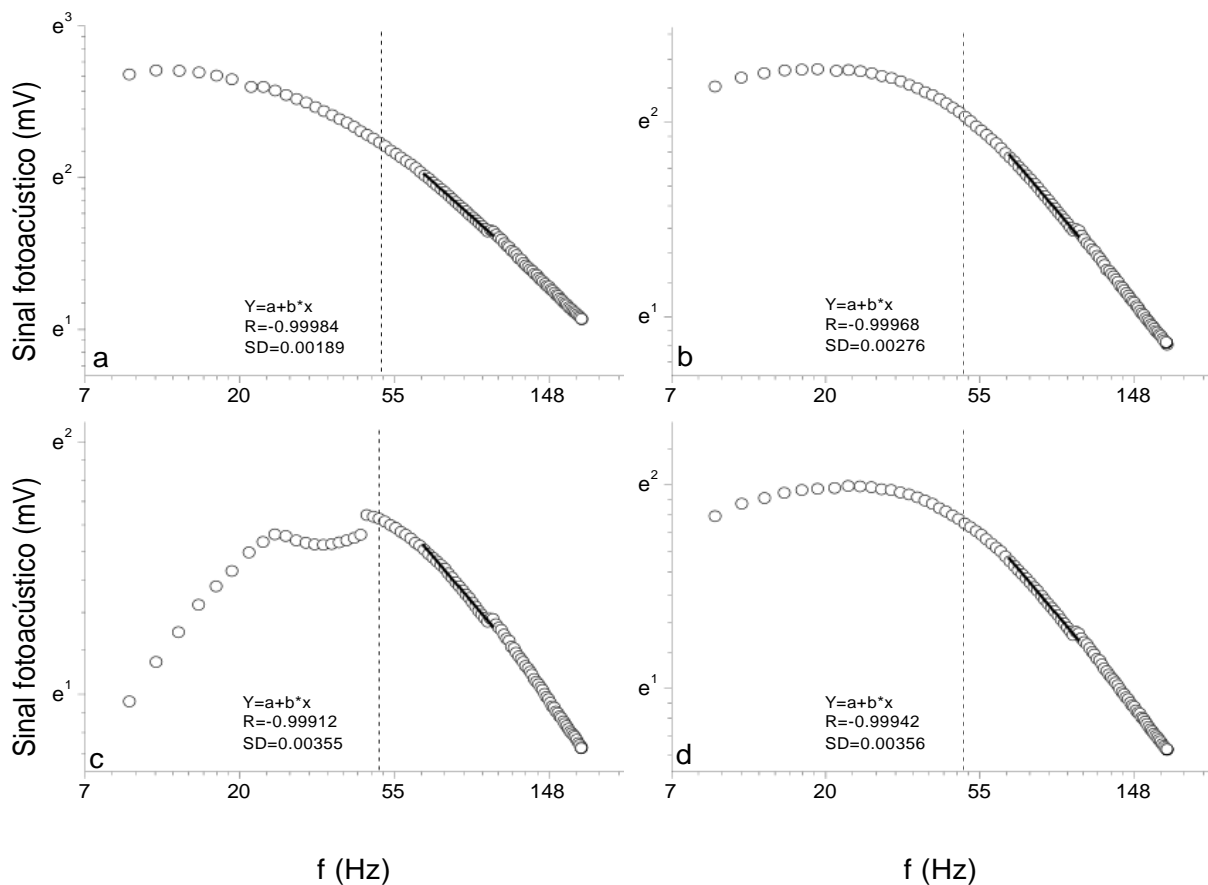


Figura 3.5: Dependência de frequência para os filmes: (a) 1,73  $\mu\text{m}$ , (b) 3,06  $\mu\text{m}$ , (c) 9,44  $\mu\text{m}$  e (d) 14,7  $\mu\text{m}$ . O sinal fotoacústico exibiu uma dependência de frequência aproximadamente  $f^{-1}$  ao invés do comportamento exponencial, indicando uma contribuição termoelástica para a geração do sinal.

Na verdade, apenas tal dependência da amplitude do sinal em regime termicamente grosso não é suficiente para garantir a flexão termoelástica como mecanismo predominante. Dilatação térmica leva igualmente à mesma dependência de frequência  $f^{-1}$  para a amplitude do sinal. Contudo, o mecanismo de dilatação térmica produz um sinal cuja fase é independente da frequência de modulação e igual a  $-90^\circ$ , um aspecto jamais observado em nossas medidas. Assim, fomos levados a concluir que, de fato, a flexão termoelástica da amostra é o mecanismo dominante. A base para nossa afirmação está mostrada na Fig. 3.6, onde os melhores ajustes para as fases FA estão dispostas em função da frequência de modulação para os filmes (1,73, 3,06, 9,44 e 14,7  $\mu\text{m}$ ) de CFLS de acordo com a Eq. 3.4, deixando  $\alpha$  e  $\alpha_T$  como parâmetros a serem ajustados.

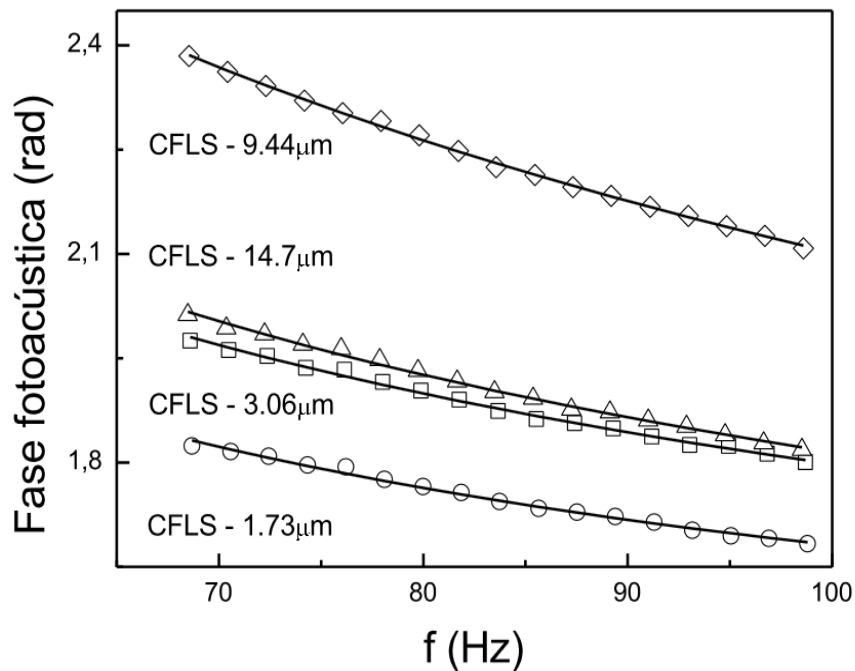


Figura 3.6: Fase fotoacústica em função da frequência de modulação para os filmes: 1,73  $\mu\text{m}$  (círculos), 3,06  $\mu\text{m}$  (quadrados), 9,44  $\mu\text{m}$  (losangos) e 14,7  $\mu\text{m}$  (triângulos). A curva sólida corresponde ao melhor ajuste respeitando a Eq. 3.4.

Com isso, a Tabela 3.2 reúne as propriedades térmicas efetivas como função das espessuras do filme. Como esperado, os valores de  $\rho c$  não mostraram variações significativas, estando de 2,7 a 3,2  $\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que mesmos compostos têm capacidades térmicas quase iguais (ALEXANDRE et al., 1999). Além disso, a difusividade térmica efetiva apresentou um perfil não linear em função da espessura do filme.



Esse parâmetro físico variou de 0,47 a  $9,26 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  para tempos de deposição de 10 a 30 minutos, e decaiu para períodos mais longos de deposição. Esse último efeito é atribuído à ocorrência do fenômeno de *peel-off* que fora observado em algumas pequenas áreas da amostra.

Tabela 3.2: Propriedades térmicas efetivas em função do tempo de deposição e da espessura dos filmes de CFLS.

Tempo de deposição (min)	10	20	30	40
Espessura ( $10^{-4} \text{cm}$ )	$1,73 \pm 0,08$	$3,06 \pm 0,15$	$9,44 \pm 0,47$	$14,7 \pm 0,7$
$\alpha$ ( $10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$0,47 \pm 0,03$	$1,65 \pm 0,05$	$9,26 \pm 0,06$	$4,65 \pm 0,04$
$\rho c$ ( $\text{Jcm}^{-3} \text{K}^{-1}$ )	$2,70 \pm 0,06$	$3,19 \pm 0,04$	$2,75 \pm 0,05$	$2,80 \pm 0,03$
$\kappa$ ( $10^{-4} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$1,3 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,3$	$25,5 \pm 0,3$	$13,1 \pm 0,3$
$\alpha_T$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	$10,37 \pm 0,52$	$10,43 \pm 0,52$	$13,45 \pm 0,67$	$22,72 \pm 1,14$

Outrossim, a condutividade térmica efetiva foi determinada e os resultados apresentaram um perfil similar ao da difusividade térmica tal como previsto (MOTA et al., 2008). O coeficiente de expansão térmica efetivo também mostrou um comportamento não linear em função da espessura do filme. É interessante perceber que para os filmes de 1,73 e 3,06  $\mu\text{m}$  os coeficientes de expansão térmica efetivos estão em boa concordância com os valores de  $\alpha_T$  do substrato fornecidos pelo fabricante, revelando uma pequena contribuição dos filmes no valor de  $\alpha_{Teff}$ . No entanto, para filmes mais espessos, aqueles preparados com tempos de deposição de 30 e 40 minutos, um aumento em  $\alpha_T$  fora obtido. Esse resultado sugere a existência de um limiar de espessura, i.e., para valores de espessura maiores que 3,06  $\mu\text{m}$  a contribuição do filme para o coeficiente de expansão térmica efetivo torna-se relevante.

Consequentemente, a partir das Eqs. 3.5 e 3.6 as Figs. 3.7(a) e (b) ilustram as difusividades térmicas e os coeficientes de expansão térmica dos filmes de CFLS como função das espessuras do filme depositado, que merecem uma menção particular, principalmente quando a espessura do filme está em escala micrométrica. Almond e Patel (ALMOND; PATEL, 1996) declararam que as difusividades térmicas e os coeficientes de expansão dependem da espessura do filme, peculiarmente nessa escala, porque o livre caminho médio dos portadores pode ser comparável à espessura do filme. Na realidade, as Figs. 3.7(a) e (b) apresentam perfis não lineares similares sugerindo uma dependência experimentada por ambas as propriedades  $\alpha$  e  $\alpha_T$ . Em publicação recente, Świerczek (ŚWIERCZEK, 2008) mostrou uma dependência não linear de  $\alpha_T$  para a CFLS em massa em função da temperatura de sinterização, bem como Tietz (TIETZ et al., 2006) quem demonstrou uma melhor performance iônica, eletrônica e de troca de superfície de oxigênio do filme de  $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  comparado ao filme de  $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  devido ao maior conteúdo de estrôncio. Com isso esses autores concluíram em suas pesquisas que um

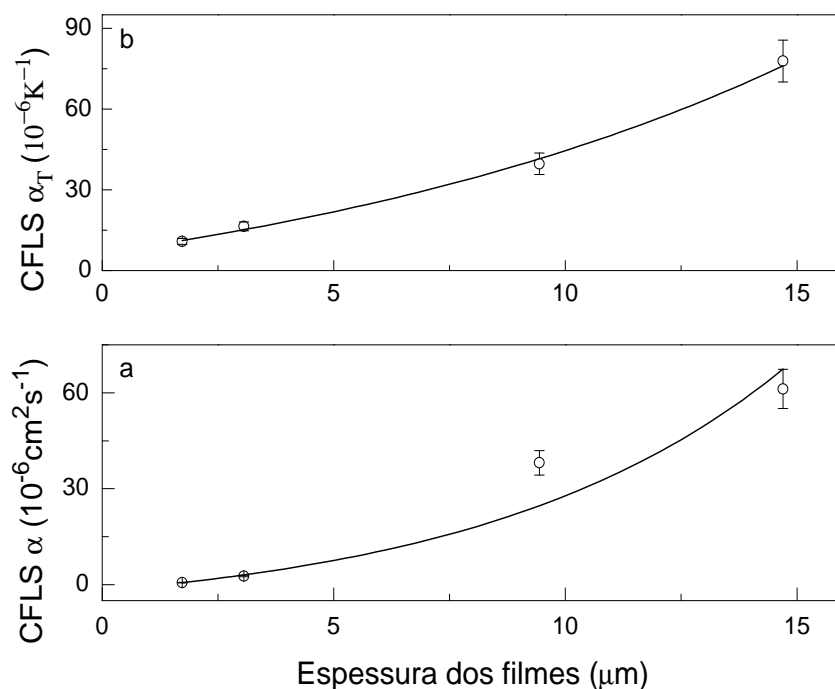


Figura 3.7: (a) Difusividade térmica da CFLS em função da espessura dos filmes. (b) Coeficiente de expansão térmica da CFLS em função da espessura dos filmes.

maior conteúdo de  $Sr$  resulta em um elevado  $\alpha_T$  por causa de uma acentuada concentração de vacâncias deixadas pelo oxigênio e lacunas eletrônicas (TIETZ et al., 2006; MAI et al., 2005).

### 3.4 Conclusão

Nesse capítulo, métodos fototérmicos foram usados para medir propriedades térmicas do sistema composto CFLS/ZEI. Foi mostrado que parâmetros termofísicos de cada camada podem ser determinados através de um modelo de analogia térmica-elétrica, cujos resultados estão em bom acordo com aqueles da literatura. Ademais, a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica mostraram ser dependentes da espessura do filme, indicando a existência de um limiar desta ( $3,06 \mu\text{m}$ ) além do qual a contribuição do filme no valor do coeficiente de expansão térmica efetivo torna-se relevante e assim, do ponto de vista de acoplamento térmico, os melhores resultados foram alcançados para os tempos de deposição de 10 e 20 minutos. Outrossim, a viabilidade da técnica fototérmica foi demonstrada, abrindo novas possibilidades para caracterizar sistemas de duas camadas (filmes/substratos), sem a necessidade de separá-los.

---

**Avaliação dos efeitos da exposição ao ozônio em frutos de mamão Golden pelo método fotoacústico de separação na fase: mudanças fisiológicas associadas com as taxas de emissão de dióxido de carbono e etileno durante o amadurecimento<sup>5</sup>**

---

**Resumo**

Esse capítulo descreve os efeitos da atividade do ozônio na fisiologia de frutos de mamoeiro *Golden*. Análises do perfil de profundidade de amostras biológicas foram alcançadas usando a espectroscopia fotoacústica através do método de separação na fase. A viabilidade do método foi demonstrada isolando os espectros das camadas de cutícula cerosa e de pigmentos do fruto de mamoeiro. A mesma abordagem foi utilizada para monitorar mudanças ocorridas no fruto durante o amadurecimento quando exposto ao ozônio. Além disso, foram realizados estudos em tempo real dos parâmetros de fluorescência e das taxas de emissão de dióxido de carbono e etileno. Finalmente, a quantidade de pigmentos e as mudanças na camada de cera foram monitoradas. Os resultados indicaram que o fruto deliberadamente submetido ao ozônio em um nível de 6 partes por milhão em volume sofreu amadurecimento precoce (ao menos 24-48 h) do que um fruto armazenado em condições ambientes. Outrossim, o ozônio causou uma redução na eficiência quântica máxima do aparato fotossintético situado através da casca do mamão.

**Palavras-chave:** ozônio, fruto de mamoeiro, etileno, dióxido de carbono, amadurecimento,  $MS\phi$

## 4.1 Introdução

Por várias décadas, a espectroscopia fotoacústica (EFA) tem atraído a atenção de pesquisadores de diversos ramos do conhecimento científico abrangendo de ciência dos materiais até a biologia (MOTA et al., 2009; MESQUITA et al., 2006). O princípio norteador da EFA está na geração de uma onda acústica em uma célula selada contendo ar em contato com uma amostra

---

<sup>5</sup>Trabalho publicado no Journal of Applied Physics vol. 109, pp. 114701(01)-114701(07), 2011 intitulado *Effects of ozone exposure on 'Golden' papaya fruit by photoacoustic phase-resolved method: physiological changes associated with carbon dioxide and ethylene emission rates during ripening*. Autores: Savio Figueira Correa, Leonardo Mota, Luisa Brito Paiva, Flávio Mota do Couto, Marcelo Gomes da Silva, Jurandi Gonçalves de Oliveira, Marcelo Silva Sthel, Helion Vargas e András Miklós.

exposta à radiação monocromática e modulada. A fonte do sinal acústico é o fluxo periódico de calor da amostra para o gás que circunda a amostra à medida que a mesma é periodicamente aquecida pela absorção de radiação intermitente. Esse fluxo periódico de calor direcionado à câmara de gás da célula produz flutuações de pressão que são detectadas como um sinal acústico. Quando o comprimento de onda da radiação incidente é variado, o sinal acústico detectado, ou seja, o espectro FA resultante assemelha-se ao espectro de absorbância convencional. Uma discussão mais detalhada sobre a EFA e suas aplicações pode ser encontrada no trabalho de revisão publicado por Vargas e Miranda (VARGAS; MIRANDA, 1988).

Uma das vantagens fornecidas pela EFA é sua capacidade de isolar os espectros de constituintes em um sistema multi-componente. Esse potencial de realizar uma análise do perfil de profundidade surge do fato de que o sinal FA é devido ao calor gerado através da camada de espessura a qual é um comprimento de difusão térmica  $\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$  abaixo da superfície da amostra. Nessa expressão  $\alpha$  é a difusividade térmica do meio estudado e  $\omega$  é a frequência angular de modulação do feixe de luz de aquecimento. Daí variando a frequência de modulação (i.e., variando o comprimento de difusão térmica), é possível proceder uma análise do perfil de profundidade. A EFA foi usada para investigar amostras em camadas tais como por exemplo depósitos de carbono em um catalisador de níquel-alumina com preenchimento de grafite (BITTERIDGE; MEYLER, 1980), cor em filmes fotográficos (HELANDER; LUNDSTRÖM; MCQUEEN, 1981), e a distribuição de pigmentos em cascas de lagosta (MACKENTHUN; TOM; MOORE, 1979). Contudo, essa técnica tem algumas dificuldades experimentais levando a uma baixa razão sinal-ruído, que pode ser superada pelo emprego de uma nova proposta que visa trabalhar com a fase do sinal FA. Esse método é denominado de separação de espectros na fase ( $MS\phi$ ) e foi desenvolvido de maneira independente para materiais sólidos (CÉSAR et al., 1984; CÉSAR; VARGAS; MIRANDA, 1985) e biológicos (O'HARA; TOM; MOORE, 1983; ANJO; MOORE, 1984). Uma potencial aplicação do  $MS\phi$  é avaliar os efeitos que a exposição ao ozônio pode causar na fisiologia de frutos.

Próximo ao seu forte potencial antimicrobiano<sup>6</sup>, a capacidade do ozônio ( $O_3$ ) em reduzir níveis de etileno no ar (dessa maneira estendendo o tempo de conservação de frutos e vegetais (AGUAYO; ESCALONA; ARTÉS, 2006)) é uma interessante aplicação desse gás. Aparte dos efeitos vantajosos do ozônio, o uso desse gás implica também em algumas dificuldades uma vez que os constituintes orgânicos dos alimentos competem por  $O_3$  com os micro-organismos. Por exemplo, altas doses dessa molécula gasosa necessárias para a efetiva eliminação dos micro-organismos

---

<sup>6</sup>Substância que mata ou inibe o desenvolvimento de certos micro-organismos como fungos, vírus, bactérias e protozoários. Fonte: [www.pt.wikipedia.org/wiki/Antimicrobiano](http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Antimicrobiano) (acessado em 16.04.2012).

podem alterar adversamente os atributos dos alimentos (OGAWA; FELICIANO; MANJI, 1990; ACHEN; YOUSEF, 2001). Ademais, tem sido estabelecido que a sensibilidade de frutos à exposição ao  $O_3$  difere consideravelmente conforme o cultivar do fruto. A sensibilidade é ainda afetada pela duração da exposição ao  $O_3$  a uma certa temperatura.

O ozônio tem mostrado significativos efeitos adversos no crescimento de plantas e na produtividade de colheitas (HECK; MILLER, 1994). Hoje, ele é considerado o mais importante poluente atmosférico fitotóxico na Europa Central com concentrações que vêm aumentando progressivamente (MORETTI et al., 2010). Tanto a ação do  $O_3$  como a reação das plantas pode variar dependendo do histórico genético, das condições de crescimento, e da dose de ozônio aplicada (HECK; MILLER, 1994). A fotossíntese é o processo fisiológico primário que as plantas usam para responder a mudanças nas condições ambientais. Elevados níveis de  $O_3$  na atmosfera exercem efeitos danosos na performance fotossintética das colheitas (GIMENO et al., 1999; CALATAYUD et al., 2002). Em particular, acredita-se que a atividade do fotossistema II (PSII) desempenha um papel na resposta da fotossíntese a perturbações no meio ambiente (BAKER, 1991). Outros processos metabólicos, tais como respiração, consumo de carboidrato, e metabolismo do nitrogênio (MORETTI et al., 2010), são também afetados pela ação do  $O_3$ .

Em condições de estresse, os radicais livres oxigênio-derivados são produzidos na mitocôndria do fruto como resultado da carência no balanço entre a redução-oxidação dos substratos respiratórios e a cadeia transportadora de elétrons. Elevada produção de radicais livres em plantas está geralmente associado com danos provocados ao tecido e progressiva senescência da planta. Adicionalmente, espécies não radicais, tais como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) tomam parte no dano oxidativo ao tecido biológico. Esses e diversos radicais livres oxigênio-derivados são comumente denominados de espécies reativas de oxigênio (ERO) (PIRKER et al., 2003). Além disso, a produção de etileno de uma planta, que representa sua reação ao estresse, aumenta em condições de escassez de água e frente a altos níveis de ozônio (ABELES; MORGAN; SALVEIT-JUNIOR, 1992; DRUEGE, 2006). Foi reportado ainda que o aumento da geração de etileno em folhas de tomate submetidas ao  $O_3$  pode ser explicada pela maior atividade da enzima 1-aminociclopropano-1-carboxilato (ACC) (RAO; DAVIS, 2001).

Muito provavelmente, o dano ocorre após a absorção estomática do ozônio, que resulta na destruição oxidativa de lipídios e proteínas da membrana plasmática e a consequente produção de radicais livres ou outros intermediários reativos. No fluido apoplástico,  $O_3$  pode reagir com etileno e outros alcenos para formar  $OH^{-1}$ ,  $O_2$ , e  $H_2O_2$ . Ozônio e ERO não decompostos no apoplasto irão reagir com a membrana lipídica para formar peroxidases reativas (radical peroxil) que irão perpetuar a formação de ERO. Alguns  $O_3$  e ERO podem ter sucesso em

entrar no citoplasma após o dano à membrana; aqueles que conseguem irão promover a produção de radicais dentro da célula. Assim, o objetivo desse trabalho foi explorar o uso de técnicas fototérmicas (em particular o  $MS\phi$ ) para uma análise do perfil de profundidade bem como para monitorar mudanças temporais no conteúdo dos pigmentos na casca do fruto de mamoeiro submetido à 6 partes por milhão em volume (ppmv) de ozônio. Isso foi alcançado usando métodos tais como a fluorescência da clorofila  $a$  e índices colorimétricos para monitorar o amadurecimento do mamão *Golden*. Em adição, as taxas de emissão de etileno foram medidas em tempo real por meio da EFA empregando laser de  $CO_2$  para estudar os estágios de maturação das amostras tratadas e controle.

## 4.2 Teoria do método de separação de espectros na fase ( $MS\phi$ )

### Análise do perfil de profundidade

A oscilação térmica em um ponto de um material só é sentida em outro ponto dentro do comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ . Em fotoacústica, regiões da amostra mais profunda que essa distância (em relação à superfície com o ar), não contribuem para a geração do sinal. Assim, pode-se selecionar o sinal de camadas cada vez mais superficiais, aumentando-se a frequência de modulação. Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível variando  $\omega$ , obter o espectro composto e o espectro isolado da camada superior, mas não o da camada inferior.

Existe, no entanto, uma outra maneira de resolver essa questão a partir do estudo da fase do sinal Fotoacústico. Tanto a intensidade quanto a fase do sinal FA dependem da profundidade  $x_0$  a partir da qual a radiação é absorvida. Com isso, Helander e colaboradores (HELANDER; LUNDSTRÖM; MCQUEEN, 1981) estudaram um filme fotográfico colorido composto por três camadas a diferentes profundidades, e a partir da defasagem entre os sinais provenientes de cada uma, eles calcularam a distância entre as camadas, usando as propriedades térmicas da água.

A fase do sinal FA é assim uma média ponderada de todos os pontos dentro do comprimento de difusão térmica. Se houver duas camadas superpostas, existe uma fase  $\phi_B$  na qual o sinal da inferior é detectada, e que corresponde à média ponderada das fases de todos os pontos da camada inferior que contribuem para o sinal FA.

O  $MS\phi$  analisa o perfil de profundidade de amostras com duas camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais  $S_A$  e  $S_B$  de cada camada (CÉSAR et al., 1984). Vários sistemas físicos

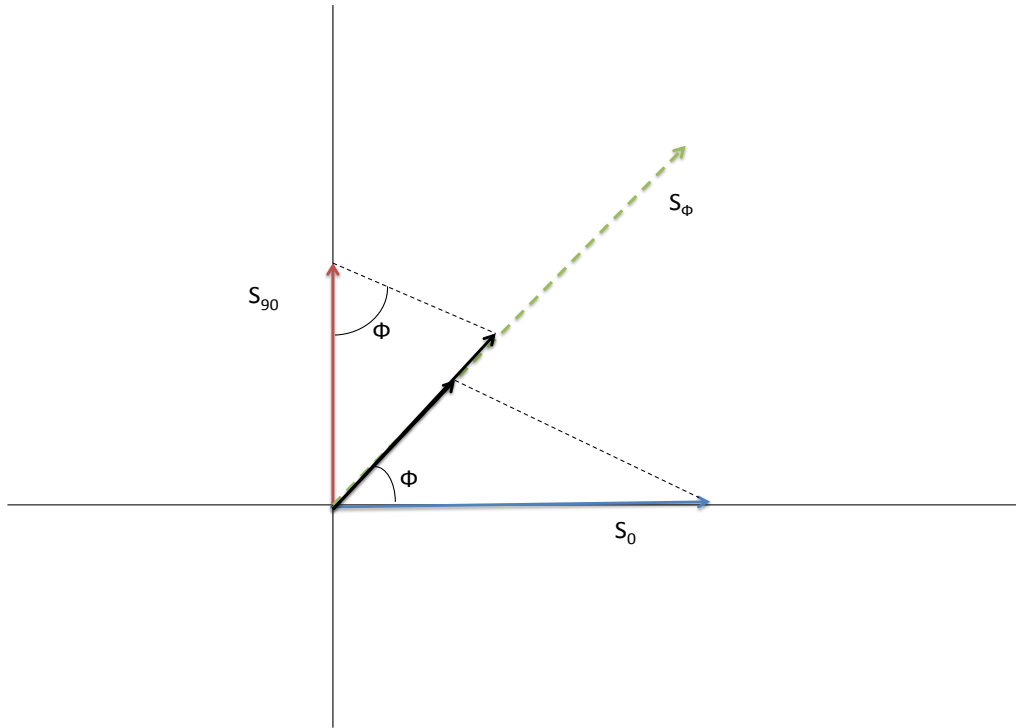


Figura 4.1: Composição dos sinais fotoacústicos em função das componentes em fase e quadratura em várias fases entre  $-90^\circ$  e  $90^\circ$ . O espectro em uma fase  $\phi$  arbitrária é composto de acordo com:  $S_\phi = S_0 \cos \phi + S_{90} \text{sen} \phi$ .

de interesse podem ser aproximados por um modelo de duas camadas de absorções diferentes: películas em componentes ópticos, filmes crescidos em semicondutores, filmes moleculares e tecidos biológicos como pele ou vegetal.

O  $MS\phi$  parte de dois espectros em quadratura,  $S_0(\lambda)$  e  $S_{90}(\lambda)$ , e efetua a composição de espectros para várias fases  $\phi$ , a partir da relação  $S_\phi = S_0 \cos \phi + S_{90} \text{sen} \phi$  como ilustrado na Fig. 4.1 (CÉSAR et al., 1984). Digamos que se conheçamos os espectros das duas camadas; pelo aspecto das curvas  $S_\phi(\lambda)$  obtidas para vários  $\phi$ , encontrar-se-ão ângulos  $\phi'$  e  $\phi''$  nos quais os espectros conhecidos  $S_A(\lambda)$  e  $S_B(\lambda)$  são reproduzidos.

Sabemos que em  $\phi'$  (onde se reproduz  $S_A(\lambda)$ ) o sinal  $S_B$  está a  $90^\circ$ , pois ele não contribui para  $S_{\phi'}$  (CÉSAR et al., 1984; MOORE et al., 1983). Sabemos ainda que o sinal da camada inferior  $S_B$  está na fase  $\phi_B = \phi' \pm 90^\circ$  e analogamente, o sinal  $S_A$  se reproduz na fase  $\phi_A = \phi'' \pm 90^\circ$  assim disposto na Fig. 4.2.

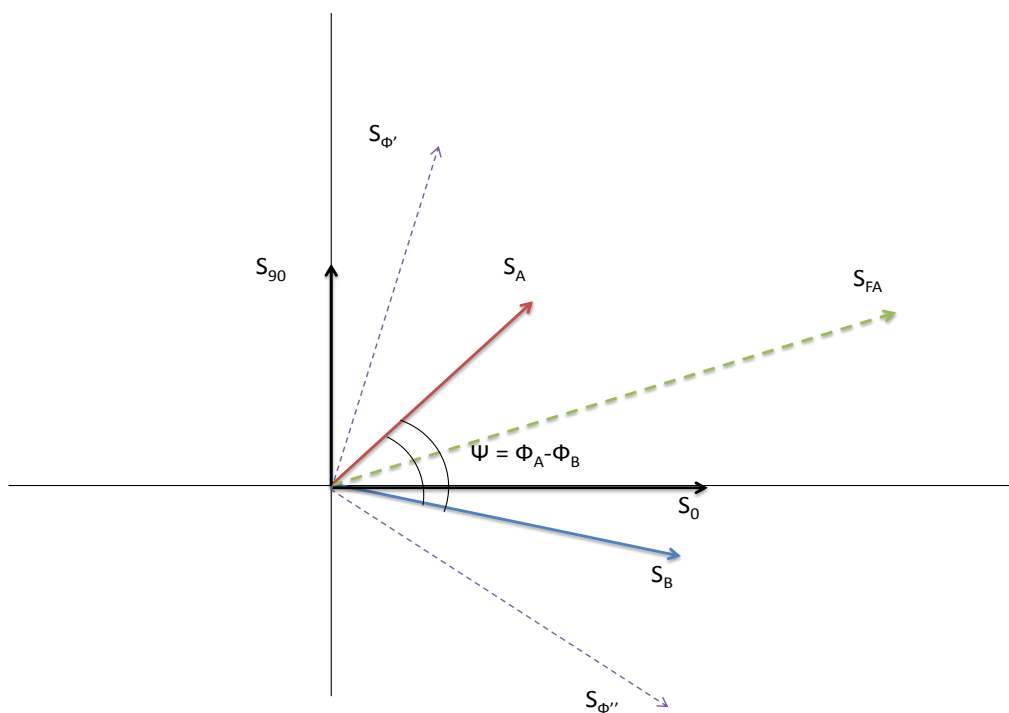


Figura 4.2: Os sinais das camadas e sua separação: mostram-se os sinais  $S_A$  e  $S_B$  de duas camadas diferentes, cuja adição fornece o sinal fotoacústico  $S_{FA}$  medido. O  $MS\phi$  identifica a fase  $\phi_A$  em que está o sinal  $S_A$ , a partir da composição na fase  $\phi''$ , na qual todas as características espectrais de  $S_A$  desaparecem (e analogamente para o sinal  $S_B$ ).

## 4.3 Material e métodos

### Tratamento dos frutos

Os frutos de mamoeiro (*Carica papaya* L. cv. *Golden*) foram obtidos de um campo comercial em Linhares-ES. Eles foram colhidos em estágio “zero” de maturação (coloração da casca 100% verde) e em seguida imersos em água a 48 °C por 20 minutos e depois em água a 12 °C por mais 20 minutos de acordo com o procedimento padrão da empresa para desinfecção de insetos. Os frutos foram transportados para o laboratório em Campos dos Goytacazes-RJ, 6 h após a colheita. Ao chegarem, os frutos foram separados por uniformidade, cor e tamanho; aqueles espécimes mostrando qualquer imperfeição foram descartados. Posteriormente, foram formados dois grupos contendo 8 elementos cada. Os frutos do grupo 1 foram alocados em um recipiente e submetidos a um fluxo constante ( $2 \text{ Lh}^{-1}$ ) de ar atmosférico por 24 h; esse foi denominado de grupo controle. O segundo conjunto de amostras foi tratado com fluxo constante ozônio 6 ppmv em ar por 24 h, sendo portanto chamado de grupo tratado.  $O_3$  foi gerado por alimentação contínua ( $2 \text{ Lh}^{-1}$ ) de um gerador de ozônio com ar sintético (20%  $O_2$  e 80%  $N_2$ ). A concentração desse gás foi previamente determinada por espectroscopia fotoacústica (SILVA; VARGAS; HESS,



2004). Após as 24 h de tratamento, as amostras controle e tratadas foram armazenadas em atmosfera ambiente ( $24\pm 2$  °C e  $60\pm 5\%$  U.R.). Espectros fotoacústicos de absorção da casca de 10 amostras (5 controles e 5 tratadas) foram conduzidos em discos com cerca de 5 mm de diâmetro e dissecados da região equatorial dos frutos (essas amostras foram descartadas logo após as análises). Paralelamente, as taxas de emissão de  $CO_2$  e etileno de 6 amostras (3 controles e 3 tratadas) foram monitoradas durante o experimento. Índices colorimétricos e fluorescência de todas as 16 amostras foram avaliadas na região equatorial dos frutos. A luz incidente e a detectada usadas nessas medidas foram normais à superfície das cascas dos frutos.

## Medidas de espectroscopia fotoacústica de absorção

Medidas fotoacústicas de absorção foram executadas usando uma lâmpada de arco xenônio (Oriental Corporation) de 1000 W cujo feixe era focalizado na entrada de uma fenda de um monocromador (Oriental-model 77 250), e modulado por um *chopper* mecânico (SR540 Stanford Research & Systems) antes de chegar à célula fotoacústica comercial (MTEC Photoacoustics, Inc., Ames, IA, EUA) que acomoda um microfone condensador em uma de suas paredes internas. A tensão de saída do microfone é alimentada por um amplificador *lockin* (SR830 Stanford Research & Systems) conectado através de uma porta GPIB (General Purpose Interface Bus) a um computador. Ambas amplitude e fase do sinal FA foram medidas e gravadas em função do comprimento de onda.

## Medidas fotoacústicas de gases

Um espectrômetro FA laser-controlado acoplado em série com um analisador infravermelho comercial de gases URAS 14 (Hartman & Braun) foi empregado para monitorar as taxas de emissão de etileno ( $C_2H_4$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Os frutos foram mantidos numa câmara externa com capacidade para 5 L conectada ao espectrômetro. O gás de arraste foi o ar ambiente em fluxo de  $2 Lh^{-1}$ . Filtros químicos foram utilizados para eliminar contribuições provenientes do  $CO_2$  e da  $H_2O$  presentes no gás de arraste. Como forma de prevenir interferências devido ao vapor de água e hidrocarbonetos, as amostras gasosas passaram através de uma “armadilha fria” antes de entrarem na célula fotoacústica. Uma abordagem mais detalhada sobre o aparato experimental desse espectrômetro FA é encontrada em publicação do nosso grupo de pesquisa (SILVA et al., 2003).

## Medidas de fluorescência da clorofila *a*

Um fluorímetro portátil (Mini-Pam, Waltz, Alemanha) foi utilizado para as medidas de fluorescência na superfície dos frutos. Antes do início do procedimento, as amostras foram mantidas no escuro por 30 minutos. Após adaptação ao escuro, os frutos foram iluminados por um feixe de luz de excitação ( $\approx 10 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) seguido por um pulso de luz saturante ( $\approx 5.000 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) para obter a fluorescência mínima ( $F_0$ ), a fluorescência máxima ( $F_m$ ), a fluorescência variável ( $F_v$ ), e a máxima eficiência quântica  $\frac{F_v}{F_m}$  fotoquímica do PSII.

## Medidas dos índices colorimétricos

Um colorímetro digital (CR-300, Minolta) foi adotado para avaliar os índices colorimétricos da casca dos frutos. Antes de serem conduzidas as medidas, o instrumento foi calibrado utilizando o espaço de cores CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , e ângulo *hue*), onde  $L^*$  está relacionado com a luminosidade, enquanto  $a^*$  e  $b^*$  estão associados com as colorações verde/vermelha e azul/amarela, respectivamente. O ângulo *hue* é expressado como  $\arctg\left[\frac{b^*}{a^*}\right]$  (MCGUIRE, 1992; PEREIRA et al., 2009).

## 4.4 Resultados e discussão

O primeiro experimento executado foi a análise do perfil de profundidade dos frutos de mamoeiro do grupo controle. As amostras foram moldadas em forma de discos com cerca de 5 mm de diâmetro.

As Figs. 4.3(a) e (b) mostram os espectros em fase e quadratura da casca do mamão em 17 Hz após período de 24 h de exposição em ar ambiente. Três bandas características estão associadas com a cutícula cerosa (300–350 nm), os carotenoides (360–520 nm), e a clorofila (600–700 nm) (NERY et al., 1987). Depois de terem sido registrados os dois espectros  $S_0$  e  $S_{90}$ , o sinal em uma dada fase  $\phi$  foi calculado usando a relação  $S_\phi = S_0 \cos \phi + S_{90} \sin \phi$ . As Figs. 4.3(c) e (d) mostram os espectros isolados dos pigmentos e da cutícula em  $\phi = -40^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ , respectivamente, resultando em uma defasagem de  $\psi = 50^\circ$ . Esse resultado está em razoável concordância com o conhecido fato de que os pigmentos e a cutícula situam-se em diferentes profundidades na casca do fruto, i.e., carotenoides e clorofila estão no mesofilo, enquanto a cera é a camada mais externa cobrindo a epiderme (MORISON et al., 2005).

O segundo experimento focou em explorar o potencial do  $MS\phi$  para estudar os efeitos (tais como a quantidade e atividade dos pigmentos fotossintéticos) da exposição do mamão frente

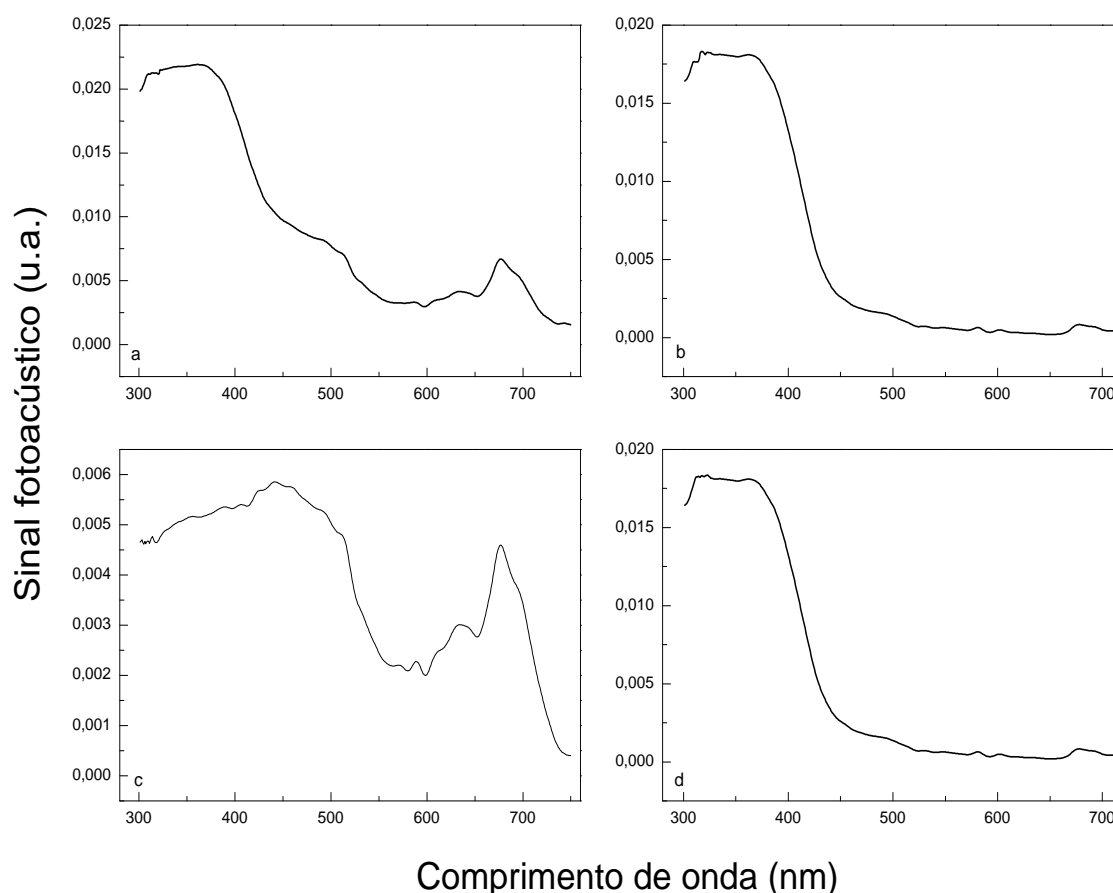


Figura 4.3:  $MS\phi$  aplicado aos espectros obtidos a partir do grupo controle após 24 h de exposição em ar. (a) Sinal em fase  $S_0$ ; (b) sinal em quadratura  $S_{90}$ ; (c) espectro dos pigmentos isolado em  $\phi = -40^\circ$ , indicando que o sinal da cera está em uma fase  $\phi_A = -40^\circ + 90^\circ = 50^\circ$ ; (d) sinal da cutícula isolado em  $\phi = 90^\circ$ , apontando que o sinal dos pigmentos situa-se em  $\phi_B = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ$ . Isso corresponde a uma diferença de fase  $\psi = 50^\circ$  entre as camadas.

ao ozônio. Os espectros  $S_0$  e  $S_{90}$  da casca do mamão foram medidos 120 h pós tratamento do fruto a um fluxo constante contendo uma mistura gasosa de 6 ppmv de ozônio em ar. Como pode ser visto nas Figs. 4.4(a) e (b), a banda referente à clorofila próxima a 680 nm não é mais percebida; é provável que essa última tenha sido destruída pela ação do  $O_3$  responsável por acelerar a maturação (BLACK et al., 2000). Assim apenas os carotenoides [Fig. 4.4(c)] e a cutícula [Fig. 4.4(d)] puderam ser isoladas em  $\phi = -45^\circ$  e  $\phi = 120^\circ$ , acarretando em uma diferença de fase de  $\psi = 15^\circ$ . Diferentes valores de  $\psi$  obtidos para os grupos controle e tratado pode ser um indicativo da degradação dos pigmentos provocada pelo  $O_3$  nos cloroplastos.

Efeitos da aplicação de  $O_3$  sobre a qualidade de outros frutos têm sido publicados nos últimos anos. Em morangos tratados com essa molécula gasosa, Perez (PEREZ et al., 1999)

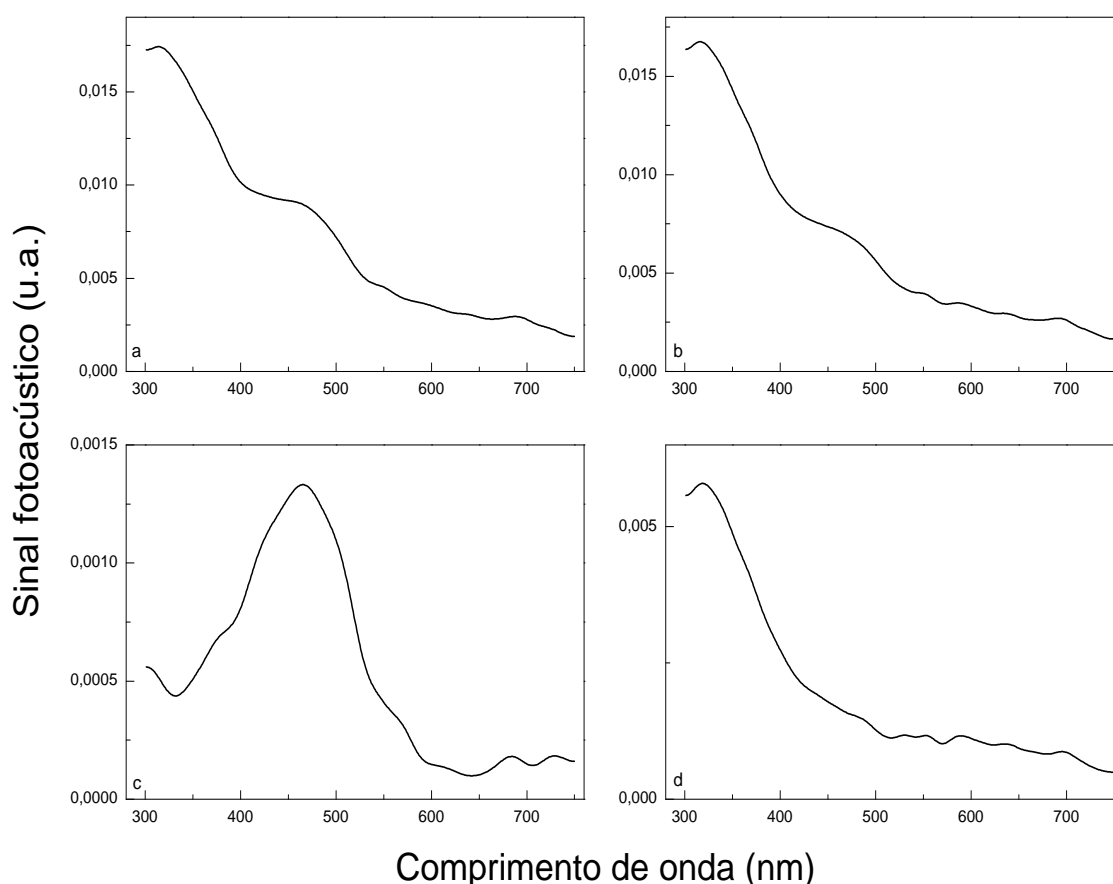


Figura 4.4:  $MS\phi$  aplicado aos espectros obtidos a partir do grupo tratado após 120 h de exposição ao ozônio. (a) Sinal em fase  $S_0$ ; (b) sinal em quadratura  $S_{90}$ ; (c) espectro dos pigmentos isolado em  $\phi = -45^\circ$ , indicando que o sinal da cera está em uma fase  $\phi_A = -45^\circ + 90^\circ = 45^\circ$ ; (d) sinal da cutícula isolado em  $\phi = 120^\circ$ , apontando que o sinal dos pigmentos situa-se em  $\phi_B = 120^\circ - 90^\circ = 30^\circ$ . Isso corresponde a uma diferença de fase  $\psi = 15^\circ$  entre as camadas.

notou um aumento de 300% de ácido ascórbico, enquanto Tzortzakis (TZORTZAKIS et al., 2007) reportou um pequeno acréscimo nas quantidades de  $\beta$ -caroteno, luteína e licopeno em tomates expostos a  $0,15 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  de  $O_3$ . Por outro lado, nenhum efeito significativo da exposição de  $0,15 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  de  $O_3$  na cor, taxa de emissão de  $C_2H_4$ , conteúdo de sólido solúvel e pH foram observados em caqui (*Diospyros kaki* L. F.) (SALVADOR et al., 2006). Foi, portanto, interessante aferir a absorção FA nas superfícies dos frutos de mamoeiro em função do tempo; As Figs. 4.5 e 4.6 mostram a evolução desses espectros para os frutos controle e os fumigados, respectivamente. Embora um decréscimo na absorção da banda da clorofila (associado ao amadurecimento) no tempo seja observada tanto para o grupo controle quanto para o tratado com  $O_3$ , algumas diferenças puderam ser apontadas. No conjunto controle, a banda de absorção próxima a 680

nm desaparece 120 h pós tratamento; isso demonstra claramente a degradação da clorofila. Por outro lado, os espectros da banda de absorção ( $\approx 450$  nm) designada aos carotenoides mostra que o conteúdo desses pigmentos raramente muda. Segundo o trabalho publicado por Jacomino (JACOMINO et al., 2002), a mudança de coloração da casca do mamão durante seu amadurecimento está intimamente conectada à degradação da clorofila acompanhada pela produção de pigmentos amarelo-alaranjados, i.e., síntese de carotenoides.

Os espectros FA medidos a partir dos frutos expostos ao ozônio indicaram que a banda da clorofila desaparece completamente 96 h pós tratamento. Esse fato leva-nos a propor que a ação do  $O_3$  estimulou (*triggered*) uma degradação precoce desse pigmento no fruto; isso corrobora os dados fornecidos pelo *MS $\phi$*  através da análise da defasagem. A evolução das outras estruturas (cutícula cerosa e carotenoides) é também vista nas Figs. 4.5 e 4.6. Diferente do perfil observado para o grupo controle, a ação do  $O_3$  promoveu uma queda gradual no conteúdo da cutícula cerosa e dos carotenoides. Os efeitos do ozônio estão geralmente relacionados à absorção desse gás pelos estômatos e sua subsequente ação no meio intercelular. A rápida queda da banda da clorofila em amostras sob aplicação de ozônio está também em consonância com tal afirmativa. No entanto, os espectros PA ainda revelaram que a ação desse agente poluente externo afeta os tecidos dos frutos e em particular a cutícula cerosa. Como consequência, indesejável e pronunciada perda de água pelo fruto causa danos à camada mais externa do mesmo, comprometendo a sua qualidade e seu tempo de prateleira. A degradação da camada de cera foi reportada previamente por pesquisadores que usaram a EFA para estudar o efeito do herbicida (paraquat) em folhas de café (*Coffea arabica*) (NERY et al., 1987).

Os estágios de maturação de frutos e flores pode também ser determinado pelo monitoramento temporal das emissões de etileno e dióxido de carbono (SILVA et al., 2003). Plantas respondem a condições de estresse liberando grandes quantidades de um gás hormônio chamado etileno; esse é muitas vezes referido como estresse-etileno. Isso nos permite empregar a EFA como forma de avaliar e estudar a extensão da lesão causada ao fruto pelo  $O_3$ . As medidas em tempo real das taxas de emissão para o  $CO_2$  e o  $C_2H_4$  produzidos pelos grupos controle e tratado estão exibidas nas Figs. 4.7(a) e (b), respectivamente. Os dados em cada curva representam o valor médio de três medidas e a barra de erro refere-se ao desvio padrão. As máximas taxas de emissão para o  $CO_2$  e o  $C_2H_4$  (pico climatérico) nas amostras tratadas foram observadas ao menos 48 h antes que os mesmos eventos no grupo controle. O pico de etileno está provavelmente relacionado à ação do ozônio, que é responsável pelo aumento na atividade da enzima 1-aminociclopropano-1-carboxilato sintase (ACS) que catalisa a produção de 1-aminociclopropano-1-carboxilato (ACC), o precursor imediato de etileno em plantas (MO-

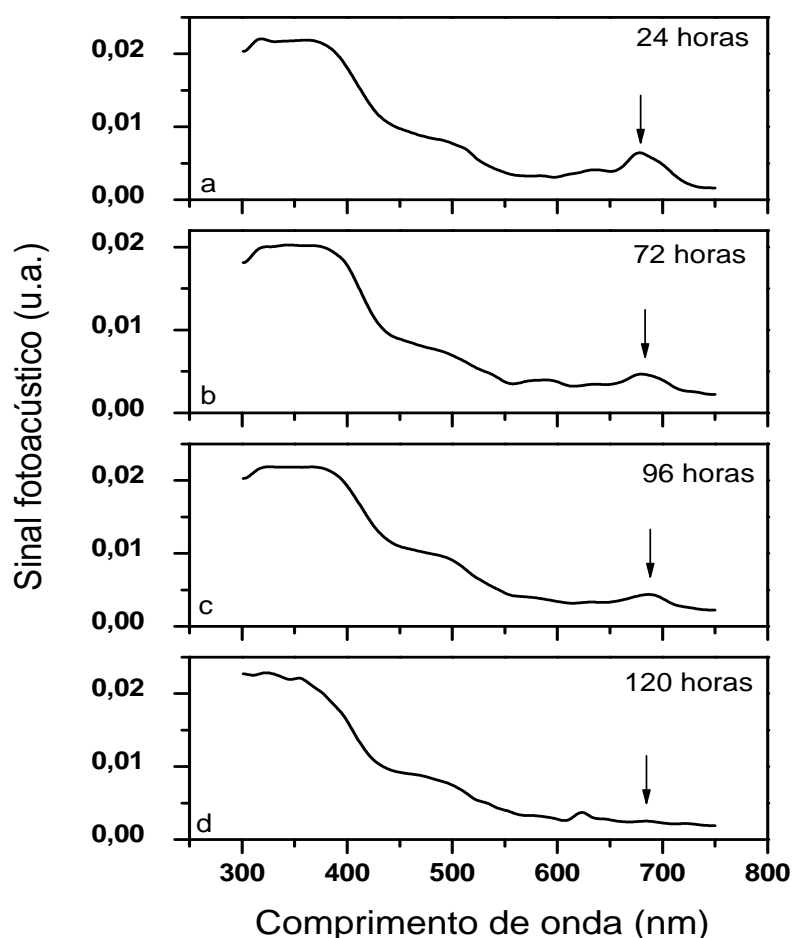


Figura 4.5: Dependência temporal dos espectros FA medidos da casca dos frutos de mamoeiro do grupo controle.

EDER et al., 2002). Fumigação com ozônio pode ainda levar à produção de etileno através da crescente atividade da ACS e da ACC oxidase (ACO) (DRUEGE, 2006).

O etileno está diretamente ligado ao processo de maturação em frutos (NATH et al., 2006). Daí a antecipação do pico climatérico (Fig.

Devido à diminuição induzida da clorofila pelo  $O_3$  na casca do mamão, era esperado que a atividade desse pigmento também diminuísse. Tal comportamento foi verificado mediante medidas de fluorescência da clorofila *a*. A dependência temporal dos valores médios da  $F_0$ ,  $F_m$ ,  $F_v$ , e  $\frac{F_v}{F_m}$  para ambos os grupos tratado (círculos) e controle (quadrados) estão mostrados nas Figs. 4.8( a)-(d), respectivamente. Os valores de  $F_0$  variaram de  $270 \pm 34$  até  $189 \pm 20$ , e uma queda nas primeiras 24 h foi notada em ambos os conjuntos. Do ponto de vista estatístico, os resultados não mostraram mudanças significativas após isso. No mais, essa diminuição é atribuída a uma possível redução na transferência de energia do complexo antena para o centro

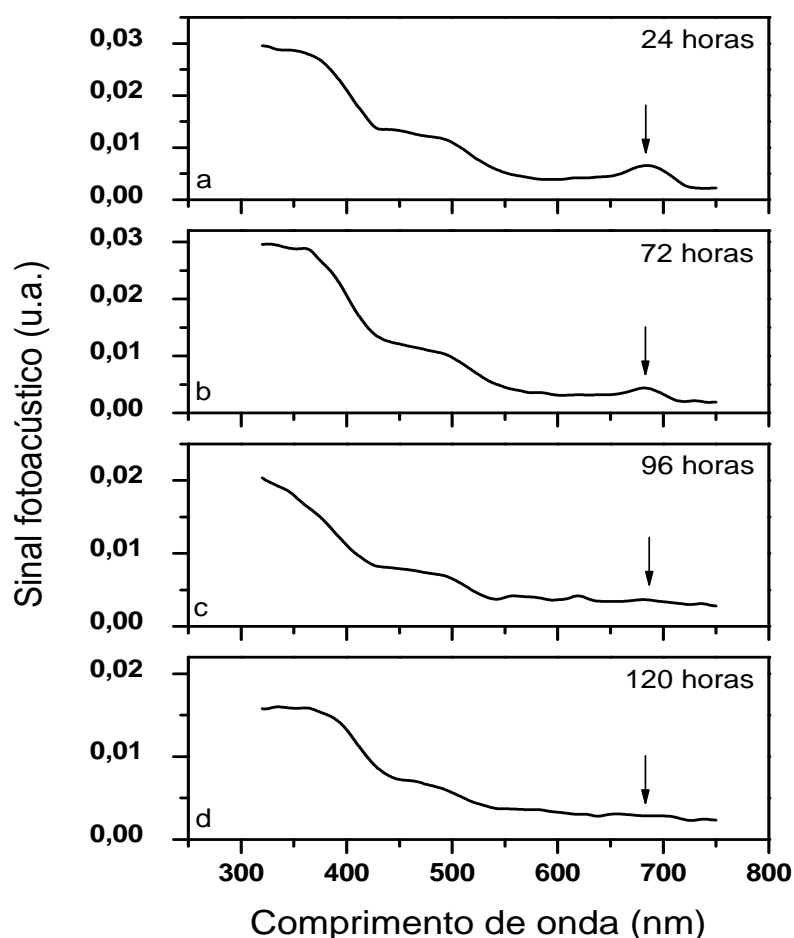


Figura 4.6: Dependência temporal dos espectros FA medidos da casca dos frutos de mamoeiro do grupo tratado.

de reação do PSII devido à degradação da clorofila *a* como consequência do amadurecimento dos frutos (GUIDI et al., 1997; IGLESIAS et al., 2006; LIU et al., 2007).

Cabe ainda ressaltar que após as 48 h iniciais, os perfis de  $F_m$ ,  $F_v$ , e  $\frac{F_v}{F_m}$  não eram similares ao perfil de  $F_0$ ; entretanto, entre eles mostravam similaridades. O nível de fluorescência  $F_m$  quando toda a quinona do elétron aceitador do PSII (PQ) está totalmente reduzida (PQH) experimentou uma queda até 36 h em ambos os conjuntos. Todavia, após 48 h foram percebidas discrepâncias entre os padrões exibidos pelo grupo controle e pelas amostras sob tratamento. Enquanto nos frutos controle o nível de fluorescência mostrou um comportamento tipo-saturação seguido por um repentino aumento, as amostras submetidas ao ozônio sofreram um pequeno declínio até 72 h, tendendo a um valor constante até o final do ensaio (144 h). Essa diminuição nos valores de  $F_m$  indica que o cloroplasto existente na casca do mamão foi afetado pela ação do  $O_3$  levando a mudanças estruturais na membrana tilacoide e danos no

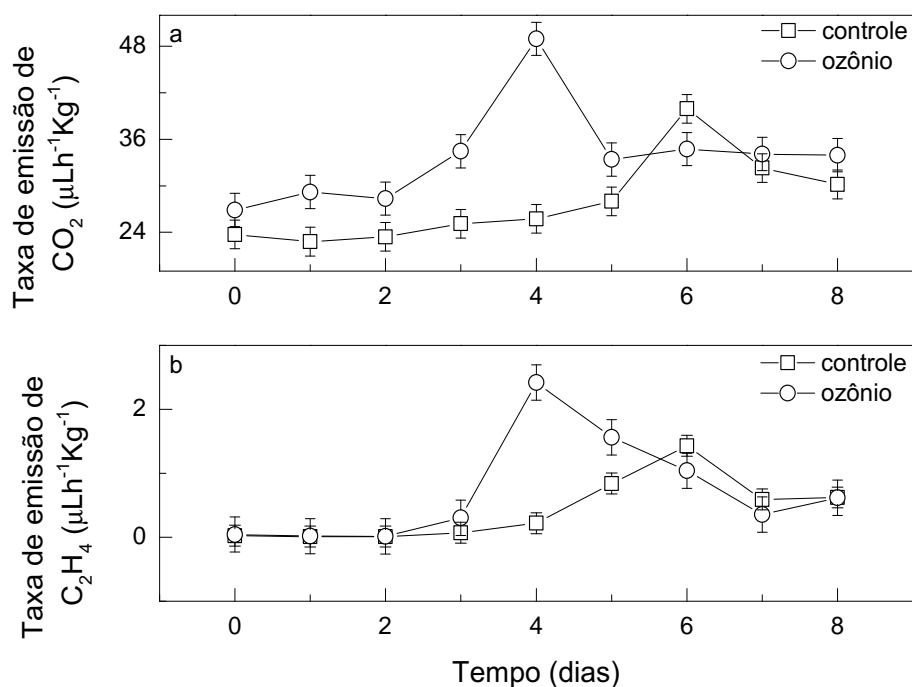


Figura 4.7: Taxas de emissão de (a)  $CO_2$  e (b)  $C_2H_4$  dos frutos de mamoeiro dos grupos controle (quadrados) e tratado (círculos) em função do tempo.

PSII (NIYOGI, 2003), além da deterioração no conteúdo de clorofila observado nos espectros de absorção.

$F_v$  fornece a diferença entre  $F_m$  e  $F_0$ ; ela demonstra a habilidade do PSII em realizar fotoquímica<sup>7</sup> (BAKER, 2008). A Fig. 4.8(c) mostra os perfis da fluorescência variável obtidos para as amostras fumigadas e as controle; como esperado, a redução mais pronunciada experimentada pelas espécimes sob tratamento durante o amadurecimento, reflete a atividade desse gás no equacionamento das fluorescências máxima e mínima. Enquanto  $F_m$  está associada com a emissão de fluorescência quando o *pool* de quinona está completamente reduzida pelos elétrons transferidos do centro de reação P680 do PSII,  $F_0$  é a emissão de fluorescência conectada à dissipação de energia pelo complexo antena no PSII, antes da energia do fóton ser transferida para o centro de reação (ROHÁCEK, 2002). Bem como as mudanças nos parâmetros de fluorescência durante o amadurecimento dos frutos,  $F_v$  revelou um comportamento muito semelhante àquele de  $F_m$ , sugerindo que a dissipação de energia pelos pigmentos da antena caracterizado por  $F_0$ , foi menos expressiva em  $F_v$  que a redução da quinona. Ademais, a Fig. 4.8(a) mostra que

<sup>7</sup>Ramo da química que estuda as interações de átomos e pequenas moléculas com a radiação eletromagnética. Alguns processos importantes relacionados com a fotoquímica são a fotossíntese, fotólise e fotografia. [Fonte: [www.goldbook.iupac.org/P04588.html](http://www.goldbook.iupac.org/P04588.html), acessado em 04.04.2012.]



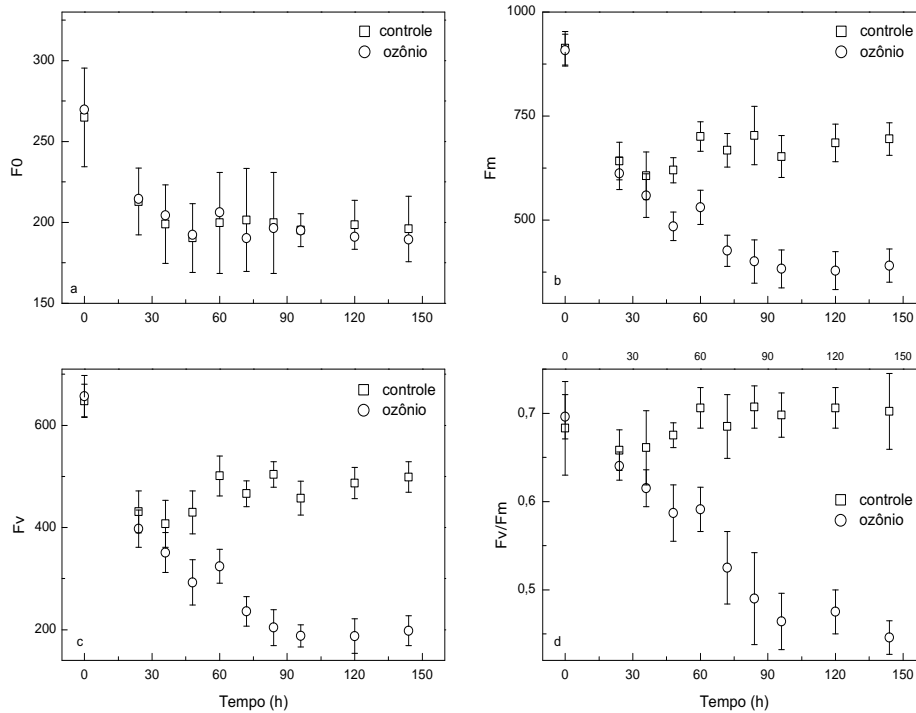


Figura 4.8: (a) Fluorescência inicial ( $F_0$ ); (b) fluorescência máxima ( $F_m$ ), (c) fluorescência variável ( $F_v$ ); and (d) eficiência quântica máxima do PSII ou eficiência fotoquímica  $\frac{F_v}{F_m}$  para os frutos tratados (círculos) e controle (quadrados).

durante as etapas de maturação o tratamento com ozônio não afetou a queda natural de  $F_0$ .

A máxima eficiência quântica para os dois conjuntos de amostras está representado na Fig. 4.8(d). O grupo controle não mostrou variação significativa no tempo, indicando que embora a deterioração dos pigmentos verdes (clorofilas *a* e *b*) exista como visto nos espectros FA (Figs. 4.3 e 4.5), não houve perda de atividade por parte dos pigmentos remanescentes em capturar energia luminosa e converter essa energia em ligações químicas. É provável que a quantidade desses pigmentos cloroplastídicos estava muito além daquela necessária para um desempenho quântico ótimo, que poderia ser considerada uma “aquisição de luxo” dos tecidos vegetais (OLIVEIRA; ALVES; VITORIA, 2009). Contudo, a máxima eficiência quântica no fruto submetido à atmosfera com ozônio mostrou uma acentuada queda, que sugere a ação desse gás na atividade das clorofilas ao longo do tempo. De acordo com Krupa e Manning (KRUPA; MANNING, 1988), o  $O_3$  é responsável por mudanças na permeabilidade da membrana celular causando lesões visíveis e invisíveis ao tecido vegetal. Outrossim, esse perfil também reflete a redução no fluxo de elétrons entre os fotossistemas I e II (CALATAYUD; BARRENO, 2004).

As Figs. 4.9(a)-(d) ilustram os índices colorimétricos ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ , and *hue angle*) das cascas

dos frutos medidos para o conjunto controle (círculos) e o conjunto tratado (quadrados). Os resultados mostraram valores maiores para os índices  $a^*$  (-1,49),  $b^*$  (61,11), e  $L^*$  (70,76) para as amostras tratadas uma vez comparadas ao conjunto controle ( $a^*=-11,98$ ;  $b^*=45,65$ ; e  $L=61,66$ ) após 144 h. Adicionalmente, o ângulo *hue* revelou uma queda mais aguda para as amostras fumigadas com ozônio. Todos os perfis mostrados na Fig. 4.9 refletem a típica coloração (do verde para o amarelo-alaranjado) esperada na casca de um fruto em amadurecimento. Os resultados mostraram que o processo de maturação foi acelerado em amostras do grupo sob ação do ozônio.

Nossos resultados indicaram uma acelerada degradação dos pigmentos (principalmente clorofilas) nos frutos tratados com  $O_3$ ; isso em adição à redução da camada de cera que protege o casco do fruto. Finalmente, os dados experimentais evidenciaram que a atividade do  $O_3$  antecipa a ocorrência dos picos de emissão do  $CO_2$  e do  $C_2H_4$  que aceleram as etapas de maturação dos frutos e encurtam seus tempos de vida adequados para consumo.

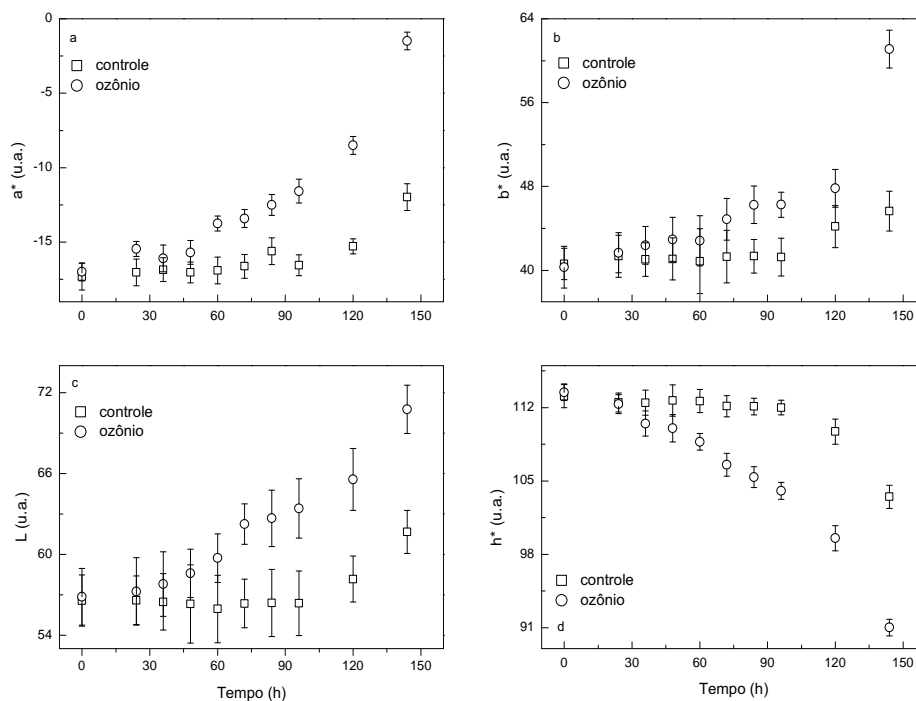


Figura 4.9: Espaço de cores CIELAB. (a)  $a^*$ ; (b)  $b^*$ ; (c)  $L^*$  e (d) ângulo *hue* para os frutos fumigados com ozônio (círculos) e para os frutos controle (quadrados).

## 4.5 Conclusão

O uso do método de separação de espectros na fase ( $MS\phi$ ) provou-se apropriado para a determinação dos efeitos da aplicação de ozônio nas mudanças físico-químicas que ocorreram na casca do mamão durante seu amadurecimento. Os resultados mostraram que a fumigação com ozônio promove uma antecipação (ao menos 24-48 h) no processo de maturação dos frutos. Esse fenômeno pode ser atribuído à deterioração precoce da clorofila e da camada de cera protetora. A técnica experimental apresentada aqui é razoavelmente sensível e adequada para uma análise quantitativa dos efeitos que esse gás tem sobre os estágios de maturação do fruto. Essas assertivas são suportadas pela fluorescência da clorofila *a* e pela detecção FA de  $CO_2$  e  $C_2H_4$  que evidenciaram, respectivamente, uma queda na eficiência quântica e uma antecipação do pico climatérico para os frutos do grupo submetido ao tratamento com ozônio. Embora a concentração de  $O_3$  adotada nesse trabalho tenha sido superior ao valor típico presente na troposfera, os resultados indicaram que uma pequena (24 h) exposição já produz efeitos danosos ao fruto. Esses efeitos podem ser provavelmente melhor caracterizados pelo produto do período de exposição e a concentração de  $O_3$ . No estudo discutido aqui, essa quantidade foi de 144 ppm/h. Tomando esse valor como limiar para uma exposição nociva ao ozônio e considerando o anúncio do Departamento de Meteorologia do Reino Unido (*United Kingdom Meteorological Office*) que o ozônio troposférico pode ao longo das próximas décadas alcançar níveis tão altos quanto 70 ppbv na estação de crescimento (COLLINS et al., 2000), torna-se óbvio que uma exposição de 3 meses em tais condições do ar poderia ser suficiente para afetar de maneira drástica o conteúdo de pigmentos nos frutos.

---

**Medidas sensíveis e seletivas de amônia em um novo ressonador fotoacústico  
multi-reflexão: modulação em amplitude e em comprimento de onda** <sup>8</sup>

---

**Resumo**

Um ressonador fotoacústico (FA) compacto, multi-reflexão integrado a um diodo laser de fibra óptica foi desenvolvido para medir concentrações de amônia ( $NH_3$ ) ambiente em níveis de traços. Medidas empregando ambas as técnicas FA de modulação em amplitude (AM) e comprimento de onda (WM) foram realizadas. No modo WM, detecções no primeiro ( $1f$ ) e segundo ( $2f$ ) harmônicos foram também investigadas. Os resultados mostraram que embora a sensibilidade medida tenha sido 1 parte-por-milhão em volume, a concentração de  $NH_3$  resultante do sinal-ruído equivalente foi encontrada como sendo 329 partes-por-bilhão em volume (ppbv) para o modo AM com  $\approx 70$  mW de potência do laser. Além disso, um menor sinal de fundo (*background*) foi obtido no WM- $1f$  porém devido à contribuição residual de AM, a sensibilidade foi comprometida. Por outro lado, desempenho superior na detecção no modo WM- $2f$  foi demonstrada, uma vez que flutuações no *background* foram efetivamente diminuídas. Assim, uma queda no nível do sinal de fundo de 23 e 250 vezes comparado ao mesmo sinal nos modos WM- $1f$  e AM foi alcançado, respectivamente. Isso produz um limite de detecção de 454 ppbv levando em consideração uma potência óptica de 44 mW e uma modulação de 10 mA. As medidas foram conduzidas utilizando uma constante de tempo (no *lockin*) de 1 s e as análises foram baseadas na razão sinal-ruído igual a unidade (RSR=1). Adicionalmente, uma fundamentação teórica foi desenvolvida como forma de elucidar o papel desempenhado pela AM em nossos dados experimentais de detecção em WM- $1f$  e WM- $2f$ . Por último, após algumas melhorias, a estrutura do ressonador pode vir a ser a base para um analisador de gás portátil.

**Palavras-chave:** ressonador fotoacústico, modulação em amplitude, modulação em comprimento de onda, sensibilidade, seletividade

---

<sup>8</sup>Trabalho desenvolvido no *Fraunhofer Institut für Bauphysik* como parte do projeto CAPES 299/08 de cooperação bilateral Brasil-Alemanha através do programa Probral.

## 5.1 Introdução

Diodos laser do tipo DFB (*distributed feedback*) (ZELLER et al., 2010) oferecem alguns benefícios quando se deseja realizar medidas fotoacústicas (FA) de traços de gases. Essas vantagens surgem de algumas características técnicas e espectroscópicas dessas fontes de radiação, por exemplo, largura de linha estreita, sintonizável ao longo de diversos números de onda, durável, operacional em temperatura ambiente entre outras (SCHILT; THÉVENAZ, 2006). Ademais, essas fontes de luz infravermelha são fáceis de manusear e, diferente dos lasers a gás de alta potência, não precisam de um modulador mecânico (*chopper*) para modular em amplitude a radiação. Nas estruturas DFB, a modulação em amplitude (AM) pode ser conseguida facilmente apenas ativando ou não a corrente de alimentação do laser, evitando o ruído gerado devido à instabilidade mecânica da pá giratória do *chopper* (WOLFF; HARDE, 2000; HORKÁ et al., 2005; LI et al., 2007).

Um dos principais inconvenientes enfrentados em experimentos FA está relacionado com a presença de sinais de fundo (STEWART et al., 2011), que muitas vezes limitam a sensibilidade do sistema FA de detecção. Eles aparecem por causa do calor periódico gerado nas janelas e paredes da célula fotoacústica. Para superar tal dificuldade, pesquisadores têm feito uso da bem estabelecida espectroscopia fotoacústica através da modulação em comprimento de onda (EFA-WM) também conhecida como uma técnica espectral na qual o sinal de fundo é próximo a zero (“*zero-baseline*”) (SCHILT; THÉVENAZ, 2006; LI et al., 2007; MIKLÓS et al., 1994; PENG et al., 2009). O método WM consiste em adicionar corrente de pequenas amplitudes senoidais à corrente contínua (CC) de alimentação do laser, de forma que isso possa reduzir os efeitos desse ruído de fundo assim, melhorando a seletividade e a sensibilidade de detecção.

Outra maneira de alcançar alta performance é a combinação da espectroscopia fotoacústica com ressonadores multi-passagem (HORNBERGER et al., 1995; HAO et al., 2000; REY et al., 2005; MIKLÓS; PEI; KUNG, 2006). No presente capítulo, um espectrômetro FA multi-reflexão, simples, portátil, seletivo e sensível combinado a um diodo laser que permite ser modulado tanto em amplitude como em comprimento de onda tem sido desenvolvido para sensoriamento remoto de amônia em níveis de traços.

## 5.2 Aparato experimental

O arranjo experimental projetado para as medidas de amônia em pressão ambiente consiste, basicamente, de uma fonte de luz sintonizável que emite em torno de  $1,53 \mu\text{m}$  e uma célula

fotoacústica diferencial multi-reflexão. Cabe mencionar que o projeto e construção dessa célula foram executados pelo pesquisador András Miklós e pelo engenheiro Zlatko Dubovski. O ressonador, mostrado na Fig. 5.1, é um tubo que contém uma entrada de gás, uma saída de gás, quatro *buffers*<sup>9</sup> e dois espelhos revestidos de ouro ao longo do eixo óptico.

Ao passar por uma janela de fluoreto de cálcio ( $Ca_2F$ ), o feixe da radiação sofre múltiplas reflexões na superfície dos espelhos até sair através da outra janela de  $Ca_2F$  alojada diametralmente oposta à primeira. O detector é também equipado com filtros acústicos (*band-rejecting*) para supressão de ruídos adicionais em torno da ressonância selecionada (MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001). Igualmente, ele possui dois microfones de eletreto (mic) situados no centro do ressonador, ou seja, na posição onde ocorre a máxima amplitude da onda acústica estacionária.

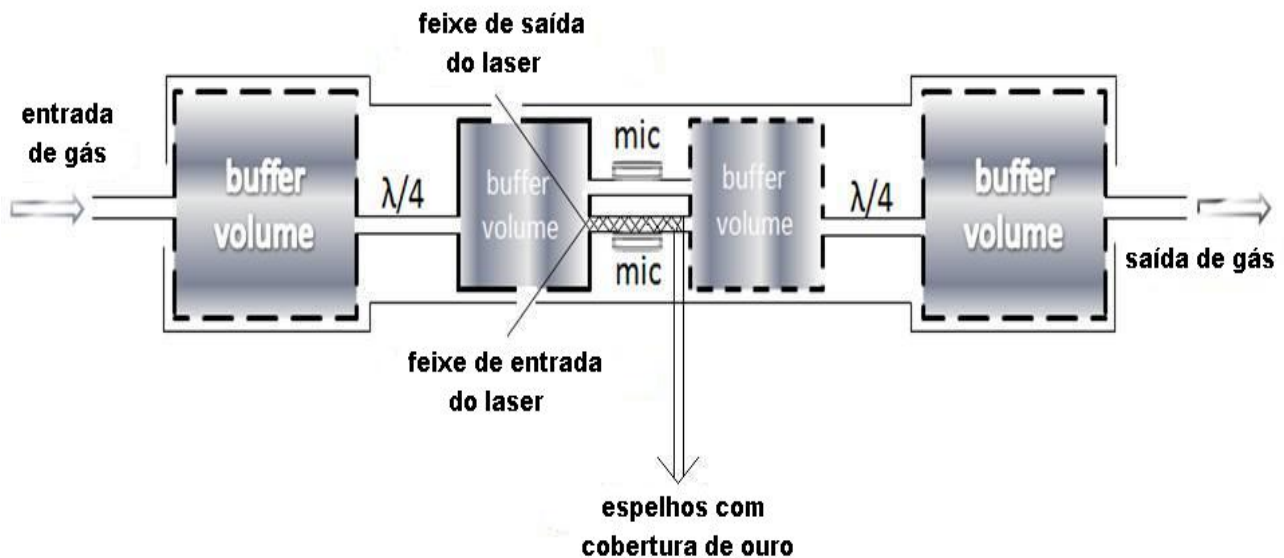


Figura 5.1: Detector fotoacústico diferencial multi-reflexão com entrada de gás, saída de gás, tubos ressonadores, espelhos revestidos de ouro, *buffers* e filtros acústicos  $\lambda/4$ . Dois tubos acústicos são posicionados entre os filtros acústicos e dois microfones similares são alocados no centro de cada tubo.

A estrutura do diodo laser DFB é composta por camadas de materiais semicondutores sobrepostos InGaAsP/InP de maneira tal que a emissão ocorra em apenas uma única frequência (EM-4Inc., E0038143, Laser Components GmbH, Alemanha), e permita operação próxima a temperatura ambiente. Ele é acoplado a uma das extremidades de uma fibra óptica e na outra extremidade da fibra encontra-se um colimador de forma que o eixo óptico pode ser facilmente alinhado ao eixo da cavidade da célula FA. O laser é montado sobre um refrigerador termo-elétrico (RTE) de 14 pinos em uma base tipo- borboleta. O RTE, por sua vez, é diretamente conectado a uma fonte comercial (*driver*) do diodo laser (Melles Griot, 06DLD103) através

<sup>9</sup>Ordinariamente, são entidades intermediárias entre duas ou mais entidades que produzem elementos.

de uma porta GPIB. O *driver* torna possível o controle de temperatura e corrente do diodo. Além disso, o sinal resultante gerado dentro do ressonador FA é dirigido a um pré-amplificador (PA-LAB-2MC) e em seguida a um amplificador *lockin* digital (Stanford Research and Systems, modelo SR850).

### 5.3 Resultados e discussão

Modulação em amplitude é intrinsecamente usada em experimentos fotoacústicos, seja por mecanismos externos tais como moduladores mecânicos (MIKLÓŠ et al., 1994; MOTA et al., 2009), ou por modulação direta da corrente do laser (ZHU; CASSIDY, 1997; ANGELMAHR; MIKLÓŠ; HESS, 2008), ligando-o e desligando-o. Um entendimento global da base teórica, abordagens de geração e detecção FA têm sido dadas por diversos autores (MIKLÓŠ; HESS; BOZÓKI, 2001; VARGAS; MIRANDA, 1988). Para verificar a funcionalidade e aplicabilidade do ressonador, modulação em amplitude (AM) e modulação em comprimento de onda (WM) combinada com detecção em primeiro ( $1f$ ) e segundo ( $2f$ ) harmônicos foram investigadas. Primeiramente, o diodo laser foi modulado em amplitude em torno de 3,9 kHz com o objetivo de excitar o primeiro modo longitudinal de ressonância da célula FA. A corrente de injeção do laser foi ajustada em 350 mA produzindo uma potência de  $\approx 70$  mW.

Espectros de amônia ( $NH_3$ ) foram medidos mediante varredura de temperatura no diodo laser entre 20 e 40 °C, correspondendo ao intervalo de número de onda 6530,58-6522,75  $cm^{-1}$ . Os dados experimentais foram armazenados em um programa de computador desenvolvido por dois pesquisadores (Milton Baptista Filho e Israel Esquef) interfaceado com o *lockin*. A Fig. 5.2 mostra, por exemplo, o espectro característico (círculos abertos) de uma mistura de  $NH_3$  50 partes por-milhão em volume (ppmv) em nitrogênio puro bem como o melhor ajuste (linha sólida) considerando duas formas de linha Lorentzianas (linhas pontilhadas). A partir da Fig. 5.2 pode-se ver que o número de onda do pico de absorção mais agudo é em 6528,83  $cm^{-1}$  e sua amplitude FA correspondente é ( $3,11 \times 10^{-5}V$ ). Outrossim, um pequeno ombro é revelado próximo a 6529,18  $cm^{-1}$ ; uma característica já mostrada por outros pesquisadores na literatura (KOSTEREV; TITTEL, 2004; BESSON et al., 2006). Ainda é possível considerar que, muito provavelmente por causa das múltiplas reflexões impostas à radiação dentro do ressonador, o sinal de fundo é um tanto quanto elevado ( $2,00 \times 10^{-5}V$ ) porém bastante estável; essa estabilidade pode ser confirmada pelo desvio padrão obtido ( $SD = \pm 7,23 \times 10^{-8}V$ ), cujo valor é significativamente pequeno. Então, para estimar a sensibilidade do sistema, ambos *background* e desvio padrão foram avaliados entre  $\approx 6527$  e 6523  $cm^{-1}$  (200 pontos medidos).

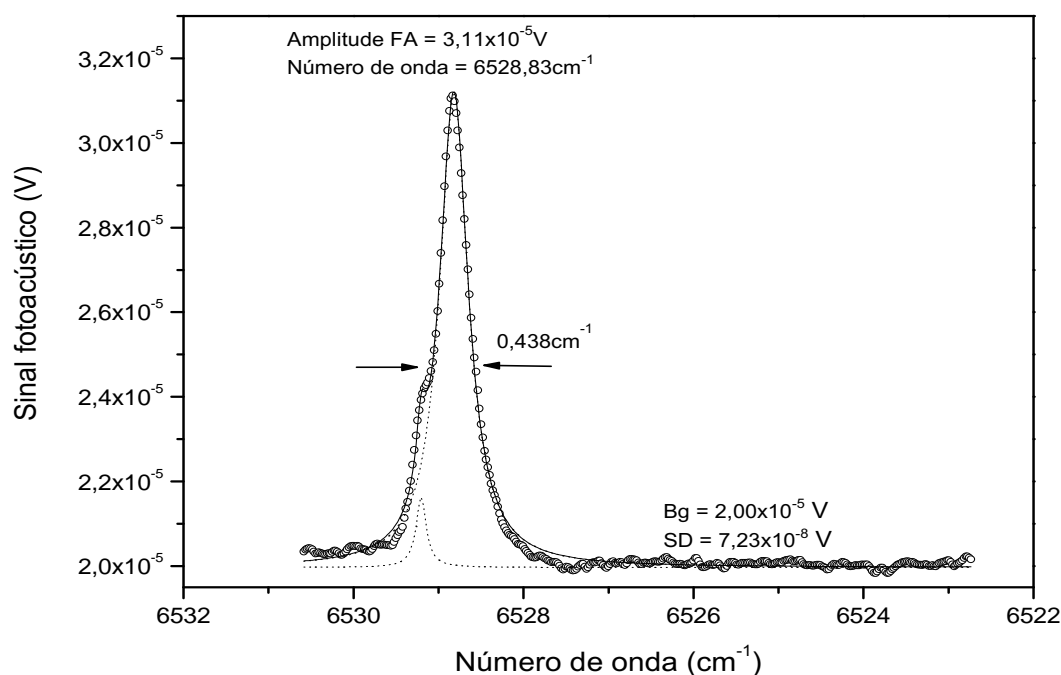


Figura 5.2: Espectro da amônia 50 ppmv (círculos). A linha sólida é o melhor ajuste usando duas linhas Lorentzianas (linhas pontilhadas).

De acordo com esses dados, o limite inferior de detecção atingido foi de  $\approx 329$  ppbv para uma razão sinal ruído igual a unidade ( $RSR=1$ ). Além disso, uma largura a meia altura (FWHM) de  $0,438 \text{ cm}^{-1}$  foi determinada através do ajuste da curva.

Com o propósito de melhorar a resolução espectral, medidas FA de WM combinadas com as técnicas de detecção em primeiro e segundo harmônicos foram realizadas. Para fazer isso, o *driver* do laser foi ajustado para o modo de operação externo analógico, sendo 220 mA a corrente de saída. Somado a esse valor de corrente contínua, cinco níveis diferentes de WM (corrente alternada) foram aplicados, isso é, 3, 6, 10, 13 e 16 mA. Assim, a detecção  $1f$  foi trabalhada e os resultados estão dispostos na Fig. 5.3. Vale a pena mencionar que esse esquema de modulação produz um sinal FA que é proporcional à primeira derivada da absorção característica; sendo assim, a principal desvantagem dessa técnica é a presença de ruídos gerados na janela e na parede da célula que contribuem para o sinal FA (BRAND et al., 1995). Tais ruídos surgem de uma quantidade residual da modulação em amplitude (RAM) (STEWART et al., 2011; DUFFIN et al., 2007) associada à modulação em comprimento de onda quando a corrente do laser é modulada. Mesmo que o sinal de fundo tenha sido reduzido em ao menos uma ordem de grandeza ( $1,87 \times 10^{-6} \text{ V}$ ) com respeito à AM, a RAM é claramente observada em nossos dados



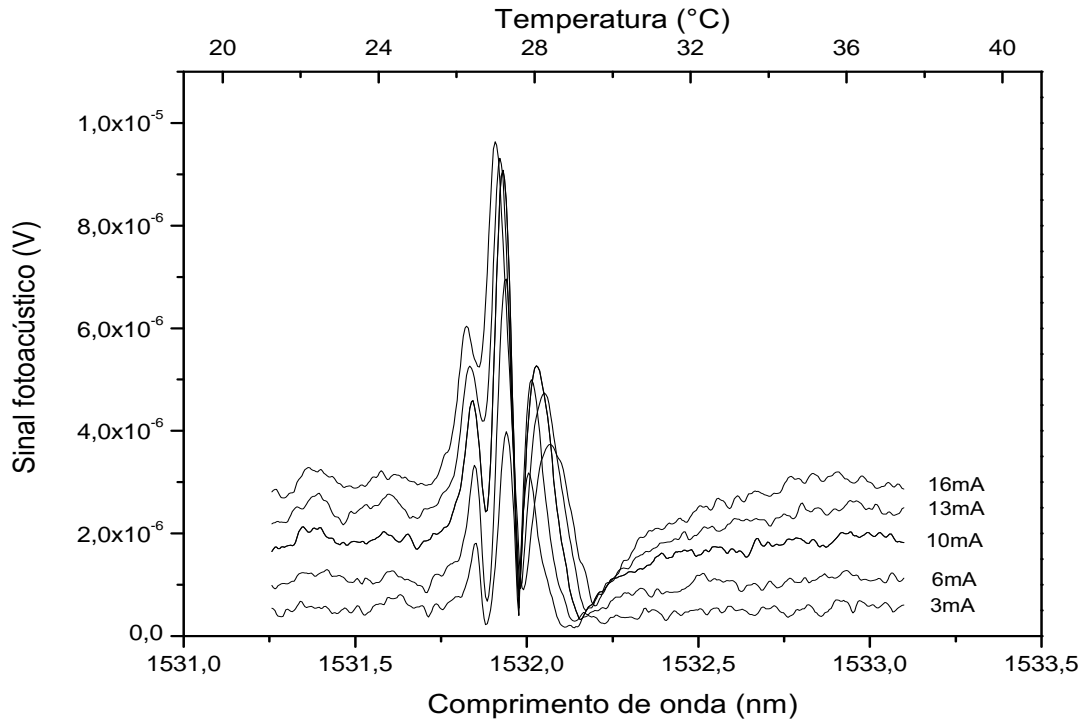


Figura 5.3: Espectros FA de modulação em comprimento de onda combinada à detecção em primeiro harmônico (WM-1f) para diferentes níveis de modulação. Os eixos superior e inferior são a temperatura e o comprimento de onda, respectivamente.

apresentados na Fig. 5.3. Essa asserção pode ser sustentada uma vez que a sensibilidade é prejudicada pela variação nos valores de *background* em função dos níveis de modulação. Assim, para o nível de modulação de 10 mA, o pico de absorção,  $9,08 \times 10^{-6} V$ , que ocorreu em  $\approx 27,27 \text{ }^\circ\text{C}$ , fornece um limite inferior de detecção de 704 ppbv devido ao desvio padrão relativamente elevado ( $1,02 \times 10^{-7} V$ ).

Um outro procedimento para verificar a existência de RAM é comparar a primeira derivada calculada a partir do espectro AM medido com aqueles espectros obtidos no modo WM-1f. Esses resultados estão mostrados nas Figs. 5.4(a) e (b). Na Fig. 5.4(a) os círculos abertos são os dados medidos para um nível de modulação de 3 mA e a linha sólida é a primeira derivada calculada do espectro em AM (Fig. ??). Pode-se notar um ajuste bastante razoável entre as curvas, embora seja possível observar uma lacuna entre suas linhas de base, o que já indica uma pequena contribuição da RAM. Esse efeito da RAM torna-se mais evidente à medida que o nível de modulação é aumentado. Essa característica é claramente vista na Fig. 5.4(b), onde os diamantes abertos são o espectro FA medido para 6 mA, enquanto a linha sólida representa os dados calculados a partir da AM. Aqui, a correspondência entre os espectros começa a revelar

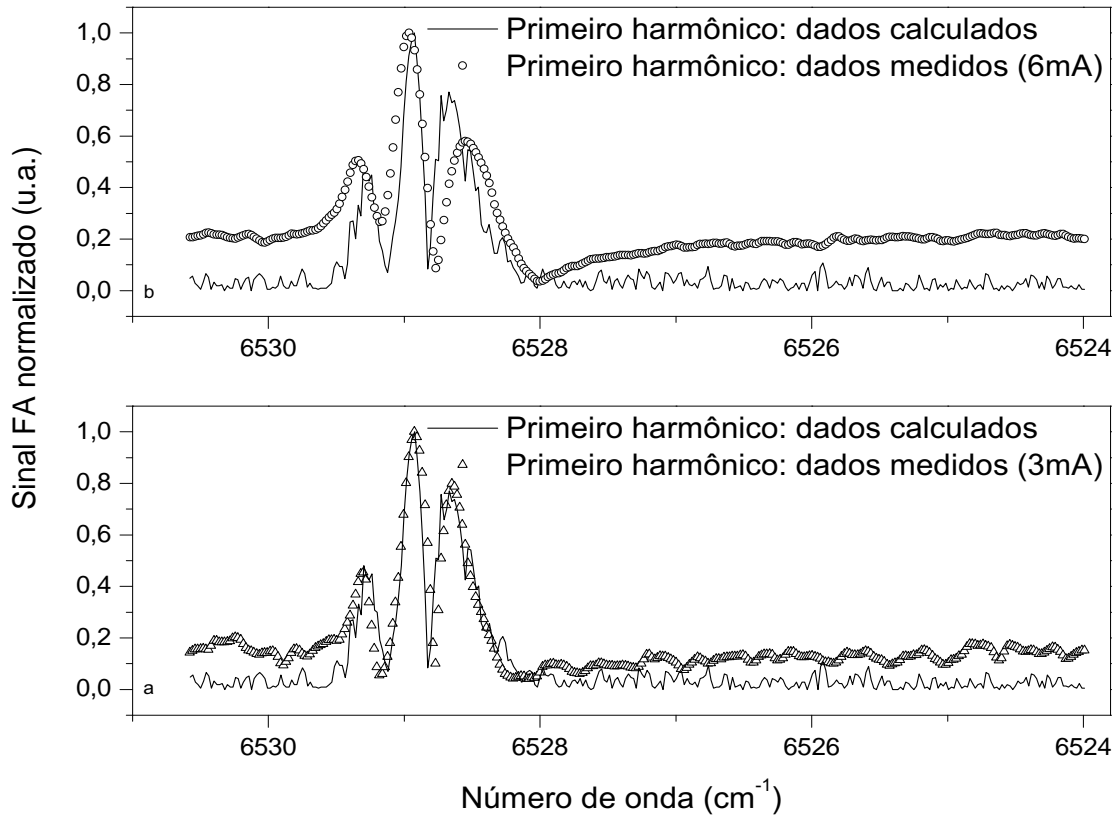


Figura 5.4: Sinal FA normalizado em função do número de onda. (a) os símbolos abertos são os dados medidos para um nível de modulação de 3 mA e a linha sólida é a primeira derivada calculada a partir do espectro AM; (b) os símbolos abertos são o espectro FA medido para 6 mA de modulação, enquanto que a linha sólida representa os dados calculados da AM.

um maior descasamento, evidenciando linhas de base mais separadas, sugerindo que o efeito da RAM na detecção em  $WM-1f$  é um tanto quanto dependente do nível de modulação. Em suma, de acordo com nossos resultados mostrados nas Figs. 5.3 e 5.4, é cabível sugerirmos ainda que a presença de uma intensidade de modulação associada pode ser responsável por contribuir para o perfil dos sinais de fundo (KLUCZYNSKI et al., 2001).

Modulando o comprimento de onda do laser a uma frequência  $\nu_0$  sobre o centro da transição de absorção, a resposta acústica devido à absorção nas janelas e paredes do detector FA acontece nessa mesma frequência  $\nu_0$  (LI et al., 2007; MIKLÓŠ et al., 1994; PENG et al., 2009). Todavia, esses ruídos de interferência são efetivamente reduzidos quando determinamos as derivadas do sinal via demodulação em segundo harmônico ( $2f$ ); assim, melhorando a sensibilidade (WEBBER; PUSHKARSKY; PATEL, 2003; WEBBER et al., 2005). Por esse motivo, medidas de detecção em  $2f$  foram conduzidas. Para cumprir esse propósito, a frequência senoidal de entrada foi ajustada

para um valor equivalente à metade (em torno de 1,9 kHz) da frequência de ressonância anteriormente trabalhada, porque ela corresponde à frequência de ressonância do segundo harmônico da célula FA. Seguindo a mesma análise feita na Fig. 5.2 para a detecção em AM, a Fig. 5.5 mostra a curva medida (círculos abertos) usando a técnica de demodulação em  $2f$ , onde a linha sólida é o melhor ajuste considerando quatro formas de linha Lorentziana (linhas pontilhadas).

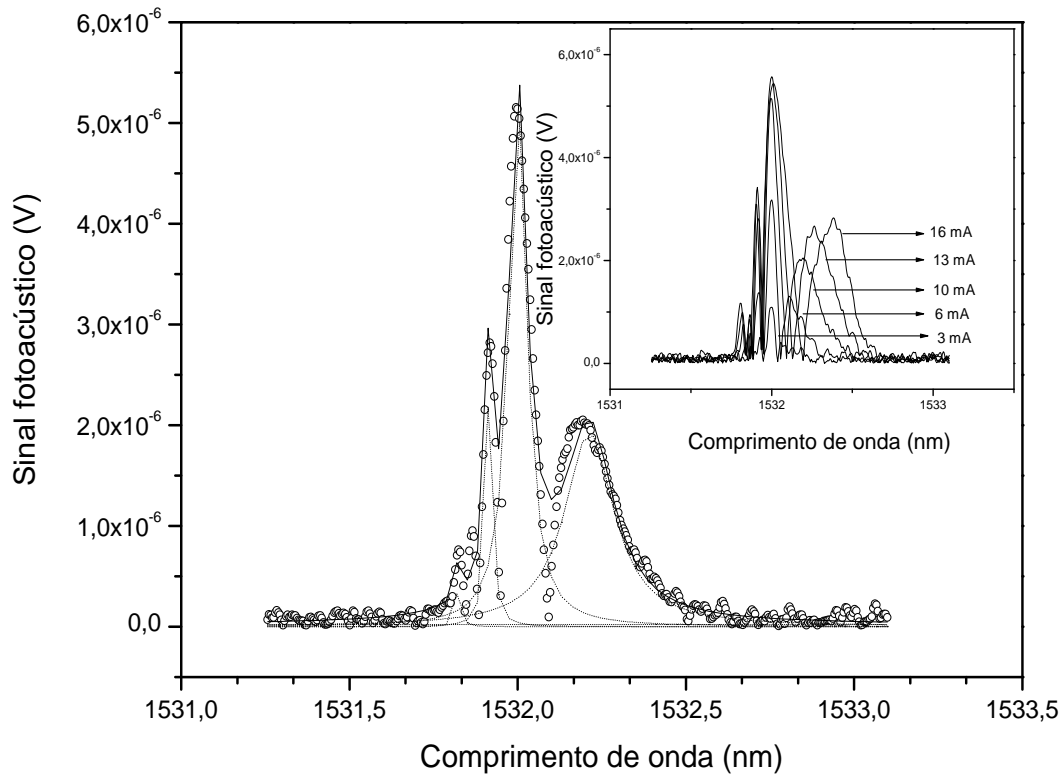


Figura 5.5: Espectro em WM- $2f$  de amônia 50 ppmv (círculos) para um nível de modulação de 10 mA. A linha sólida é o melhor ajuste convoluído com Lorentzianas (linhas pontilhadas). O gráfico na parte superior mostra espectros FA para diferentes níveis de modulação, indicando linhas de base significativamente melhores.

Melhorias na sensibilidade puderam ser alcançadas com relação aos modos WM- $1f$  e AM. Melhorias as quais podem ser percebidas consistentes com nossos resultados como ilustrados na Fig. 5.5, onde conseguimos obter um melhor sinal de fundo ( $7,99 \times 10^{-8} V$ ) que é, por sua vez, ao menos 23 vezes menor que o adquirido no modo  $1f$  e 250 vezes menor com respeito ao modo AM.

A comparação das amplitudes do sinal tem mostrado que os picos obtidos com o modo WM- $2f$  (tomados os três melhores) estão em média cinco a seis vezes menos intensos que aqueles do modo AM. Mesmo assim, a razão sinal-ruído para AM ( $\approx 150$ ) foi apenas um pouco melhor que aquela para a detecção em WM- $2f$  ( $\approx 110$ ). Tais avaliações levam em consideração a

grande diferença na potência óptica usada em ambos os modos, i.e., 70 mW contra 44 mW, respectivamente. Ademais, diferente do comportamento notado no modo WM-1*f* (Fig.5.3), o gráfico em baixo relevo na Fig. 5.5 revela que os espectros FA medidos em WM-2*f* apresentam linhas de base significativamente melhores, o que caracteriza essa técnica como um método livre de *offset* (SCHILT; THÉVENAZ, 2006). Como resultado, a quase ausência de sinal de fundo nos espectros fotoacústicos no modo WM-2*f* é muito importante uma vez que oscilações no sinal de fundo contribuem para grande parte do erro em medidas de concentração (MIKLÓŠ et al., 1994). Assim, com um máximo de absorção de  $5,15 \times 10^{-6} V$  em torno de 27,97 °C além de um desvio padrão de  $\approx \pm 4,60 \times 10^{-8} V$ , um limite de detecção de  $\approx 454$  ppbv foi alcançado para um nível de modulação de 10 mA. Um outro ponto interessante a ser mencionado aqui é o alargamento claramente percebido em nossos resultados experimentais à medida que a modulação é aumentada. Nós acreditamos, no entanto, que esse comportamento é causado por ambas RAM e WM-1*f*. Então, como forma de fornecer um suporte adequado para termos feito essa afirmação, apresentamos na sequência, um desenvolvimento teórico evidenciando que o sinal FA resultante para os modos de detecção WM-1*f* e WM-2*f* pode ser descrito como se nós não pudessemos negligenciar a contribuição proveniente do modo AM.

## 5.4 Teoria

A geração do sinal fotoacústico pode ser determinada a partir das equações acopladas de difusão de calor, usando a lei de conservação de massa e o som como um processo termodinâmico adiabático (ALMOND; PATEL, 1996). Pautados nas leis da termodinâmica, pressão ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ) são parâmetros físicos correlatos de maneira que, se a difusão de calor é o processo a ser descrito,  $T$  é a melhor escolha enquanto que para processos acústicos (como em nosso caso),  $P$  é a escolha mais apropriada. Por isso, a pressão acústica  $P$  dentro de uma célula FA pode ser inferida através da seguinte equação (MIKLÓŠ; HESS; BOZÓKI, 2001):

$$\nabla^2 P - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - \left[ \frac{\gamma - 1}{c_0^2} \right] \frac{\partial H_0}{\partial t}. \quad (5.1)$$

Aqui,  $c_0$  é a velocidade do som na amostra gasosa;  $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$  é a razão dos calores específicos a pressão e volume constantes,  $H_0$  é o poder calorífico produzido pela absorção de radiação por unidade de volume e  $t$  é a variável tempo. Considerando um feixe de luz paralelo com intensidade  $\psi_0$ , a energia térmica depositada pode ser escrita como  $H_0 = \alpha_0 \psi_0$ , onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção. Assim, a equação diferencial que rege a pressão acústica pode ser

deduzida do seguinte modo:

$$c_0^2 \nabla^2 P - \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -[\gamma - 1] \frac{\partial H_0}{\partial t} = -[\gamma - 1] \frac{\partial(\alpha_0 \psi_0)}{\partial t}. \quad (5.2)$$

Já sabendo que em experimentos FA modulação em amplitude é conseguida simplesmente ligando e desligando a corrente de injeção do laser, é um tanto quanto intuitivo pensar que esse modo de modulação pode ser convenientemente interpretado por uma onda quadrada. Assim sendo e tendo em conta o fato de que a corrente ( $I$ ) e a potência irradiada pelo laser ( $W$ ) são funções periódicas, podemos escrevê-las como uma expansão em série de Fourier (FOLLAND, 1992):

$$I = \frac{I_0}{2} + \frac{2I_0 \text{sen} \omega t}{\pi} + \frac{2I_0 \text{sen} 3\omega t}{3\pi} + \frac{2I_0 \text{sen} 5\omega t}{5\pi} + \dots \quad (5.3)$$

e

$$W = W_{CC} + \frac{4W_{CC} \text{sen} \omega t}{\pi} + \frac{4W_{CC} \text{sen} 3\omega t}{3\pi} + \frac{4W_{CC} \text{sen} 5\omega t}{5\pi} + \dots, \quad (5.4)$$

onde o primeiro termo oscilante na Eq.(5.4) refere-se à componente CA da potência de radiação. Logo, ela é dada por:

$$W_{CA} = \frac{4W_{CC} \text{sen} \omega t}{\pi}, \quad (5.5)$$

cuja derivada temporal dá origem à:

$$\frac{\partial W_{CA}}{\partial t} = \frac{4W_{CC} \omega \text{cos} \omega t}{\pi}. \quad (5.6)$$

Finalmente, a partir da equação acima podemos obter uma expressão que é proporcional à componente AM do  $S_{FA}$ :

$$S_{FA,AM} \propto \frac{4\omega W_{CC} \alpha_0}{\pi}. \quad (5.7)$$

Daqui por diante, fazendo uma analogia com um trabalho prévio que lidou com modulação em comprimento de onda porém através da espectrometria de absorção (WM-AS) (KLUCZYNSKI et al., 2001), somos capazes de derivar equações equivalentes e mostrar a contribuição da modulação em amplitude nas medidas de modulação em comprimento de onda com detecções em primeiro e segundo harmônicos. Para tal, vamos assumir que a potência de radiação  $W$  de uma onda eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$  passando através de uma célula FA de comprimento  $L$  preenchida com um gás absorvedor obedeça a lei de Lambert-Beer:

$$W(\lambda) = W_0(\lambda) \exp[-\alpha_0(\lambda)L], \quad (5.8)$$

com  $W_0$  sendo a potência da radiação incidente no ressonador FA. Ambos  $\alpha_0$  e  $W$  são dependentes de  $\lambda$  que é, por sua vez, dependente de  $T$  e da corrente ( $I$ ), i.e.,  $\lambda(T, I)$ .

Quando diodos laser são modulados através de suas correntes de injeção ( $I$ ), não são modulados apenas seus comprimentos de onda  $\lambda(T, I)$ , mas também suas potências  $W$  (KLUCZYNSKI et al., 2001; SCHILT; THÉVENAZ; ROBERT, 2003). Isso implica que o sinal FA resultante irá depender do produto de duas funções periódicas: o coeficiente de absorção de luz  $\alpha_0$  do espécime sob estudo e a potência da luz que incide no ressonador FA  $W$ . A dependência do comprimento de onda e da potência da luz do diodo laser em função da corrente de injeção pode ser descrita por uma expansão em série de Taylor; o que nos conduz às seguintes expressões:

$$\lambda(T, I) = \lambda_0(T) + \eta(I - I_0) + \epsilon(I - I_0)^2 + \dots, \quad (5.9)$$

$$\text{onde } \eta = \left. \frac{\partial \lambda}{\partial I} \right|_{I_0} \text{ e } \epsilon = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \lambda}{\partial I^2} \right|_{I_0};$$

$$W(T, I) = W_0(T) + \rho(I - I_0) + \sigma(I - I_0)^2 + \dots \quad (5.10)$$

$$\text{onde } \rho = \left. \frac{\partial W}{\partial I} \right|_{I_0} \text{ e } \sigma = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 W}{\partial I^2} \right|_{I_0}.$$

A dependência do comprimento de onda do coeficiente de absorção  $\alpha_0(\lambda)$  em torno de um comprimento de onda central  $\lambda_0$  pode também ser encontrada a partir de uma expansão em série de Taylor:

$$\alpha_0(\lambda) = \alpha_0(\lambda_0) + \left. \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0)^2 + \dots \quad (5.11)$$

Substituindo a Eq.(5.9) na Eq.(5.11) obtemos:

$$\alpha_0(\lambda) = \alpha_0(\lambda_0) + \eta(I - I_0) \left. \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_0} + \left[ \epsilon \left. \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_0} + \frac{\eta^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda_0} \right] (I - I_0)^2 + \dots \quad (5.12)$$

Igualmente, tendo em conta que a corrente é senoidalmente modulada, e.g.,  $I = I_{CC} + I_{CA} \sin(\omega t)$ , onde  $I_{CC} = I_0$  e  $\omega$  representa a frequência angular de modulação; em seguida fazendo as substituições apropriadas nas Eqs.(5.10) e (5.12) e negligenciando termos de ordem superior da expansão de Taylor, chegamos a:

$$W = W_0 + \rho(I_{CA} \text{sen}(\omega t)) + \sigma(I_{CA} \text{sen}(\omega t))^2 \quad (5.13)$$

e

$$\alpha_0 = \alpha_i + \eta \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} (I_{CA} \text{sen}(\omega t)) + \left[ \epsilon \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} + \frac{\eta^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda_0} \right] (I_{CA} \text{sen}(\omega t))^2. \quad (5.14)$$

Estando interessados em descrever a contribuição de AM nas detecções em WM-1f e WM-2f, devemos portanto encontrar a expressão que é proporcional ao sinal FA gerado no ressonador; essa expressão é dada pelo produto de  $\alpha_0$  e  $W$  (MIKLÓŠ et al., 1994). Assim, após resolver um conjunto de equações, o sinal fotoacústico  $S_{FA}$  pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \alpha_0 W = & \alpha_i W_0 + \left[ \alpha_i \rho + \eta W_0 \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} \right] (I_{CA} \text{sen}(\omega t)) + \\ & \left[ \alpha_0 \sigma + W_0 \epsilon \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} + \frac{W_0 \eta^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda_0} + \eta \rho \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} \right] (I_{CA} \text{sen}(\omega t))^2. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Vamos nos ater agora no que foi assumido acima quanto à periodicidade das funções  $\alpha_0$  e  $W$ . Isso significa que elas são vistas também como entidades dependentes do tempo desde que para produzir sinais harmônicos usando DL, uma modulação senoidal na corrente do diodo é necessária. Portanto, realizando alguns cálculos simples e fazendo uso de algumas identidades trigonométricas, é possível obter a expressão apresentada abaixo para o sinal fotoacústico  $S_{FA}$ :

$$\begin{aligned} S_{FA} \propto & \left[ \alpha_i \rho + \eta W_0 \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} \right] (I_{CA} \omega \cos(\omega t)) + \\ & \left[ \alpha_i \sigma + W_0 \epsilon \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} + \frac{W_0 \eta^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda_0} + \eta \rho \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} \right] (I_{CA}^2 \omega \text{sen}(2\omega t)). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Enfim, podemos dividir as contribuições responsáveis pela geração do  $S_{FA}$  em primeiro (1f) e segundo (2f) harmônicos como apresentado na sequência, respectivamente:

$$S_{FA,1f} \propto \left[ \alpha_i \rho + W_0 \eta \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} \right] \omega I_{CA} \cos(\omega t) \quad (5.17)$$

e

$$S_{FA,2f} \propto \left[ \alpha_i \sigma + [W_0 \epsilon + \eta \rho] \frac{\partial \alpha_0}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} + \frac{W_0 \eta^2}{2} \frac{\partial^2 \alpha_0}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda_0} \right] \omega I_{CA}^2 \text{sen}(2\omega t). \quad (5.18)$$

O primeiro termo na Eq.(5.17) é devido à variação no modo AM, que é muitas vezes referido à uma potência de modulação associada ou modulação em amplitude residual (RAM) (DUFFIN et al., 2007; STEWART et al., 2011), e o segundo termo representa o costumeiro sinal da primeira derivada do modo WM. Com isso, mesmo para pequenos níveis de modulação, o sinal 1f não é somente uma primeira derivada da linha de absorção mas é alterado pela presença da RAM.

Podemos ainda notar da Eq.(5.18) que o primeiro termo corresponde ao modo AM, o segundo é proporcional à primeira derivada, enquanto o último é o típico termo de segunda derivada surgindo do modo WM do laser. Como resultado, mesmo trabalhando com pequenos níveis de modulação, o sinal  $2f$  não é exclusivamente uma segunda derivada da linha de absorção; ele é mudado pelas contribuições provenientes da RAM e do  $1f$ , no entanto.

## 5.5 Medidas de calibração

O sistema de gás era composto por dois gases certificados adquiridos junto ao grupo Linde, Alemanha. Um cilindro contendo uma mistura de 50 ppmv de amônia ( $NH_3$ ) em nitrogênio ( $N_2$ ) e um outro cilindro preenchido com nitrogênio puro foram utilizados. Para as medidas de calibração da  $NH_3$  a amostra foi diluída entre 1,0 e 30,0 ppmv em  $N_2$ . Para a realização dessa tarefa, dois controladores de fluxo de massa (Tylan FC260) de 500 e 300 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) foram usados para monitorar o  $N_2$  e a  $NH_3$ , respectivamente. O gás de diluição,  $N_2$ , era dinamicamente liberado para dentro da célula FA de maneira que as curvas de calibração fossem produzidas como pode ser visto na Fig.5.6.

Para efeitos de comparação, essas medidas foram conduzidas de três maneiras, a saber, modulação em amplitude (AM), modulação em comprimento de onda fazendo uso da detecção em primeiro harmônico (WM-FHD) e modulação em comprimento de onda realizando a detecção em segundo harmônico (WM-SHD). As Figs. 5.6(a) AM, (b) WM-FHD e (c) WM-SHD mostram os dados experimentais do sinal fotoacústico resultante (quadrados), as componentes X (círculos) e Y (triângulos) bem como os ajustes lineares correspondentes (linhas sólidas). As barras verticais também ilustradas são os desvios padrões. Pela figura, pode-se notar uma dependência razoavelmente linear da magnitude FA e das componentes X e Y em função da concentração de  $NH_3$ . Por meio dessas medidas de calibração, o menor valor medido foi de 1 ppmv para uma razão sinal ruído igual a unidade ( $RSR = 1$ ).

Embora os resultados sejam bastante semelhantes após uma visão geral, algumas nuances podem ser assinaladas. Percebemos que a melhor linearidade nas curvas de diluição foram obtidas para as medidas em AM, que mostraram um coeficiente de regressão linear de  $R_{AM} = 0,998$ . WM-FHD e WM-SHD, entretanto, revelaram coeficientes lineares equivalentes porém ligeiramente menores ( $R_{1f,2f} = 0,993$ ). Isso pode ser provavelmente devido à maior corrente de injeção que alimentou o laser, 350 mA, levando a uma potência óptica de  $\approx 70$  mW; por outro lado, 220 mA foi a corrente usada para as medidas de WM, o que confere uma potência de  $\approx 44$  mW ao laser. Tal argumento baseia-se no fato de que as técnicas FA são dependentes da



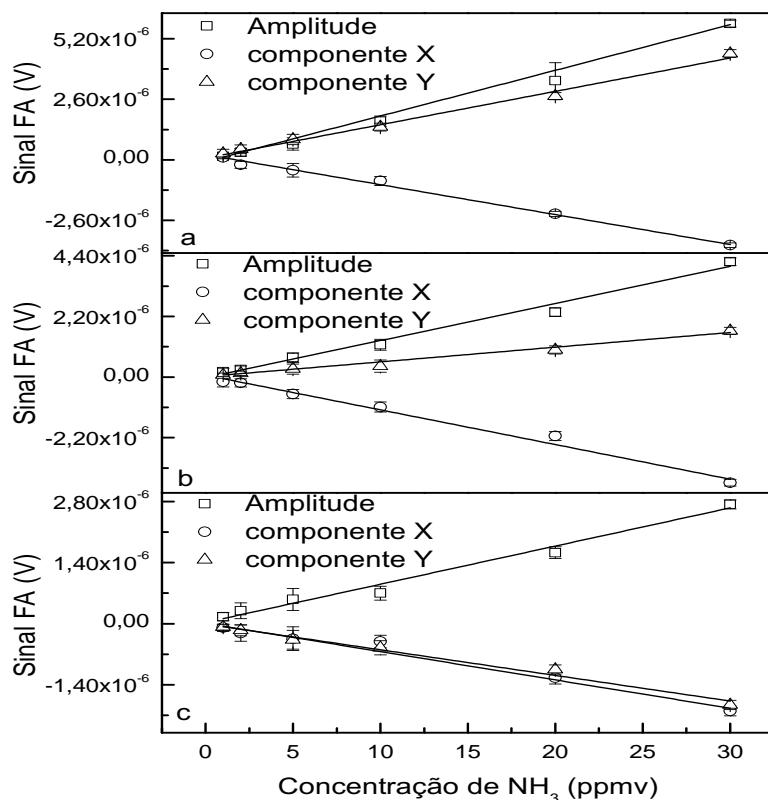


Figura 5.6: Curvas de calibração: (a) AM, (b) WM-FHD e (c) WM-SHD. Os símbolos abertos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes lineares para as amplitudes (quadrados), e as componentes X (círculos) e Y (triângulos). A menor sensibilidade medida foi de 1 ppmv correspondendo a uma razão sinal ruído igual a unidade.

potência, uma vez que suas magnitudes são diretamente proporcionais à intensidade da fonte de radiação incidente (LI et al., 2007). Um outro ponto a ser analisado foi o comportamento dos desvios padrões; para todas as curvas de diluição, eles mostraram maiores valores à medida que a concentração de  $NH_3$  era diminuída. Esse fato pode ser atribuído à incerteza intrínseca dos controladores de fluxo de massa, visto que uma redução na concentração da espécie química sob investigação no tubo ressonador implica em um sinal FA mais susceptível a flutuações. Nós, portanto, esperamos atingir limites de detecção mais baixos com esse novo ressonador FA diferencial multi-reflexão por meio da técnica WM-SHD, por exemplo, aumentando a potência do laser.

## 5.6 Observações finais

Um ressonador fotoacústico diferencial, multi-reflexão, sensível e seletivo integrado a um laser DFB para medir concentrações de amônia em níveis de traços foi apresentado. Diferentes

técnicas de modulação, i.e., em amplitude e em comprimento de onda foram empregadas e mostraram funcionalidade. No modo AM, a sensibilidade estimada foi encontrada como sendo 329 partes por bilhão em volume. Por outro lado, menores valores para o *background* foram conseguidos no modo WM-1*f*. Todavia, a RAM contribuiu para perturbar o desvio padrão e conseqüentemente comprometeu a sensibilidade do sensor. Foi também demonstrado que a medida em segundo harmônico (WM-2*f*) fornece uma melhor performance e substancialmente reduz as flutuações do sinal de fundo. Dessa maneira os resultados mostraram uma queda nos níveis de ruído ao menos 23 e 250 vezes menores que aqueles obtidos nos modos 1*f* e AM. Com isso, um limite de detecção estimado foi encontrado como sendo de 454 ppbv (RSR = 1). Adicionalmente, apresentamos uma abordagem teórica que nos fornece a base necessária para afirmar que para ambas as detecções adotadas no modo WM nesse trabalho, a RAM desempenha um importante papel de forma que esse efeito não pode ser desconsiderado em nossas análises. Antes de concluir, as curvas de calibração merecem aqui uma pequena discussão. Um limite inferior de concentração de 1 ppmv foi medido para ambas as técnicas de modulação. Contudo, é importante mencionar a significativa diferença na potência do laser usada para atingir tal resultado. Dessa forma, somos levados a estar confiantes que aumentando a potência do laser, a sensibilidade do detector pode ser também melhorada (LI et al., 2007; PENG et al., 2009). Finalmente, com a espectroscopia FA estamos aptos a realizar monitoramentos quantitativos em tempo real de traços de gases, e parece bastante provável que após maiores melhorias, a arquitetura do ressonador pode ser o primeiro estágio em direção ao desenvolvimento de um analisador de gás portátil.

- VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports*, v. 161, p. 43–101, 1988.
- ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. *Photothermal Science and Techniques*. [S.l.]: Chapman & Hall, 1996.
- MOTA, L. et al. Thermal characterisation of red clay from the northern region of rio de janeiro state, brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 168–174, 2008.
- MOTA, L. et al. Thermally treated soil clays as ceramic raw materials: Characterization by x-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 243–247, 2009.
- ANJOS, V. et al. Thermal-lens and photo-acoustic methods for the determination of SiC thermal properties. *Microelectronics Journal*, v. 36, p. 977–980, 2005.
- ROCHA, A. M. et al. Thermal diffusivity measurements of biodiesel fuel using thermal lens technique. *International Review of Chemical Engineering*, v. 1, p. 636–639, 2009.
- GUIMARÃES, A. O. et al. Photopyroelectric methodology applied to thermal characterization of biodiesel. *International Review of Chemical Engineering*, v. 1, p. 623–631, 2009.
- SCHILT, S. et al. Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 60, p. 3259–3268, 2004.
- SILVA, M. G. da; VARGAS, A. M. H.; HESS, P. Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 78, p. 677–680, 2004.
- SCHMID, T. Photoacoustic spectroscopy for process analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 384, p. 1071–1086, 2006.

- DIGUNA, L. J. et al. Optical absorption and ultrafast carrier dynamics characterization of *cdse* quantum dots deposited on different morphologies of nanostructured *tio<sub>2</sub>* films. *Materials Science and Engineering C*, v. 27, p. 1514–1520, 2007.
- LAUFER, J. et al. Quantitative spatially resolved measurement of tissue chromophore concentrations using photoacoustic spectroscopy: application to the measurement of blood oxygenation and hemoglobin concentration. *Physics in Medicine and Biology*, v. 52, p. 141–168, 2007.
- NGAI, A. K. Y. et al. Continuous wave optical parametric oscillator for quartz-enhanced photoacoustic trace gas sensing. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 89, p. 123–128, 2007.
- PHILIPPE, F. X. et al. Comparison of ammonia and greenhouse gas emissions during the fattening of pigs, kept either on fully slatted floor or on deep litter. *Livestock Science*, v. 111, p. 144–152, 2007.
- ASTRATH, N. G. C. et al. Photoacoustic spectroscopy to determine the optical properties of thin film 4H – SiC. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 2821–2823, 2007.
- TAKIGUCHI, H.; OKAMOTO, Y.; ARUGA, A. Direct measurement of optical absorption for si-ge-au amorphous thin films by using photoacoustic spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 46, p. 4622–4625, 2007.
- BAESSO, M. L. et al. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy and EPR investigation of MnO<sub>2</sub>- and CoO-doped soda-lime glasses. *Physical Review B*, v. 40, n. 3, p. 1880–1884, 1989.
- CÉSAR, C. L. et al. Phase resolved photoacoustic microscopy: application to ferromagnetic resonance. *Journal of Applied Physics*, v. 55, p. 3460–3464, 1984.
- GEORGE, N. A. et al. Photoacoustic investigation of the effect of excess lead oxide on thermal diffusivity of PLZT ceramic. *Journal of Material Science Letters*, v. 19, n. 6, p. 499–501, 2000.
- GARCÍA, E.; OSENDI, M. I.; MIRANZO, P. Thermal diffusivity of porous cordierite ceramic burners. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 5, p. 2346–2349, 2002.
- BISON, P. G. et al. Ageing evaluation of thermal barrier coatings by thermal diffusivity. *Infrared Physics and Technology*, v. 49, n. 3, p. 286–291, 2007.

- LI, B.; MANDELIS, A.; KISH, Z. Z. Photothermal investigation of the thermal shock behavior of alumina ceramics for engine components. *Journal of Applied Physics*, v. 95, p. 1042–1049, 2004.
- FARIA-JÚNIOR, R. T. et al. On the thermal characterization of a HPHT sintered WC – 15% wtCo hardmetal alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 23, p. 115–118, 2005.
- AKIYOSHI, M. et al. Thermal conductivity of ceramics during irradiation. *Fusion Engineering and Design*, v. 81, p. 321–325, 2006.
- PRADÈRE, C. et al. Thermal diffusivity measurements on a single fiber with microscale diameter at very high temperature. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 45, p. 443–453, 2006.
- TOLEDO, R. et al. Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 151–157, 2004.
- MONTEIRO, S. N.; PEÇANHA, L. A.; VIEIRA, C. M. F. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2349–2356, 2004.
- VIEIRA, C. M. F. et al. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering A*, v. 373, p. 115–121, 2004.
- GEORGE, N. A. Thermal diffusivity of liquid crystalline polymers measured using open cell photoacoustic technique. *Smart Materials and Structures*, v. 11, n. 4, p. 561–564, 2002.
- DOSSETTI-ROMERO, V.; MÉNDEZ-BERMÚDEZ, J. A.; LÓPEZ-CRUZ, E. Thermal diffusivity, thermal conductivity and resistivity of candelilla wax. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 9725–9732, 2002.
- GEORGE, S. D. et al. Thermal characterization of doped polyaniline and its composites with CoPc. *Physical Review B*, v. 69, n. 23, p. 235201(1)–235201(5), 2004.
- CALDERÓN, A. et al. Method for measurement of the thermal diffusivity of solids: application to metals, semiconductors and thin materials. *Journal of Applied Physics*, v. 84, p. 6327–6329, 1998.

- SILVA, M. D. da; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, v. 20, p. 1476–1478, 1987.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, v. 47, p. 64–69, 1976.
- MARQUEZINI, M. V. et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement of Scientific Technology*, v. 2, p. 396–401, 1991.
- PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics*, v. 62, p. 2955–2959, 1987.
- ALEXANDRE, J. et al. Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays. *The Analyst*, v. 124, p. 1209–1214, 1999.
- BRIBIESCA, S.; EQUIHUA, R.; VILLASEÑOR, L. Photoacoustic thermal characterization of electrical porcelains: effect of alumina additions on thermal diffusivity and elastic constants. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 1979–1985, 1999.
- HATTA, I. Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range. *Review of Scientific Instruments*, v. 50, p. 292–295, 1979.
- MANSANARES, A. M. et al. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Physical Review B*, v. 42, p. 4477–4486, 1990.
- BACHMANN, R. et al. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, v. 43, p. 205–213, 1972.
- PICHARDO, J. L. et al. Photoacoustic measurements of the thermal properties of  $Al_yGa_{1-y}As$  alloys in the region  $0 \leq y \leq 0.5$ . *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 65, p. 69–72, 1997.
- BALDERAS-LÓPEZ, J. A. et al. Photoacoustic thermal characterization of wood. *Forest Products Journal*, v. 46, p. 84–89, 1996.
- GUTIÉRREZ-JUÁREZ, G. et al. Thermal, structural and optical properties of  $CdS - Na_{86-X}$  composites. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, v. 92, p. 2651–2657, 1996.
- GONÇALVES, S. S. et al. Determination of thermal and sorption properties of poly-3-hydroxy octanoate using photothermal methods. *Physica Status Solidi A*, v. 187, p. 289–295, 2001.

- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 311–314, 1959.
- DELGADILLO, I. et al. Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. *Optical Engineering*, v. 36, n. 2, p. 343–347, 1997.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 314–318, 1959.
- HOLM, J. L. Kaolinites–mullite transformation in different  $Al_2O_3 - SiO_2$  systems: thermo-analytical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, p. 1362–1365, 2001.
- COMEFORO, J. E.; FISCHER, R. B.; BRADLEY, W. F. Multitization of kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 31, p. 254–259, 1948.
- SANTOS, D. R. dos et al. Evolved gas analysis of clay materials. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, p. 1–4, 2003.
- BRINDLEY, G. W.; UDAGAWA, S. High temperature reaction of clay mineral mixtures and their ceramic properties: I, kaolinite-mica-quartz mixtures with 25 weight % quartz. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 43, n. 2, p. 59–65, 1960.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite mullite reaction series: III, the high temperature phases. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 319–324, 1959.
- OKADA, K.; OTSUKA, N. Characterization of the spinel phase from  $SiO_2 - Al_2O_3$  xerogels and the formation process of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, p. 652–656, 1986.
- OKADA, K.; OTSUKA, N.; OSSAKA, J. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, p. C251–C253, 1986.
- BRATTON, R.; BRINDLEY, G. Structure controlled reactions in kaolinite–diaspore–boehmite clays. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 45, p. 513–516, 1962.
- ZALLEN, R. *The physics of amorphous solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1983.
- MARÍN, E.; MARÍN-ANTUNA, J.; ARENCIBIA, P. D. On the wave treatment of the conduction of heat in photothermal experiments of solids. *European Journal of Physics*, v. 23, p. 523–532, 2002.

- CALLISTER-JÚNIOR, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- COLOMER, M. T.; STEELE, B. C. H.; KILNER, J. A. Structural and electrochemical properties of the  $Sr_{0.8}Ce_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$  perovskite as cathode material for ITSOFCs. *Solid State Ionics*, v. 147, p. 41–48, 2002.
- BRANDON, N. P.; SKINNER, S.; STEELE, B. Recent advances in materials for fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 183–213, 2003.
- MORALES, J. C. R. et al. Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, n. 6, p. 540–542, 2006.
- TSIPIS, E. V.; KHARTON, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 11, p. 1367–1391, 2008.
- SANTILLÁN, M. J. et al. Electrophoretic deposition of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  cathodes on  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1125–1132, 2009.
- SOUZA, J. de; SILVA, A. G. P. da; PAES-JÚNIOR, H. R. Synthesis and characterization of  $CeO_2$  thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, p. 951–956, 2007.
- FISHER-II, J. C.; CHUANG, S. S. C. Investigating the  $CH_4$  reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 772–776, 2009.
- GUPTA, R. K. et al. Mechanical, electrical and micro-structural properties of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, p. 032003(1)–032003(5), 2008.
- SKINNER, S. J. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, p. 113–121, 2001.
- CORBEL, G.; MESTIRI, S.; LACORRE, P. Physicochemical compatibility of CGO fluoride, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $La_2Mo_2O_9$  fast oxide-ion conductor. *Solid State Sciences*, v. 7, n. 10, p. 1216–1224, 2005.



CRUZ-OREA, A. et al. On the use of the photoacoustic technique for the measurement of the thermomechanical properties of semiconductor two-layer systems. *Solid State Communications*, v. 100, n. 12, p. 855–859, 1996.

PICHARDO, J. L. et al. Photoacoustic study of the effect of aluminum content on the thermomechanical properties of  $Al_yGa_{1-y}As$  on GaAs in the range  $0 \leq y \leq 1$ . *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 11, p. 7740–7744, 2000.

PICHARDO-MOLINA, J. L. et al. Open photoacoustic cell technique as a tool for thermal and thermo-mechanical characterization of teeth and their restorative materials. *International Journal of Thermophysics*, v. 26, n. 1, p. 243–253, 2005.

KARPLUS, W.; SOROKA, W. W. *Analog methods: computation and simulation*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1959.

PICHARDO-MOLINA, J. L.; ALVARADO-GIL, J. J. Heat diffusion and thermoelastic vibration influence on the signal of an open photoacoustic cell for two layer systems. *Journal of Applied Physics*, v. 95, p. 6450–6456, 2004.

LEITE, N. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic characterization of the effects of air inclusion on the thermal properties of foamed polyurethane. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 5449–5452, 1992.

MACHADO, F. A. L. et al. Thermal properties of WC – 10wt%Co alloys. *Materials Research*, v. 11, n. 1, p. 37–41, 2008.

ALBOR-AGUILERA, M. L. et al. Thermal and optical properties of polycrystalline CdS thin films deposited by the gradient recrystallization and growth (GREG) technique using photoacoustic methods. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 2335–2339, 2009.

DENG, Z. Y. et al. Microstructure and thermal conductivity of  $ZrO_2$  ceramics. *Acta Materialia*, v. 55, p. 3663–3669, 2007.

NAIT-ALI, B. et al. Thermal conductivity of highly porous zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 16, p. 3567–3574, 2006.

NAKAMURA, T. et al. Behavior of YSZ based rock like oxide fuels under simulated RIA conditions. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 30–38, 2003.

- HAYASHI, H. et al. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 613–619, 2005.
- BARBU, A.; BRATU, I.; BORODI, G. Photoacoustic and x-ray investigations of  $Ni_{100-x}Cu_x$  alloys. *Materials Letters*, v. 24, p. 231–233, 1995.
- BADERAS-LÓPEZ, J. A.; MANDELIS, A. Thermal diffusivity measurements in the photoacoustic open-cell configuration using simple signal normalization techniques. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 5, p. 2273–2279, 2001.
- ŚWIERCZEK, K. Thermoanalysis, nonstoichiometry and thermal expansion of  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3}O_{3-\delta}$  and  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskites. *Solid State Ionics*, v. 179, p. 126–130, 2008.
- TIETZ, F. et al. Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources*, v. 156, p. 20–22, 2006.
- MAI, A. et al. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I: variation of composition. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 1341–1350, 2005.
- MESQUITA, R. C. et al. Open photoacoustic cell: application to plant photosynthesis studies. *Instrumentation Science and Technology*, v. 43, p. 33–58, 2006.
- BITTERIDGE, D.; MEYLER, P. J. The optoacoustic layering effect and thickness measurements. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 300, n. 5, p. 337–342, 1980.
- HELANDER, P.; LUNDSTRÖM, I.; MCQUEEN, D. Photoacoustic study of layered samples. *Journal of Applied Physics*, v. 52, p. 1146–1151, 1981.
- MACKENTHUN, M. L.; TOM, R. D.; MOORE, T. A. Lobster shell carotenoprotein organisation *in situ* studied by photoacoustic spectroscopy. *Nature*, v. 279, p. 265–266, 1979.
- CÉSAR, C. L.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic microscopy of layered samples: phase detection technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 18, p. 599–608, 1985.
- O'HARA, E. P.; TOM, R. D.; MOORE, T. A. Determination of the textitin vivo absorption and photosynthetic properties of the lichen *Acarospora schleicheri* using photoacoustic spectroscopy. *Photochemistry and Photobiology*, v. 38, n. 6, p. 709–715, 1983.

- ANJO, D. M.; MOORE, T. A. A photoacoustic depth profile of  $\beta$ -carotene in skin. *Photochemistry and Photobiology*, v. 39, n. 5, p. 635–640, 1984.
- AGUAYO, E.; ESCALONA, V. H.; ARTÉS, F. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, v. 39, n. 2, p. 169–177, 2006.
- OGAWA, J. M.; FELICIANO, A. J.; MANJI, B. T. Evaluation of ozone as a disinfectant in postharvest dump tank treatments for tomato. *Phytopathology*, v. 80, p. 1020–1024, 1990.
- ACHEN, M.; YOUSEF, A. E. Efficacy of ozone against escherichia coli O157:H7 on apples. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 9, p. 1380–1384, 2001.
- HECK, W. W.; MILLER, J. E. *Air Pollution: Plant Growth and Productivity, Encyclopedia of Agricultural Science*. [S.l.]: Academic Press, 1994.
- MORETTI, C. L. et al. Climate changes and potential impacts on postharvest quality of fruit and vegetable crops: a review. *Food Research International*, v. 43, n. 7, p. 1824–1832, 2010.
- GIMENO, B. S. et al. Adverse effects of ambient ozone on watermelon yield and physiology at a rural site in eastern Spain. *New Phytologist*, v. 144, n. 2, p. 245–260, 1999.
- CALATAYUD, A. et al. Effects of ozone on photosynthetic CO<sub>2</sub> exchange, chlorophyll *a* fluorescence and antioxidant systems in lettuce leaves. *Physiologia Plantarum*, v. 116, n. 3, p. 308–316, 2002.
- BAKER, N. R. A possible role for photosystem II in environmental perturbations of photosynthesis. *Physiologia Plantarum*, v. 81, n. 4, p. 563–570, 1991.
- PIRKER, K. F. et al. Steady state levels of free radicals in tomato fruit exposed to drought and ozone stress in a field experiment. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 41, n. 10, p. 921–927, 2003.
- ABELES, F. B.; MORGAN, P. W.; SALVEIT-JUNIOR, M. E. *Ethylene in plant biology*. [S.l.]: Academic Press, 1992.
- DRUEGE, U. *Ethylene and plant responses to abiotic stress*. [S.l.]: Springer, 2006. 81–118 p.
- RAO, M. V.; DAVIS, K. R. The physiology of ozone induced cell death. *Planta*, v. 213, n. 5, p. 682–690, 2001.

- MOORE, T. A. et al. Photoacoustic spectroscopy and related techniques applied to biological materials. *Journal de Physique*, v. 44, p. C6 339–345, 1983.
- SILVA, M. G. da et al. Effect of heat treatment on ethylene and CO<sub>2</sub> emissions rates during papaya (*Carica papaya* L.) fruit ripening. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 1, p. 703–705, 2003.
- MCGUIRE, R. G. Reporting of objective color measurements. *Horticultural Science*, v. 27, n. 12, p. 1254–1255, 1992.
- PEREIRA, T. et al. Gas diffusion in ‘Golden’ papaya fruit at different maturity stages. *Postharvest Biology and Technology*, v. 54, n. 3, p. 123–130, 2009.
- NERY, J. W. et al. Photoacoustic spectroscopy for depth-profile analysis and herbicide monitoring in leaves. *Analyst*, v. 112, n. 11, p. 1487–1490, 1987.
- MORISON, J. I. L. et al. Lateral diffusion of CO<sub>2</sub> in leaves is not sufficient to support photosynthesis. *Plant Physiology*, v. 139, p. 254–266, 2005.
- BLACK, V. J. et al. Impact of ozone on the reproductive development of plants. *New Phytologist*, v. 147, n. 3, p. 421–447, 2000.
- PEREZ, A. G. et al. Effects of ozone treatment on postharvest strawberry quality. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v. 47, n. 4, p. 1652–1656, 1999.
- TZORTZAKIS, N. et al. Impact of atmospheric ozone-enrichment on quality-related attributes of tomato fruit. *Postharvest Biology and Technology*, v. 45, n. 3, p. 317–325, 2007.
- SALVADOR, A. et al. Effect of ozone on postharvest quality of persimmon. *Journal of Food Science*, v. 71, n. 6, p. S443–S446, 2006.
- JACOMINO, A. P. et al. Amadurecimento e senescência de mamão com 1-metilciclopropeno. *Scientia Agrícola*, v. 59, n. 2, p. 303–308, 2002.
- MOEDER, W. et al. Ethylene synthesis regulated by biphasic induction of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid synthase and 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase genes is required for hydrogen peroxide accumulation and cell death in ozone-exposed tomato. *Plant Physiology*, v. 130, n. 4, p. 1918–1926, 2002.
- NATH, P. et al. *Role of ethylene in fruit ripening*. [S.l.]: Springer, 2006. 151–184 p.

- GUIDI, L. et al. The use of chlorophyll fluorescence and leaf gas exchange as methods for studying the different responses to ozone of two bean cultivars. *Journal of Experimental Botany*, v. 48, n. 1, p. 173–179, 1997.
- IGLESIAS, D. J. et al. Responses of citrus plants to ozone: leaf biochemistry, antioxidant mechanisms and lipid peroxidation. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 44, n. 2–3, p. 125–131, 2006.
- LIU, W. et al. Identification and fine mapping of a thermo-sensitive chlorophyll deficient mutant in rice (*Oryza sativa* L.). *Planta*, v. 226, n. 3, p. 785–795, 2007.
- NIYOGI, K. K. Photoprotection revisited: genetic and molecular approaches. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 50, p. 333–359, 2003.
- BAKER, N. R. Chlorophyll fluorescence: a probe of photosynthesis *in vivo*. *Annual Review of Plant Biology*, v. 59, p. 89–113, 2008.
- ROHÁČEK, K. Chlorophyll fluorescence parameters: the definitions, photosynthetic meaning, and mutual relationships. *Photosynthetica*, v. 40, n. 1, p. 13–29, 2002.
- OLIVEIRA, J. G.; ALVES, P. L. C. A.; VITORIA, A. P. Alterations in chlorophyll *a* fluorescence, pigment concentrations and lipid peroxidation to chilling temperature in coffee seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, v. 67, n. 1, p. 71–76, 2009.
- KRUPA, S. V.; MANNING, W. J. Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution*, v. 50, n. 1–2, p. 101–137, 1988.
- CALATAYUD, A.; BARRENO, E. Response to ozone in two lettuce varieties on chlorophyll *a* fluorescence, photosynthetic pigments and lipid peroxidation. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 42, n. 6, p. 549–555, 2004.
- COLLINS, W. J. et al. The European regional ozone distribution and its links with the global scale for the years 1992 and 2015. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 2, p. 255–267, 2000.
- ZELLER, W. et al. DFB lasers between 760 nm and 16  $\mu\text{m}$  for sensing. *Sensors*, v. 10, p. 2492–2510, 2010.
- SCHILT, S.; THÉVENAZ, L. Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: theoretical description and experimental results. *Infrared Physics and Technology*, v. 48, p. 154–162, 2006.

- WOLFF, M.; HARDE, H. Photoacoustic spectrometer based on a DFB-diode laser. *Infrared Physics and Technology*, v. 41, p. 283–286, 2000.
- HORKÁ, V. et al. Laser diode photoacoustic detection in the infrared and near infrared spectral ranges. *The Analyst*, v. 130, p. 1148–1154, 2005.
- LI, J. et al. Resonant photoacoustic detection of trace gas with DFB diode laser. *Optics and Laser Technology*, v. 39, p. 1144–1149, 2007.
- STEWART, G. et al. Recovery of absolute gas absorption line shapes using tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation part I: theoretical analysis. *Journal of Lightwave Technology*, v. 29, n. 6, p. 811–821, 2011.
- MIKLÓS, A. et al. Experimental and theoretical investigation of photoacoustic-signal generation by wavelength-modulated diode lasers. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 58, p. 483–492, 1994.
- PENG, Y. et al. Tunable fiber laser and fiber amplifier based photoacoustic spectrometer for trace gas detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 74, p. 924–927, 2009.
- HORNBERGER, C. et al. Sensitive photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene with a multipass photoacoustic cell and a colour centre laser at  $1.5\mu\text{m}$ . *Chemical Physics*, v. 190, p. 171–177, 1995.
- HAO, L. et al. A highly sensitive photoacoustic spectrometer for near infrared overtone. *Review of Scientific Instruments*, v. 71, n. 5, p. 1975–1980, 2000.
- REY, J. M. et al. Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 80, p. 261–266, 2005.
- MIKLÓS, A.; PEI, S. C.; KUNG, A. H. Multipass acoustically open photoacoustic detector for trace gas measurements. *Applied Optics*, v. 45, n. 11, p. 2529–2534, 2006.
- MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of Scientific Instruments*, v. 72, p. 1937–1955, 2001.
- ZHU, X.; CASSIDY, D. T. Modulation spectroscopy with a semiconductor diode laser by injection-current modulation. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 14, n. 8, p. 1045–1050, 1997.

ANGELMAHR, M.; MIKLÓS, A.; HESS, P. Wavelength- and amplitude-modulated photoacoustics: comparison of simulated and measured spectra of higher harmonics. *Applied Optics*, v. 47, n. 15, p. 2806–2812, 2008.

KOSTEREV, A. A.; TITTEL, F. K. Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser. *Applied Optics*, v. 43, n. 33, p. 6213–6217, 2004.

BESSON, J. P. et al. Ammonia trace measurements at ppb level based on near-IR photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 85, p. 323–328, 2006.

BRAND, C. et al. Pulsed-laser excitation of acoustic modes in open high-Q photoacoustic resonators for trace gas monitoring: results for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *Applied Optics*, v. 34, n. 18, p. 3257–3266, 1995.

DUFFIN, K. et al. Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: a calibration-free approach to the recovery of absolute gas absorption line shapes. *Journal of Lightwave Technology*, v. 25, n. 10, p. 3114–3125, 2007.

KLUCZYNSKI, P. et al. Wavelength modulation absorption spectrometry—an extensive scrutiny of the generation of signals. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 56, p. 1277–1354, 2001.

WEBBER, M. E.; PUSHKARSKY, M.; PATEL, C. K. N. Fiber-amplifier-enhanced photoacoustic spectroscopy with near-infrared tunable diode lasers. *Applied Optics*, v. 42, p. 2119–2126, 2003.

WEBBER, M. E. et al. Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, v. 16, p. 1547–1553, 2005.

FOLLAND, G. B. *Fourier analysis and its applications*. [S.l.]: Wadsworth Brooks/Cole Advanced Books & Software, 1992.

SCHILT, S.; THÉVENAZ, L.; ROBERT, P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation. *Applied Optics*, v. 42, n. 33, p. 6728–6738, 2003.