

DETECÇÃO FOTOACÚSTICA DE GASES POLUENTES

LUCIO DE OLIVEIRA CARNEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
ABRIL – 2006

DETECÇÃO FOTOACÚSTICA DE GASES POLUENTES

LUCIO DE OLIVEIRA CARNEIRO

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Helion Vargas
Co-Orientadores: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel
Prof. Dr. Delson Ubiratan da Silva Schramm

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
ABRIL – 2006

DETECÇÃO FOTOACÚSTICA DE GASES POLUENTES

LUCIO DE OLIVEIRA CARNEIRO

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.”

Aprovada em 26 de Abril de 2006.

Comissão Examinadora:

Prof. Antonio Manoel Mansanares (D.Sc.) – UNICAMP

Prof. Marcelo Gomes da Silva (Ph.D) – UENF

Prof. Marcelo Silva Sthel (D.Sc.) – UENF
Co-orientador

Prof. Delson Ubiratan da Silva Schramm (D.Sc.) – UENF
Co-orientador

Prof^o Prof. Helion Vargas (Ph.D) - UENF
Orientador

Dedico este trabalho
a minha mãe, Sonia e
a minha amada, Veronica

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem tudo devemos e sem a misericórdia do qual nada somos.

Ao Professor Helion Vargas, pela dedicação que devotou a mim neste trabalho, pela sua amizade sincera e pela compreensão com minhas eventuais falhas.

Aos professores co-orientadores Marcelo Silva Sthel e Delson Ubiratan da Silva Schramm pelo constante apoio e estímulos.

Ao professor Marcelo Gomes pelas inúmeras e valiosas sugestões que grandiosamente enriqueceram este trabalho.

A todos os colegas de laboratório, em particular a Carla, ao Emmanuel, ao Milton e ao Guilherme. Para com vocês terei uma eterna dívida de gratidão.

As três mulheres da minha vida: minha mãe, minha irmã e meu anjo Veronica.

Aos técnicos Luis, Israel e Sergio pela competência e pela presteza em nos socorrer nas horas difíceis.

A todos os professores do LCFIS que direta ou indiretamente contribuíram com a minha formação acadêmica.

À UENF pela oportunidade de cursar um Programa de Pós-Graduação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xi
i	
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1	
APRESENTAÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2	
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA APLICADA À DETECÇÃO DE TRAÇOS DE GASES.....	04
2.1 – GERAÇÃO DE SINAIS FOTOACÚSTICOS EM GASES: ASPECTOS GERAIS.....	04
2.2 – ASPECTOS HISTÓRICOS.....	08
2.3 – ASPECTOS TEÓRICOS	12
2.3.1 – DEPOSIÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA.....	13
2.3.2 – GERAÇÃO E DETECÇÃO DE ONDAS ACÚSTICAS.....	17
2.4 – ANÁLISE DO SINAL FOTOACÚSTICO.....	26
2.4.1 – AMOSTRAS GASOSAS MONOCOMPONENTES.....	26
2.4.2 – AMOSTRAS GASOSAS MULTICOMPONENTES.....	27
CAPÍTULO 3	
CARACTERIZAÇÃO DE DETECTORES FOTOACÚSTICOS.....	30
3.1 – INTRODUÇÃO.....	30
3.2 – SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO DE DETECTORES FOTOACÚSTICOS DE TRAÇOS DE GASES.....	30
3.2.1 – SENSIBILIDADE.....	30

3.2.2 – LIMITES DE DETECÇÃO.....	33
3.3 – MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	35
3.3.1 – LASER DE CO ₂	36
3.3.2 – SISTEMA DE MODULAÇÃO.....	37
3.3.3 – DETECTORES FOTOACÚSTICOS.....	38
A) DETECTOR FOTOACÚSTICO DIFERENCIAL.....	38
B) DETECTOR FOTOACÚSTICO MULTI-MICROFONADO.....	40
3.3.4 – PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO DO SINAL FOTOACÚSTICO.....	40
3.3.5 – MONITORAMENTO DA POTÊNCIA DO LASER.....	41
3.3.6 – ANALISADOR DE ESPECTROS.....	41
3.3.7 – GÁS CALIBRADOR.....	41
3.4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.4.1 – ALINHAMENTO ÓPTICO DA CÉLULA E MINIMIZAÇÃO DO SINAL DE FUNDO.....	43
3.4.2 – DETERMINAÇÃO DAS FREQUÊNCIAS DE RESSONÂNCIA ACÚSTICAS E DOS SEUS RESPECTIVOS FATORES DE QUALIDADE.....	44
3.4.3 – MEDIDAS DO SINAL FOTOACÚSTICO CORRESPONDENTES A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETILENO.....	45
3.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
3.6 – COMPARAÇÃO COM OUTROS DETECTORES.....	59
3.7 – CONCLUSÃO.....	62

CAPÍTULO 4

MEDIDAS DE COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE ETILENO NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DA BANDA 10P DO LASER DE CO₂.....

4.1 – INTRODUÇÃO	63
4.2 – MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	63
4.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	64
4.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.5 – CONCLUSÃO.....	68

CAPÍTULO 5

DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILENO NA EXAUSTÃO DE UM VEÍCULO AUTOMOTIVO MOVIDO A GASOLINA.....

5.1 INTRODUÇÃO.....	70
5.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	71

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	72
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.5 CONCLUSÃO.....	76

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	.79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Representação esquemática dos principais processos envolvidos na detecção fotoacústica de gases	07
Figura 2-2- Esboço do Fotofone feito por Bell (1880).....	09
Figura 2-3- Espectrofone construído por Bell para o estudo efeito fotoacústico em sólidos cortados na forma de discos finos.....	10
Figura 2-4 Modos longitudinais, azimutais e radiais de um ressonador cilíndrico.....	18
Figura 3-1 Montagem experimental empregada na caracterização da célula fotoacústica diferencial.....	35
Figura 3-2 Montagem experimental empregada na caracterização da célula fotoacústica multi-microfonada.....	36
Figura 3-3 Banda 10P do espectro de emissão do laser de CO ₂	37
Figura 3-4 Esquema da célula fotoacústica diferencial.....	38
Figura 3.5 Fotografia mostrando o interior da célula fotoacústica diferencial.....	39
Figura 3.6 Esquema da célula fotoacústica multi-microfonada.....	40
Figura 3.7 Espectro de absorção do etileno nas transições do laser de CO ₂	42
Figura 3.8 Monitoramento do sinal de fundo da célula fotoacústica diferencial.....	47
Figura 3-9 Monitoramento do sinal de fundo da célula fotoacústica multi-microfonada.....	47
Figura 3-10 Espectro de ressonância acústica da célula fotoacústica diferencial na faixa de 2000 a 5500 Hz.....	48
Figura 3-11 Espectro de ressonância acústica da célula fotoacústica diferencial na faixa de 1000 a 3000 Hz.....	49
Figura 3-12 Monitoramento do sinal fotoacústico medido pela célula fotoacústica diferencial para diferentes concentrações traços de etileno.....	51

Figura 3-13 Curva de calibração da célula fotoacústica diferencial.....	52
Figura 3-14 Monitoramento do sinal fotoacústico medido pela célula fotoacústica multi-microfonada para diferentes concentrações traços de etileno.....	54
Figura 3-15 Curva de calibração da célula fotoacústica multi-microfonada.....	55
Figura 3-16 – Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser.....	60
Figura 4-1 Configuração experimental empregada na obtenção dos coeficientes de absorção óptica do etileno para os comprimentos de onda da banda 10P do laser de CO ₂	64
Figura 4-2 Potência das linhas da banda 10P do laser de CO ₂	65
Figura 4-3 Monitoramento do sinal fotoacústico de uma mistura de etileno 1,074ppm para os comprimentos de onda da banda 10P do laser de CO ₂	66
Figura 4-4 - Comparação entre os valores dos coeficientes de absorção obtidos neste trabalho e os obtidos nas referências [40,46].....	68
Figura 5-1 Montagem experimental empregada na detecção de etileno na exaustão de um veículo automotivo.....	71
Figura 5-2 Monitoramento em diferentes linhas do laser de CO ₂ do sinal fotoacústico de uma amostra de exaustão de veículo automotivo.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Fluxos de N ₂ puro e de C ₂ H ₄ 1,074ppmv utilizados na preparação das amostras empregadas na caracterização das células fotoacústica.....	46
Tabela 3-2 Valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico medido pela célula diferencial para diferentes patamares de concentrações de traços de etileno.....	51
Tabela 3-3 Valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico medido pela célula multi-microfonada para diferentes patamares de concentrações de traços de etileno.....	54
Tabela 3-4 Comparação entre o desempenho da célula fotoacústica diferencial e o desempenho da célula fotoacústica multi-microfonada.....	58
Tabela 4-1 Estatística do sinal fotoacústico medido em cada transição da banda 10P do laser de CO ₂	67
Tabela 4-2 – Comparação entre os valores dos coeficientes de absorção obtidos neste trabalho e os obtidos nas referências [40] e [48].....	67
Tabela 5-1 Amplitude e fase do fotoacústico medido nas linhas 10P14, 10P16, 10P12 e 10P20.....	74
Tabela 5-2- Teste de interferência cruzada.....	75

RESUMO

Neste trabalho, enfocamos o desenvolvimento de sensores de gases baseados na espectroscopia fotoacústica a laser. Utilizando-se um laser sintonizável de CO₂ como fonte de radiação, duas células fotoacústicas ressonantes foram caracterizadas: uma célula fotoacústica diferencial e uma célula fotoacústica dotada de oito microfones. A avaliação da sensibilidade de cada célula fotoacústica foi feita a partir de medidas cuidadosas empregando traços de etileno (C₂H₄) diluído em nitrogênio (N₂) com concentrações na faixa de 20 a 537ppbv (parte por bilhão em volume). Os limites de detecção das duas configurações experimentais foram comparados com os limites de detecção dos sistemas fotoacústicos mais sensíveis relatados na literatura.

Como aplicação, a versão mais sensível do nosso sistema fotoacústico de detecção de gases foi usada para a obtenção dos coeficientes de absorção óptica do etileno para todos os comprimentos de onda correspondentes à banda de emissão 10P do laser de CO₂. Além disso, relatamos também a detecção e a quantificação de concentrações de etileno presentes em amostras gasosas de exaustão de veículos automotivos coletadas durante teste de inspeção do DETRAN-RJ.

Palavras-chave: espectroscopia fotoacústica, sensoriamento de gases, células fotoacústicas, lasers de CO₂

ABSTRACT

In this work we focus on the development of gas sensors based on photoacoustic laser spectroscopy. By using a tunable CO₂ laser as a radiation source, two different resonant photoacoustic cells were characterized: a differential cell and a multi-microphoned cell with an array of 8 microphones. The evaluation of the sensitivity of each cell was made from careful measurements employing ethylene traces diluted in nitrogen concentrations at concentrations levels ranged from 20 to 537ppbv (parts per billion in volume). The detection limits of both experimental setup were compared to the detection limits of some of the more sensitive photoacoustic systems reported in the literature.

As an application, the more sensitive version of our photoacoustic trace gas detection system was applied to the determination of the absorption coefficients of the ethylene at 10P branch CO₂ laser lines wavelength. In addition, we also reported on the detection and the quantification of ethylene gas concentration in samples collected at the car exhaust during a test made at DETRAN-RJ.

Key words: photoacoustic spectroscopy, gas sensing, photoacoustic cells, CO₂ laser

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO

O sensoriamento de traços de gases é de fundamental relevância para um grande número de aplicações que englobam, dentre outras, o monitoramento de poluentes atmosféricos, o controle de processos industriais, a aferição da qualidade do ar em locais de trabalho e em ambientes fechados, a investigação de processos fisiológicos em frutos e o diagnóstico médico de doenças através da análise dos gases exalados [1-6].

A efetiva implementação destas e de várias outras aplicações requer sensores de gases capazes de preencher uma série de requisitos como alta sensibilidade e alta seletividade, capacidade multicomponente, boa resolução temporal, portabilidade, possibilidade de medidas *in situ*, larga faixa dinâmica de trabalho, alta acurácia e alta precisão, facilidade de uso, robustez, confiabilidade e custo acessível.

Em face do rigor e do número de requisitos que devem ser satisfeitos para que um sensor de gases atenda a demanda das aplicações práticas, o desenvolvimento de tais detectores de gases ainda constitui um grande desafio científico-tecnológico.

Atualmente, existem diversos métodos bem estabelecidos que são comumente empregados no monitoramento de traços de gases. Dentre eles figuram tanto métodos não-espectroscópicos como a quimioluminescência, a cromatografia gasosa (geralmente combinada com a espectrometria de massa), a detecção por ionização por chamas (*FID*), quanto métodos espectroscópicos como a espectroscopia de absorção óptica diferencial (*DOAS*), a técnica *LIDAR* e a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) [1,2,6,7].

Todavia, no atual estado-de-arte da ciência, não existe nenhum instrumento analítico para medidas de traços de gases que cumpra integralmente todos os requisitos citados acima.

Nesse sentido, paralelamente ao contínuo aperfeiçoamento dos métodos convencionais, novos e promissores esquemas de detecção de gases têm sido introduzidos nas últimas décadas. Dentre eles, a espectroscopia

fotoacústica a laser no infravermelho tem se consolidado como uma das técnicas mais sensíveis e versáteis para o monitoramento de concentrações de gases.

Desde os trabalhos pioneiros, realizados no final da década de 1960 e na década de 1970, os sensores fotoacústicos de gases têm evoluído de forma acentuada, beneficiando-se dos progressos no campo da tecnologia dos lasers, da eletrônica, da otimização das células fotoacústicas e do refinamento dos modelos teóricos e dos métodos de análise [1,6-8].

Limites de detecção nas faixas de parte por bilhão em volume (ppbV, 10^{-9}) e parte por trilhão em volume (pptV, 10^{-12}), combinados com relativa simplicidade experimental, boa seletividade, rapidez, caráter não-destrutivo e larga faixa dinâmica de funcionamento (até cinco ordens de grandeza) são alguns aspectos que tornam a espectroscopia fotoacústica a laser uma opção competitiva para o sensoriamento de traços de gases.

Além disso, mais recentemente, espectrômetros fotoacústicos montados em *trailers* móveis e sistemas fotoacústicos compactos e portáteis, alguns disponíveis em escala comercial, têm provocado considerável impacto, viabilizando uma gama de aplicações que envolvem medidas *in situ* de gases [1,4,8].

Neste trabalho, enfocamos a aplicação, a caracterização e a comparação dos desempenhos de duas configurações de células fotoacústicas ressonantes: uma célula fotoacústica diferencial, projetada na Universidade de Heidelberg (Alemanha) e uma célula fotoacústica dotada de oito microfones, projetada no Instituto Politécnico de Zurique (Suíça). É importante enfatizar que, até onde sabemos, é a primeira vez que tal célula fotoacústica diferencial é aplicada em combinação com laser de CO₂.

As medidas fotoacústicas foram realizadas empregando um laser sintonizável de CO₂ como fonte de radiação. A sensibilidade de cada da célula fotoacústica foi determinada a partir de medidas realizadas empregando diferentes misturas de traços de etileno (C₂H₄) em nitrogênio (21ppbV-537ppbV).

Por fim, duas aplicações são reportadas: a obtenção dos coeficientes de absorção do etileno para os comprimentos de onda da banda 10P do laser de

CO₂ e a detecção de etileno em amostras coletadas na exaustão de veículos automotivos.

Este trabalho de dissertação de mestrado está organizado em seis capítulos.

No capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura sobre a detecção de gases através da espectroscopia fotoacústica a laser.

O capítulo 3 é dedicado à caracterização e à comparação das sensibilidades das células fotoacústicas.

No capítulo 4, o sistema de detecção fotoacústica de gases é aplicado na obtenção dos coeficientes de absorção óptica do etileno nas transições da banda 10P do laser de CO₂.

A detecção e quantificação da concentração de etileno presente na exaustão de um veículo automotivo a gasolina são discutidas no capítulo 5.

Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho juntamente com as perspectivas e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2

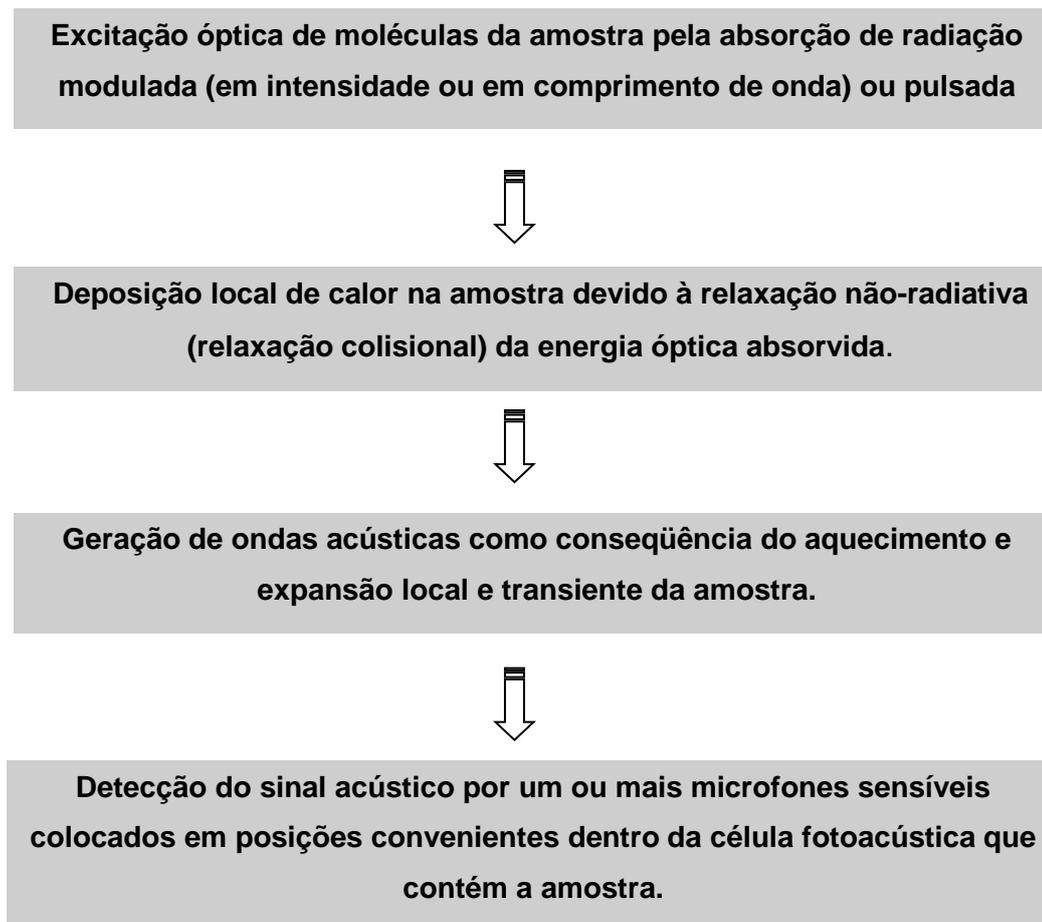
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA APLICADA À DETECÇÃO DE TRAÇOS DE GASES

2.1 – GERAÇÃO DE SINAIS FOTOACÚSTICOS EM GASES: ASPECTOS GERAIS

A detecção de gases por meio da espectroscopia fotoacústica se baseia no emprego de microfones sensíveis para a detecção de ondas ou pulsos acústicos induzidos numa amostra gasosa confinada em uma célula fechada e exposta à incidência de radiação modulada ou pulsada cujo comprimento de onda coincide com uma das linhas de absorção das moléculas do gás [9].

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que se diferencia dos métodos convencionais de espectroscopia de absorção óptica (ex.: espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*, espectroscopia intracavidade, espectroscopia *cavity ring-down*, etc.) principalmente na forma com que a energia absorvida pela amostra é detectada. Enquanto nos métodos convencionais a energia absorvida pela amostra é medida pela atenuação sofrida pelo feixe de excitação óptica ao atravessar a célula de absorção (Lei de *Beer-Lambert*), na técnica fotoacústica, por outro lado, a energia absorvida é medida diretamente via o aquecimento local da amostra produzido pela relaxação não-radiativa da energia absorvida [10].

De forma simplificada, o processo de geração de sinais fotoacústicos em gases envolve quatro etapas principais [11]:



Na primeira etapa, fótons são absorvidos pela amostra e níveis internos (vibracionais, rotacionais ou eletrônicos) da molécula são excitados. O estado excitado pode perder sua energia por meio de processos radiativos (emissão espontânea ou estimulada) e/ou por meio de processos não-radiativos (relaxação colisional). Se a energia do fóton absorvido for suficientemente alta, processos fotoquímicos como foto-decomposição, foto-ionização e reações químicas entre moléculas excitadas também podem ser induzidos [11].

Na detecção de traços de gases, a região espectral preferencialmente utilizada é a do infravermelho intermediário uma vez que, nesta faixa do espectro, a maioria das espécies gasosas apresenta intensas e características bandas de absorção, razão pela qual esta zona espectral também é conhecida como região de impressão digital molecular.

No caso típico de excitação óptica de gases por absorção de radiação infravermelha, o canal de relaxação radiativa, em geral, não é capaz de

competir eficientemente com a relaxação não-radiativo (relaxação colisional). Para uma pressão total de 1atm, o tempo de decaimento não-radiativo vibracional-translacional (V-T) é tipicamente da ordem de 10^{-6} - 10^{-9} s, enquanto que o tempo de vida radiativa está entre 10^{-1} e 10^{-3} s. Além disso, a possibilidade de indução de processos fotoquímicos é descartada tendo em vista que a energia dos fótons de infravermelho é insuficiente para desencadear tais processos [12].

Assim, na prática, a energia absorvida é localmente depositada na amostra na forma de calor através da relaxação não-radiativa dos estados moleculares excitados. Esta deposição local de calor ocorre nas zonas do gás excitadas pelo feixe de bombeamento óptico e faz com estas regiões do gás experimentem uma expansão local e, conseqüentemente, um aumento local de pressão [11].

Se a radiação excitante for modulada em uma freqüência na faixa do áudio, o aquecimento e a expansão localizados do gás ocorrerão de forma periódica na mesma freqüência que a da fonte de excitação, induzindo o surgimento no gás de ondas de pressão (ondas acústicas) que constituem o chamado sinal fotoacústico. Tais ondas acústicas podem ser detectadas por um ou mais microfones sensíveis colocados em posições adequadas nas paredes internas da célula fotoacústica que contém a amostra gasosa.

A seqüência dos principais processos envolvidos na geração e detecção de sinais fotoacústicos em gases está representada de forma pictórica na figura

2.1

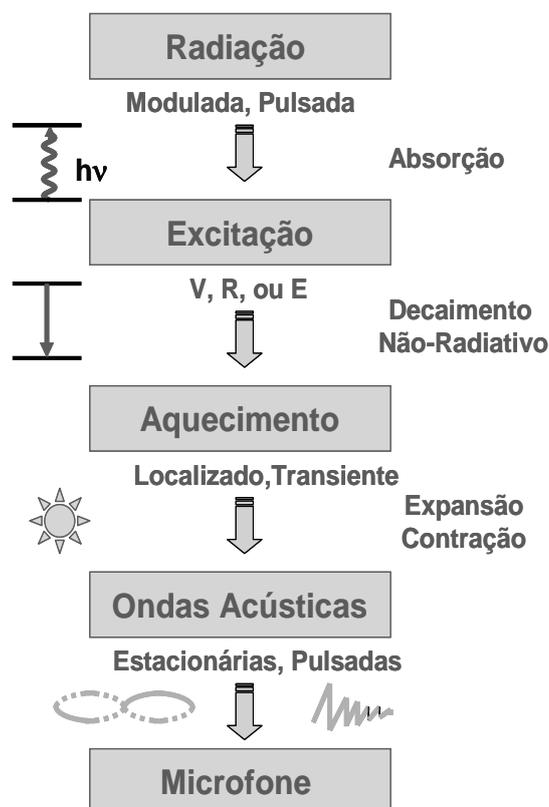


Figura 2-1 Representação esquemática dos principais processos envolvidos na detecção fotoacústica de gases.

Para o caso de modulação em intensidade do feixe de excitação e ausência de saturação óptica, a densidade de calor depositado na amostra (H) é diretamente a proporcional à concentração (N) e a secção de choque de absorção do gás (σ) e a intensidade da radiação incidente (I_0). Assim, a produção de calor no gás é regida pela equação:

$$H(\mathbf{r}, t) = N\sigma I_0 e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação da radiação incidente.

As leis da termodinâmica e da mecânica dos fluídos podem ser aplicadas no modelamento da geração de ondas acústicas e de ondas térmicas em gases. Desprezando-se as perdas, as oscilações de pressão dentro da

câmara fotoacústica estão relacionadas com a produção de calor na amostra e pela equação [11]:

$$\nabla^2 p(r,t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(r,t)}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma-1)}{c_s^2} \frac{\partial H(r,t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

Na equação (2.2), c_s é a velocidade de som no gás e γ é a constante adiabática do gás. Além disso, todos os termos dissipativos devido à difusão de calor para as paredes da célula e a viscosidade foram são desprezados. Para muitas aplicações esta abordagem simplificada é suficiente, embora em alguns casos um tratamento mais rigoroso que leve em conta efeitos de relaxação é necessário.

A equação (2.2) apresenta duas soluções independentes: uma fracamente amortecida que corresponde à propagação de uma onda acústica de comprimento de onda da ordem de centímetros e uma outra fortemente amortecida a qual corresponde a propagação de uma onda térmica cujo comprimento de onda está tipicamente na faixa submilimétrica [11]. Assim, enquanto as ondas térmicas só podem ser observadas nas vizinhanças do local onde ocorre a absorção do feixe de luz, as ondas acústicas propagam-se por distâncias bem maiores. Portanto, ondas térmicas e ondas acústicas estão separadas no espaço e podem ser investigadas separadamente. A detecção fotoacústica de gases é baseada na detecção das ondas acústicas produzidas em consequência da absorção de radiação modulada. Uma vez que a amplitude das ondas acústicas produzidas depende tanto da natureza dos gases absorvedores quanto de suas concentrações, a detecção fotoacústica permite análises qualitativas e quantitativas de misturas gasosas.

2.2 ASPECTOS HISTÓRICOS

O efeito fotoacústico, ou seja, a geração de ondas acústicas quando um material é iluminado por um feixe de luz modulada ou pulsada, foi descoberto em 1880 por Alexander Graham Bell [13]. A descoberta aconteceu de forma meramente acidental. Na realidade, Bell trabalhava no desenvolvimento de um

curioso dispositivo que empregava um feixe luz solar para transmitir a voz de uma pessoa. Bell chamou este novo instrumento de fotofone.

O fotofone construído por Bell era composto fundamentalmente por duas unidades: uma estação emissora e uma estação receptora. A figura 2-2 mostra um esboço do fotofone feito por Bell. A estação emissora era constituída por um tubo de fala que possuía uma extremidade aberta e a outra era fechada por um pequeno espelho plano preso de forma a funcionar tal como um diafragma. A estação receptora era formada por um espelho parabólico em cujo foco havia uma placa de selênio fotossensível ligado a um circuito telefônico convencional. Um feixe de luz solar era colimado e dirigido ao espelho do tubo de fala sendo, então, refletido por este em direção ao espelho parabólico da estação receptora. Dessa forma, quando uma pessoa falava junto da extremidade aberta do tubo de fala, as vibrações produzidas por sua voz faziam com que o espelho, preso como diagrama na outra extremidade do tubo, vibrasse semelhantemente, tornando-se, alternadamente, côncavo e convexo. Como conseqüência, a intensidade de luz focalizada sobre a placa de selênio variava na mesma freqüência da fala da pessoa. Uma vez que a resistência elétrica do selênio depende da intensidade de luz incidente sobre ele, uma corrente elétrica alternada com freqüência igual à da fala original surgia no circuito telefônico.

Em síntese, a voz da pessoa, ao fazer vibrar o espelho do tubo de fala, modulava a intensidade de luz focalizada sobre a placa de selênio que, por sua vez, modulava a corrente elétrica no circuito telefônico, permitindo, desta forma, que a fala original fosse reproduzida nos fones de ouvido da estação receptora.

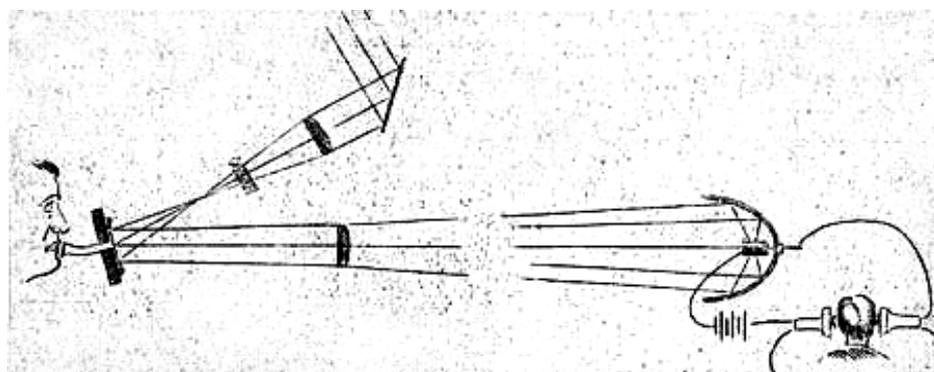


Figura 2-2- Esboço do Fotofone feito por Bell (1880)

Durante a sua pesquisa com o fofone, Bell observou que sinais acústicos audíveis podiam ser percebidos quando se fazia incidir luz modulada sobre a placa de selênio. A fim de investigar o fenômeno, Bell decidiu colocar diferentes sólidos na forma de discos finos presos como diafragma na extremidade de um tubo de escuta e submetê-los à incidência de feixe de luz rapidamente interrompido [14]. O dispositivo mostrado na figura 2-3 foi utilizado por Bell nesses experimentos pioneiros sobre o efeito fotoacústico e constitui o primeiro “espectrofone” da história.

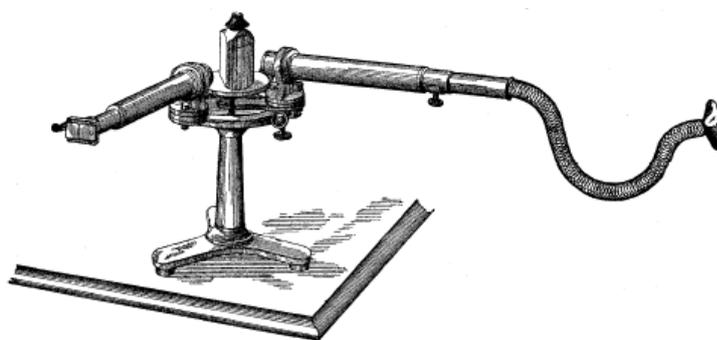


Figura 2.3- Espectrofone construído por Bell para o estudo efeito fotoacústico em sólidos cortados na forma de discos finos.

Bell demonstrou que o selênio e outros sólidos presos como diafragmas ao tubo de escuta, emitiam som quando expostos a uma intensa luz modulada. Também pôde mostrar que a intensidade do efeito dependia do comprimento de onda da luz empregada e do tipo de material que constitui o corpo. Em uma série de experimentos posteriores Bell, percebeu que o efeito fotoacústico também ocorria em líquidos e gases [13].

As descobertas de Bell despertaram grande interesse de outros renomados cientistas da época tais como John Tyndall [15], Wilhelm Röntgen [16] e Lord Rayleigh [17] que também se dedicam na investigação do efeito fotoacústico. Contudo, apesar da inicial efervescência de idéias e de interesse, a falta de uma instrumentação adequada (fontes de radiação, microfones, amplificadores, etc) impedia a produção de resultados quantitativos e logo o

efeito fotoacústico acabou relegado à categoria de mera curiosidade científica, permanecendo praticamente esquecido por mais de meio século.

No final da década de 1930, o Viengerov [18] introduziu um sistema fotoacústico para a análise de absorção de gases no infravermelho. Este sistema empregava uma célula de absorção dotada de um microfone para a detecção das ondas acústicas e utilizava a radiação infravermelha de um corpo negro como fonte de excitação. Em 1943, Luft [19] melhorou a sensibilidade da técnica, permitindo medidas de absorções de espécies gasosas com concentrações na faixa de ppmV (10^{-6}).

Contudo, o real ressurgimento do efeito fotoacústico só veio a ocorrer a partir do final da década de 1960, graças ao advento dos lasers e aos progressos no campo da eletrônica permitindo o desenvolvimento de microfones mais sensíveis e amplificadores *lock-in*.

Em 1968, Kerr e Atwood [20] conduziram os primeiros experimentos fotoacústicos realizados com o emprego de lasers como fonte de radiação. Utilizando um laser de CO₂ de ondas contínuas eles mediram um coeficiente de absorção mínimo de $1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ para uma mistura de uma CO₂ em nitrogênio e empregando um laser de rubi pulsado, um coeficiente de absorção mínimo de $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ foi medido para uma mistura de para vapor d'água em ar. Em 1971, Kreuzer [21], utilizando um laser de HeNe, operando em $3.39 \mu\text{m}$ reportou a detecção de 10ppbV de metano em nitrogênio [22]. Este mesmo autor em colaboração com Kenyon e Patel, usando lasers de CO₂ e de CO, evidenciaram o potencial dessas fontes de radiação para medidas fotoacústicas de traços de gases [6].

O uso de células fotoacústicas operando no modo ressonante, ou seja modulando-se o feixe de excitação em uma das freqüências de ressonância acústica da célula, foi introduzido em 1973 por Dewey *et. al.* [23]. No mesmo ano, detectores fotoacústicos baseados em configurações de múltiplas passagens foram desenvolvidos e utilizados por Goldman e Goto [24].

A partir de meados dos anos de 1970 e ao longo da década de 1980, a espectroscopia eclodiu e sensibilidades extremamente altas foram atingidas com emprego de lasers de CO₂ de lasers de CO [4-6].

O êxito obtido por estes trabalhos pioneiros desencadeou um grande interesse pela aplicação da espectroscopia fotoacústica na análise de traços de

gases em diversos campos de pesquisa nas áreas das ciências ambientais, químicas, agrícolas e biomédicas [1-6]. Atualmente o campo de aplicação da detecção fotoacústica de gases é bastante amplo, incluindo, dentre outros, o sensoriamento ambiental [25,26], o controle de processos industriais [8,27], estudo de processos fisiológicos em plantas e em frutos [28,29] e diagnósticos médicos por análise do ar exalado [30,31].

Nos últimos anos, a melhoria dos sistemas de detecção fotoacústica de traços de gases tem esquematicamente seguido três linhas principais: melhoria das fontes de radiação, desenvolvimento de células fotoacústicas mais sensíveis e com maior relação sinal-ruído e refinamento dos métodos de análise dos dados.

Além do aprimoramento dos lasers de CO₂ e de CO (ex. lasers de CO₂ usando isótopos, laser de CO₂ de alta pressão), avanços na tecnologia dos lasers tem permitido o desenvolvimento de novas fontes de radiação operando no infravermelho médio e emitindo continuamente em uma larga faixa de comprimento de onda. Dentre estes novos lasers, os mais promissores para o sensoriamento de gases são o oscilador óptico paramétrico (OPO) e o laser de cascata quântica (QCL) [32-35]. A combinação destas novas fontes de excitação com configurações otimizadas de células fotoacústicas (ex células fotoacústicas diferenciais, arranjos intracavidade ou multi-passagem) devem provocar, nos próximos anos, um grande impacto no campo da detecção fotoacústica de traços de gases, contribuindo para que método possa ser utilizado em uma gama ainda maior de aplicações [11].

Por fim, devemos também salientar que, embora a maioria dos sistemas fotoacústicos ainda sejam, prioritariamente, desenvolvidos e utilizados em universidades e centros de pesquisa, sistemas fotoacústicos para a detecção de traços de espécies gasosas já estão disponíveis no mercado. Como exemplo, podemos citar os detectores produzidas pela Pranalytica (EUA) e pela INNOVA (Dinamarca).

2.3 ASPECTOS TEÓRICOS

Nesta subsecção apresentamos os aspectos teóricos fundamentais

envolvidos na geração de sinais fotoacústicos em gases. Em geral, dois aspectos principais têm que ser considerados [36]:

- (i) a deposição de calor na amostra devido à absorção de radiação;
- (ii) a resultante geração de ondas acústicas.

Estes dois aspectos são discutidos separadamente nas secções a seguir.

2.3.1 DEPOSIÇÃO DE CALOR NA AMOSTRA

O primeiro passo para a geração de sinal fotoacústico envolve a absorção de parte da radiação incidente e a resultante produção de estados excitados. Assumindo o caso mais simples representado por um único gás absorvedor presente com uma densidade N que pode ser modelada por um sistema de apenas dois níveis, um estado fundamental com densidade de população $(N - N')$ e um estado excitado com densidade N' , a densidade N' pode ser calculada pela seguinte equação de taxa [4,6]:

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N')\Phi\sigma - N'\left(\Phi\sigma + \frac{1}{\tau}\right) \quad (2.3)$$

onde Φ , $\sigma(\lambda)$ e τ representam, respectivamente, o fluxo de fótons incidentes (em $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), a secção de choque de absorção (em cm^2) da molécula absorvedora para comprimento de onda λ da radiação incidente e o tempo de total de vida do estado excitado.

O recíproco do tempo total de vida do estado excitado pode ser expresso por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \quad (2.4)$$

Para o caso típico de excitação no infravermelho de gases à pressão atmosférica, o tempo de decaimento radiativo (10^{-1} - 10^{-3} s) excede em muito

tempo necessário para a relaxação não-radiativa (10^{-6} - 10^{-9} s) [12]. Desta forma, a relaxação não-radiativa é o mecanismo dominante na relaxação das moléculas excitadas e, então, podemos escrever:

$$\tau \approx \tau_{nr} \quad (2.5)$$

Além disso, na maioria dos casos, o fluxo de fótons Φ (e, portanto, a taxa de excitação $\Phi\sigma$) é insuficiente para saturar a transição. Assim, a densidade de população do estado excitado é pequena se comparada à do estado excitado fundamental ($N' \ll N$) e a emissão estimulada do estado excitado possa ser desprezada. Assim, para condições experimentais comumente verificadas na análise de amostras gasosas com concentrações em nível de traços e, portanto, pequenas absorções, a eq. (2.3), fica reduzida a:

$$\frac{dN'}{dt} = N\Phi\sigma - \frac{N'}{\tau} \quad (2.6)$$

Para uma modulação harmônica complexa do fluxo de fótons incidente descrita

$$\Phi(r,t) = \Phi_0(r)e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

somente a parte real tem significado físico e ω representa frequência de angular de modulação. Introduzindo a eq. (2.7) na eq.(2.6), obtêm a seguinte solução:

$$N'(r,t) = \frac{N\Phi_0(r)\sigma}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \cdot e^{i(\omega t - \theta)} \quad (2.8)$$

onde

$$\theta = \arctan(\omega\tau) \quad (2.9)$$

refere-se à defasagem entre a densidade N' do estado excitado e a o fluxo de de fótons incidentes.

A taxa de calor localmente depositado (quantidade de calor por unidade de volume e por unidade de tempo) $H(r,t)$ se relaciona com $N'(r,t)$ por meio de :

$$H(r,t) = N'(r,t) \cdot E' / \tau_{nr} \quad (2.10)$$

onde E' é a energia térmica média depositada devido ao decaimento não-radiativo do estado excitado. Geralmente os processos de relaxação colisionais resultam na conversão do estado excitado para o estado fundamental. Assim, E' corresponde à energia $h\nu$ do fóton absorvido, sendo h a constante de Planck e ν a freqüência do fóton. Introduzindo as eqs. (2.5) e (2.8) na eq. (2.10) e lembrando que $E' = h\nu$, obtemos:

$$H(r,t) = \frac{N\Phi_0(r)h\nu\sigma}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \cdot e^{i(\omega t - \theta)} = H_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (2.10)$$

A intensidade da radiação incidente I_0 é dada por

$$I_0(r) = \Phi_0(r)h\nu \quad (2.11)$$

Substituindo a eq. (2.11) na eq. (2.10), segue imediatamente:

$$H(r,t) = \frac{N\sigma I_0(r)}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \cdot e^{i(\omega t - \theta)} = H_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (2.12)$$

com a amplitude da taxa de produção de calor dada por:

$$H_0(r) = \frac{N\sigma I_0(r)}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \quad (2.13)$$

Para $\omega\tau \ll 1$, ou seja, para frequências de modulação $\omega \ll 10^6 \text{ s}^{-1}$, as eqs. e conduzem a uma expressão bastante simples para a taxa de produção de calor $H(r,t)$:

$$H(r,t) = H_0(r)e^{i\omega t} \quad (2.13)$$

com

$$H_0(r) = N\sigma I_0(r) = \alpha I_0(r) \quad (2.14)$$

onde

$$\alpha = N\sigma \quad (2.15)$$

representa o coeficiente de absorção óptica da amostra absorvedora.

As eqs. (2.14)–(2.15) contém a essência da maioria dos estudos envolvendo detecção fotoacústica de gases, uma vez as condições de modulação do feixe de excitação na faixa do KHz ou menor ($\omega \ll \tau^{-1}$) e ausência de saturação óptica ($\Phi\sigma \ll \tau^{-1}$) são usualmente satisfeitas. Uma importante exceção diz respeito à detecção fotoacústica de misturas gasosas contendo CO₂ diluído em nitrogênio excitadas por um laser de CO₂ modulado na faixa de KHz. Neste caso, processos de transferência ressonante de energia entre níveis vibracionais de moléculas excitadas, provocam um atraso na taxa deposição de calor na amostra, afetando tanto a amplitude quanto a fase do sinal fotoacústico. Este efeito é reportado na literatura como efeito de resfriamento cinético [37-39].

2.3.2 GERAÇÃO E DETECÇÃO DE ONDAS ACÚSTICAS

A fonte para a geração de ondas acústicas no gás é o calor depositado local e transientemente na amostra como consequência da relaxação não-radiativa da energia modulada absorvida. Ignorando as perdas, a equação que relaciona a pressão acústica $p(r,t)$ gerada na amostra com a fonte de calor $H(r,t)$ pode ser escrita como [11]:

$$\nabla^2 p(r,t) - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 p(r,t)}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma - 1)}{c_s^2} \frac{\partial H(r,t)}{\partial t} \quad (2.16)$$

onde c_s é a velocidade do som na amostra e γ é o coeficiente adiabático do gás.

Uma vez que amplitude do sinal acústico gerado é, em geral, de amplitude muito pequena, células fotoacústicas operando no modo ressonante são vantajosas, pois permitem uma amplificação natural do sinal fotoacústico. Em tais configurações, o feixe de excitação é modulado em uma de suas freqüências naturais de ressonância acústica da cavidade fotoacústica. Nessas condições, interferências produzidas a partir da reflexão das ondas acústicas nas interfaces da célula, geram um padrão de ondas estacionárias na cavidade fotoacústica.

Assim, as ondas acústicas produzidas no regime ressonante são naturalmente amplificadas em relação à operação em modo não-ressonante. Todas as cavidades empregadas nas células fotoacústicas têm ressonâncias acústicas.

Cada distribuição particular de pressão na célula, denominada automodo do ressonador, corresponde a uma freqüência de ressonância da célula fotoacústica. Para uma cavidade cilíndrica de comprimento L_c e raio R_c , os diferentes modos acústicos são identificados por três autovalores j , m e q , que representam, respectivamente, índices radial, azimutal e longitudinal. Dentre todos os modos de uma cavidade, podemos distinguir os modos longitudinais puros ($j = m = 0$), os modos azimutais puros ($j = q = 0$) e modos

radiais puros ($m = q = 0$). Os outros autovalores estão associados a modos híbridos. As frequências de ressonância de um ressonador cilíndrico livre de perdas por difusão térmica e por viscosidade são dadas por [11]:

$$f_{jm q} = \frac{c_s}{2} \sqrt{\left(\frac{q}{L_c}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{jm}}{R_c}\right)^2} \quad (2.17)$$

onde α_{jm} é o j -ésimo zero da função de Bessel de ordem m dividido por π .

A figura 2-4 mostra os automodos puros de um ressonador cilíndrico.

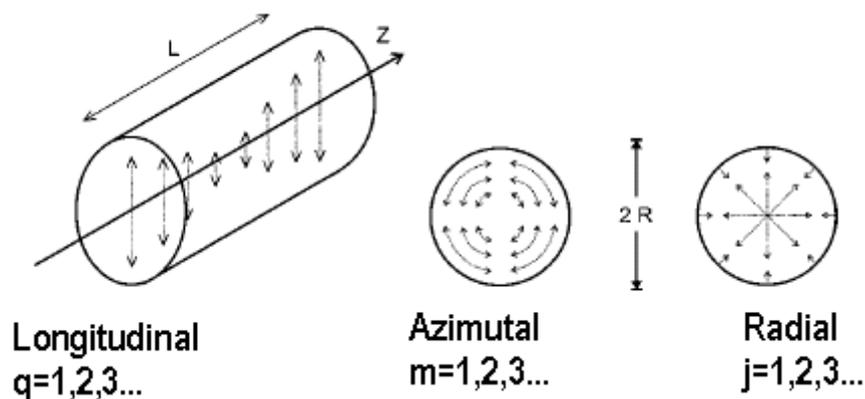


Figura 2-4 Modos longitudinais, azimutais e radiais de um ressonador cilíndrico.

Os automodos acústicos de uma cavidade fechada são as soluções da equação de onda homogênea [11] :

$$\frac{\partial^2 p(r,t)}{\partial t^2} - c_s^2 \nabla^2 p(r,t) = 0 \quad (2.18)$$

Demonstra-se que, no caso livre de perdas, as soluções da eq. (2.18) são ortogonais. No caso de um ressonador com pequenas aberturas, as soluções podem ser escritas como uma expansão em série das autofunções de um ressonador fechado livre de perdas. Além disso, pequenos orifícios

perturbam muito pouco o campo de distribuição acústico e podem ser considerados como fontes de perdas de energia acústica para o exterior do ressonador. Assim, a solução da equação de onda não-homogênea representada pela eq. (2.16) pode ser escrita como [9,11]:

$$p(r,t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t) p_n(r) \quad (2.19)$$

Na eq. (2.19) A_n e p_n são respectivamente a amplitude do n -ésimo automodo e a função adimensional de distribuição de automodos. Observemos que A_0 e A_n têm dimensões de pressão. Para um ressonador cilíndrico, a função adimensional de distribuição de automodos é dada por:

$$p_n(r) = p_{jm_q}(r, \varphi, z) = J_m(\pi\alpha_{jm}) \cos(m\varphi) \cos\left(q\pi \frac{z}{L}\right) \quad (2.20)$$

As expansões em série na eq. (2.19) podem ser usadas tanto para a excitação modulada quanto para a excitação pulsado de ressonâncias acústicas. No caso de excitação modulada, a dependência temporal $e^{i\varpi t}$ é assumida. Levando em conta que $p_n(r)$ é uma solução da equação homogênea (eq. (2.18)), a seguinte expressão pode ser obtida:

$$-\omega^2 A_0 + \sum_n (\omega_n^2 - \varpi) A_n p_n(r) = i\varpi(\gamma - 1)H(r) \quad (2.21)$$

A amplitude de pressão acústica A_0 pode ser determinada integrando-se a eq. (2.21) sobre o volume do ressonador e levando em conta o fato de que a integral de volume de todos os automodos p_n é zero. Assim, temos:

$$A_0 = \frac{(\gamma - 1) \int H(r) dV}{i\varpi V_c} \quad (2.22)$$

onde V_c é o volume do ressonador.

A amplitude A_n pode ser determinada multiplicando-se a eq. (2.21) por $p_m(r)$ e integrando sobre todo o volume do ressonador. Uma vez que os autômodos p_n e p_m são ortogonais, A_n pode ser expresso como:

$$A_n = \frac{i\omega(\gamma - 1) \int H(r) p_n(r) dV}{\left(\omega_n^2 - \omega + i \frac{\omega \omega_n}{Q_n} \right) \int |p_n(r)|^2 dV} \quad (2.23)$$

A fim de se levar em conta de modo formal o efeitos de perdas, um termo adicional contendo Q_n , o chamado fator de qualidade da ressonância, foi adicionado no denominador da eq. (2.23). Se a frequência de modulação é igual a uma das autofrequências da cavidade, a energia de vários ciclos de modulação é acumulada em uma onda estacionária e o sistema funciona como um amplificador. A amplificação final do sinal é determinada pelo total de perdas do ressonador. Após um estado inicial transiente, durante o qual a energia é acumulada em uma onda acústica estacionária, um regime estacionário é atingido no qual a energia perdida devida aos vários processos dissipativos é igual à energia recebida por ciclo devido à absorção de fótons. Na ressonância, a amplitude do sinal acústico é Q_n vezes maior do que amplitude do sinal acústico produzido no modo não-ressonante, ou seja, a amplificação é igual ao valor do fator de qualidade da ressonância Q_n . Fisicamente, o significado do fator de qualidade da ressonância é:

$$Q = \frac{2\pi \text{ energia acumulada}}{\text{energia perdida num ciclo}} \quad 2.24$$

Outra definição também comumente usada é:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (2.25)$$

onde f_0 e Δf são respectivamente a freqüência de ressonância e a meia-largura do perfil de ressonância. A meia-largura é medida entre pontos da curva de ressonância onde a amplitude é $1/\sqrt{2}$ do valor do pico de amplitude. Por isso, Δf é chamada de largura a meia altura (também conhecida em inglês pela abreviatura FWHM).

As eqs. (2.22) e (2.23) podem ser escritas de uma forma mais familiar a qual leva em conta o fato de que a densidade de calor depositado na amostra por unidade de tempo é igual ao produto do coeficiente de absorção e a intensidade da radiação excitante.

A intensidade da radiação excitante pode então ser escrita como:

$$I(r) = P_L \cdot g(r) \quad (2.26)$$

Na eq. (25), P_L refere-se à potência da luz incidente e $g(r)$ é função normalizada de distribuição de intensidade. A integral de $g(r)$, calculada sobre toda a secção transversal do feixe de luz, é normalizada a unidade. Agora, as amplitudes de pressão acústica podem ser expressas como:

$$A_0 = \frac{(\gamma - 1)L}{i\omega V_c} P_L \alpha \quad (2.27)$$

$$A_n = \frac{i\omega}{\left(\omega_n^2 - \omega + i \frac{\omega\omega_n}{Q_n} \right)} \frac{(\gamma - 1)\alpha L P_L}{V_c} \frac{\frac{1}{L} \int g(r) p_n(r) dV}{\frac{1}{V_c} \int |p_n(r)|^2 dV} \quad (2.28)$$

A amplitude da oscilação (sinal fotoacústico) é proporcional ao coeficiente

de absorção, ao caminho de absorção e à potência da radiação, mas é inversamente proporcional à frequência de modulação e ao volume do ressonador. Mais precisamente, o sinal fotoacústico é inversamente proporcional à secção transversal efetiva definida por V_c / L_c .

O último termo o lado direito da eq. (2.28), o qual a partir de agora denotaremos simplesmente por F_n , contém duas integrais que descrevem o acoplamento espacial entre o feixe de excitação e a distribuição de pressão do n -ésimo automodo acústico do ressonador. O numerador, a chamada integral de acoplamento, descreve o quão eficientemente o n -ésimo automodo acústico do ressonador é excitado pela distribuição de distribuição espacial da intensidade do feixe de luz incidente, enquanto que o denominador é simplesmente um fator de normalização do n -ésimo automodo. Portanto, o fator adimensional F_n é referido na literatura como integral de acoplamento normalizada. Escolhendo-se apropriadamente o caminho óptico do feixe de excitação, a excitação predominante de uma única ressonância pode ser obtida, ao passo que a excitação de ressonâncias indesejáveis pode ser evitada tornando suas integrais de acoplamento igual a zero. O sinal fotoacústico medido também depende da posição exata do microfone no ressonador. Se o n -ésimo automodo acústico do ressonador é excitado e o microfone está colocado na posição r_M , então a pressão acústica em r_M pode ser expressa por:

$$p(r_M, t) = \left[A_0 + \sum_n A_n(t) p_n(r_M) \right] e^{i\omega t} \quad (2.29)$$

Substituindo a eq.(2.28) na eq.(2.29) temos que a pressão acústica como função da frequência de modulação é dada por:

$$p(r_M, \omega) = \frac{(\gamma - 1)L}{V_c} \left(\frac{1}{i\omega} + \sum_n \frac{i\omega F_n p_n(r_M)}{\omega_n^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_n}{Q_n}} \right) \alpha W_L \quad (2.30)$$

Pela eq. (2.30), podemos perceber que a supressão de uma determinada ressonância indesejada também pode feita simplesmente colocando o microfone num nodo deste automodo particular.

Se a freqüência de modulação é muito menor que a mais baixa das freqüências de ressonância da cavidade, a célula é operada no modo não-ressonante. Neste caso, o comprimento de onda das ondas acústicas geradas é muito maior do que as dimensões da célula e, portanto, ondas estacionárias não podem ser geradas. O sinal fotoacústico corresponde então ao primeiro termo da expansão em série apresentada na eq.(2.19). Isto é válido somente para ressonadores fechados, uma vez que em um ressonador aberto a variação de pressão força a entrada e saída de gás até o equilíbrio de pressão seja restaurado no mesmo. Se um ressonador aberto é construído no interior de uma célula fotoacústica fechada, então a pressão gerada pelo efeito fotoacústico será distribuída por todo o volume da célula. Portanto, para levar tal fato em consideração, devemos substituir na eq. (2.27) o volume do cilindro ressonador pelo volume total da célula fotoacústica.

Para a operação em modo ressonante, conforme já comentamos, a freqüência de modulação é ajustada para uma das autoressonâncias da célula fotoacústica, ou seja, $\omega = \omega_n$. Como podemos perceber pela eq.(2.30) não apenas o m -ésimo automodo, mas, sim, todo os automodos serão excitados. A amplitude da ressonância é proporcional ao fator de qualidade Q_m enquanto as amplitudes das outras ressonâncias são inversamente proporcionais a $\omega_n^2 - \omega_m^2$. Portanto, ressonâncias distantes não serão eficientemente excitadas. Além disso, como discutido anteriormente, certas freqüências ressonância podem ser suprimidas uma vez que a integral de acoplamento pode ser zero para certas condições de simetria, por exemplo, os modos azimutais não podem ser excitados se o feixe de excitação cilíndrico propaga-se exatamente ao longo do eixo de simetria da cavidade ressonante cilíndrica.

Se as autofreqüências estão bem separadas (resolvidas no domínio da freqüência) e o fator de qualidade Q da ressonância é grande o suficiente, a excitação da ressonância selecionada pode ser muito mais eficiente do que a das outras autoressonâncias. Assim, a expansão em série da pressão acústica

apresentada na eq.(2.19) pode ser aproximada por único termo. Neste caso a amplitude de pressão acústica $A(r_M, \omega_n)$ da eq.(2.19) é dada pela amplitude da ressonância $A_n(r_M, \varpi_n)$ da n -ésima ressonância fazendo $\omega = \omega_n$ na eq.(2.28):

$$A_n(r_M, \omega_n) = \frac{(\gamma - 1)L_c F_n Q_n}{V_c \omega_n} \alpha P_L \quad (2.31)$$

Devemos, contudo, ressaltar que se o fator de qualidade Q da ressonância selecionada não for suficientemente grande, as contribuições de outras ressonâncias para o sinal fotoacústico não podem ser desprezadas. Assim para casos fatores de qualidade baixos ($Q < 50$), temos:

$$p(r_M, \omega_n) = \frac{(\gamma - 1)L_c}{V_c} \left(\frac{1}{i\omega_n} + \frac{F_n p_n(r_M) Q_n}{\omega_n} + \sum_{j \neq n} \frac{i\varpi_n F_j p_j(r_M)}{\varpi_j^2 - \omega_n^2 + \frac{\omega_j \omega_n}{Q_j}} \right) \alpha P_L \quad (2.32)$$

Dois termos podem ser distinguidos no lado direito das eqs. (2.31) e (2.32). Primeiramente, devemos notar que fator αP_L representa a energia óptica absorvida e depositada na amostra na forma de calor. Por outro lado, os prefatores que multiplicam αP_L na eqs. (2.31) e (2.32) são totalmente independentes dos processos de absorção enfrentados pela amostra e podem ser considerados como constantes características de arranjos para ressonadores fotoacústicos. Denotando esta quantidade por $C_n(\varpi_n)$ a amplitude do sinal fotoacústico pode ser escrita por:

$$A_n = C_n(\omega_n) \alpha P_L \quad (2.33)$$

A quantidade $C_n(\varpi_n)$ descreve a sensibilidade do ressonador fotoacústico numa da freqüência de ressonância e é usualmente chamada na literatura fotoacústica de “constante da célula fotoacústica”. A constante da

célula depende de sua geometria, da frequência e do fator de qualidade da ressonância selecionada para a detecção fotoacústica e, além disso, também depende do acoplamento espacial entre o feixe excitante e o padrão das ondas estacionárias. Portanto, alguns autores preferem usar o termo constante do arranjo fotoacústico no lugar de constante da célula.

A constante de arranjo de um ressonador com fator de qualidade alto é uma quantidade bem definida (ver eq. (2.21)) e pode ser calculada com precisão levando-se em as suas dimensões geométricas, constantes acústicas, os parâmetros do feixe e a função de distribuição dos automodos. Por outro lado, a constante de arranjo de ressonadores com fatores de qualidades baixos são funções complicadas de vários automodos e não podem ser calculadas com precisão, sendo determinadas experimentalmente por meio de medidas de calibração realizadas misturas gasosas certificadas.

Embora, em princípio, a expressão para a amplitude do sinal fotoacústico dado pela eq. (2.27) seja válida somente para ressonadores com alto fator de qualidade, ela também podem ser usada para se estimar a sensibilidade de ressonadores com fatores de qualidade moderados ($10 < Q < 50$). Assim, percebe-se que sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção α , ao fator de qualidade Q e à potência da radiação incidente P_L sendo inversamente proporcional à área de secção transversal efetiva (definida pela razão V_c/L_c) e à frequência de modulação ω . A sensibilidade do ressonador na ressonância ω_n do n -ésimo automodo pode ser representada pela constante de arranjo $C_n(\omega_n)$ acima discutida. Assim, podemos escrever:

$$C_n(\omega_n) = \frac{A_n}{\alpha P_L} = \frac{(\gamma - 1)L_c F_n Q_n}{V_c \omega_n} \quad (2.34)$$

Baseado nas unidades usualmente empregadas para A_n (Pa), α (cm^{-1}) e P_L (W), a constante de arranjo é comumente expressa em Pa cm/W . Constantes de arranjo expressas em V cm/W também são comumente encontradas na literatura. Neste caso, a constante de arranjo $C_n(\omega_n)$ é

multiplicada pela sensibilidade do microfone R_M (tipicamente 10-100mV/Pa) dada em V/Pa.

2.4 ANÁLISE DO SINAL FOTOACÚSTICO

2.4.1 AMOSTRAS GASOSAS MONOCOMPONENTES

As secções a seguir enfocam a análise do sinal fotoacústico em gases supondo, que a radiação incidente é modulada em intensidade em numa das freqüências ressonância acústica da célula fotoacústica (regime de operação ressonante). Dois casos fundamentais devem ser distinguidos: amostras gasosas monocomponentes e amostras multicomponentes.

Baseando-se na eq. (2.33), temos que na ressonância $\omega = \omega_n$, amplitude do sinal fotoacústico (em V) registrado por um microfone de sensibilidade R_M (V/Pa) colocado em $r = r_M$ é dado por:

$$U = R_M C_n(\omega_n) \alpha P_L \quad (2.35)$$

A eq. (2.35) também pode ser alternativamente expressa como:

$$U = R_M C_n(\omega_n) N_{tot} c \sigma P_L \quad (2.36)$$

pois $\alpha = N_{tot} c \sigma$, onde N_{tot} é a densidade total de moléculas na mistura (para uma pressão de 1013hPa e temperatura de 20°C, $N_{tot} \approx 2,5 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm³), c é a concentração dos de gás absorvedor e σ é sua secção de choque para o comprimento de onda λ do feixe de excitação.

As eqs. (2.35) e (2.36) revelam a linearidade da magnitude do sinal fotoacústico em relação a sensibilidade do microfone, a constante de arranjo, a concentração do gás absorvedor e a potência da radiação incidente. Contudo, devemos salientar que as relações simples representadas pelas eqs. (2.35) e (2.36) somente se aplicam se o período de modulação for longo comparado com o tempo de relaxação das moléculas excitadas e na ausência de

saturação óptica.

Com base na eq.(2.35) temos que coeficiente de absorção mínimo detectável α_{\min} pode ser calculado por:

$$\alpha_{\min} = \frac{U_{\min}}{C_n(\omega_n)R_M P_L} \quad (2.37)$$

onde U_{\min} é o sinal mínimo detectável o qual usualmente é medido fazendo-se passar pela célula fotoacústica um fluxo de um gás não-absorvedor inerte (geralmente ar sintético ou nitrogênio).

Com base nas eqs. (2.36) e (2.35), a concentração mínima detectável de um gás absorvedor com secção de choque σ diluído num gás não-absorvedor com densidade total N_{tot} é dada por:

$$c_{\min} = \frac{1}{N_{tot}} \cdot \frac{\alpha_{\min}}{\sigma} = \frac{U_{\min}}{N_{tot} C_n R_M (\omega_n) \sigma P_L} \quad (2.38)$$

Como facilmente se pode inferir da eq.(2.38), o limite de detecção de um sistema fotoacústico é favorecido pelo emprego de fontes de radiação com emitindo altas potências numa faixa onde a molécula alvo apresenta elevada secção de choque de absorção (ex. laser de CO₂) juntamente com células fotoacústicas otimizadas e dotadas de microfones sensíveis.

2.3.2 Amostras Gasosas Multicomponentes

Na prática, as principais aplicações da detecção fotoacústica de gases envolvem misturas multicomponentes (ex. monitoramento de ar ambiente, de exaustão de veículos, de gases emitidos por sistemas biológicos, etc.). Portanto, nestes casos, é necessário analisar amostras que contém G gases absorsores.

A análise fotoacústica de misturas multicomponentes é realizada medindo-se o sinal fotoacústico em um conjunto de comprimento de ondas $\lambda_l (l = 1, \dots, L)$,

cuidadosamente selecionados com base nos espectros de absorção individuais dos gases componentes da mistura, resultando no sistema de equações lineares

$$U(\lambda_l) = U_l = C_n(\omega_n) R_M P_L(\lambda_l) N_{tot} \sum_{g=1}^G c_g \sigma_{lg} \quad (2.39)$$

com $l = 1, \dots, L$; $g = 1, \dots, G$ e $L \geq G$.

Na eq.(2.39) $P_L(\lambda_l)$ é a potência da laser quando sintonizado numa linha de emissão l cujo comprimento de onda é λ_l , c_g é a concentração do gás g e σ_{lg} corresponde a secção de choque de absorção do gás g para a linha do laser l . Formalmente, a solução da eq. (38) pode ser expressa como:

$$c_g = \frac{1}{CN_{tot}} \sum_{l=1}^L (\sigma_{lg})^{-1} \left(\frac{U_l}{P_l} \right) \quad (2.40)$$

onde $(\sigma_{lg})^{-1}$ é a matriz inversa da matriz (σ_{lg}) .

A efetividade deste método para a análise de misturas multicomponentes depende fortemente da natureza da matriz (σ_{lg}) . O caso trivial é representado por uma matriz diagonal (σ_{lg}) , onde um conjunto de comprimentos de onda λ_l pode ser selecionado de modo que a absorção por somente um único gás componente g ocorra em cada λ_l [6].

Entretanto, este caso ideal sem interferências entre as absorções dos gases componentes de uma mistura multicomponente dificilmente ocorre. Ao contrário, considerável esforço é necessário para discriminar os vários componentes, bem como para identificar qualquer componente inesperado. Algoritmos iterativos empregando regressão por mínimos quadrados baseados no conhecimento prévio das secções de choque absorção (σ_{lg}) têm sido desenvolvidos para o ajuste do espectro fotoacústico de amostras multicomponentes [26,38,39]. Nestes algoritmos, em geral, uma rotina é

iterativamente repetida até as concentrações c_g convergem após um determinado número de iterações. Diferenças entre o espectro experimental e o teórico em uma linha específica do laser de comprimento de onda λ_l , ou em certa região espectral, podem ser usados na identificação de espécies adicionais, originalmente não incluídas no *fit*.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DE DETECTORES FOTOACÚSTICOS

3.1 – INTRODUÇÃO:

Neste capítulo são apresentadas e discutidas medidas experimentais realizadas visando à caracterização e a comparação detalhada das sensibilidades de dois detectores fotoacústicos diferentes: um detector fotoacústico diferencial desenvolvido na Universidade de Heidelberg (Alemanha) e um detector fotoacústico multi-microfonado (oito microfones) construído no Instituto Politécnico de Zurique (Suíça).

Uma análise crítica dos problemas relacionados com a falta de convenção acerca das definições de constante de célula fotoacústica, sinal fotoacústico mínimo detectável e concentração mínima detectável é feita na seção 3.2.

A descrição da montagem experimental é apresentada na seção 3.3. Os procedimentos experimentais utilizados para a determinação da sensibilidade de cada uma das células fotoacústicas são detalhados na seção 3.4. Os resultados são apresentados e discutidos na seção 3.5. Na seção 3.6 as sensibilidades destes dois detectores são criticamente comparadas com as sensibilidades de outros detectores FA de gases relatados na literatura. Por fim, as conclusões são expostas na seção 3.7.

3.2 – SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO DE DETECTORES FOTOACÚSTICOS DE TRAÇOS DE GASES:

3.2.1 – SENSIBILIDADE:

A sensibilidade de um detector fotoacústico é tradicionalmente caracterizada pela constante da célula F (em Pa.cm/W), a qual fornece a

pressão acústica gerada pela absorção de 1W de luz monocromática incidente no detector fotoacústico preenchido com um gás que tem um coeficiente de absorção de 1cm^{-1} para o comprimento de onda da luz incidente. Essa definição utiliza a proporcionalidade do sinal fotoacústico em relação à potência da luz incidente e em relação ao coeficiente de absorção. Uma vez que essa dependência linear é válida por várias ordens de grandeza [11], o sinal elétrico produzido pelo detector fotoacústico pode ser expresso como:

$$U_{FA} = R_M \cdot F \cdot \alpha \cdot P, \quad (3-1)$$

onde R_M , F , α e P são respectivamente a sensibilidade do microfone (em V/Pa), a constante da célula (em Pa.cm.atm/W), o coeficiente de absorção (em $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) e a potência da luz incidente (em W). A dimensão da constante da célula reflete o fato de que o coeficiente de absorção depende da pressão do gás. No caso de medidas de traços de gases a pressão ambiente, a dependência em relação à pressão é geralmente negligenciada e a dimensão da constante da célula é escrita em Pa.cm/W.

O produto de R_M e F é geralmente denotado por C e é também chamada de constante da célula em muitas publicações. A fim de se evitar ambigüidades nos referiremos nesse trabalho a F e C , respectivamente como sendo a constante de pressão da célula e a constante de voltagem da célula.

A expressão do sinal fotoacústico pode ser escrita alternativamente como:

$$U_{FA} = C \cdot \alpha \cdot P \quad (3-2)$$

A partir da constante de voltagem da célula é fácil determinar a sensibilidade do detector fotoacústico para uma dada molécula. Seja a quantidade α_{1ppb} o coeficiente de absorção de 1ppb do traço de gás a ser medido. O produto de C e α_{1ppb} fornece a sensibilidade do detector fotoacústico para aquele gás:

$$C[\text{V.cm/W}] \cdot \alpha_{1ppb}[\text{cm}^{-1}/\text{ppb}] = S[\text{V/W/ppb}] \quad (3-3)$$

A equação (3-3) também pode ser usada para determinação da constante de voltagem de detectores fotoacústicos. A sensibilidade S pode ser determinada por uma medida de calibração realizada com diferentes concentrações do traço de gás. Ela corresponde ao coeficiente angular da função linear ajustada à curva experimental sinal fotoacústico *versus* a concentração do gás. A constante de voltagem da célula pode ser determinada dividindo-se a sensibilidade pelo α_{1ppb} do gás. A constante de pressão F pode ser determinada dividindo-se C pela sensibilidade do microfone.

A constante de voltagem da célula é mais apropriada par aplicações práticas do que a constante de pressão da célula, pois ela pode ser determinada a partir de medidas de calibração dispensando o conhecimento prévio da sensibilidade do microfone. A sensibilidade do microfone é uma propriedade importante que, em geral, não é conhecida com a precisão suficiente. Os microfones de eletreto usados na maioria dos detectores fotoacústicos não são calibrados. Somente o valor típico da sensibilidade é fornecido pelo fabricante para uma dada voltagem e uma dada freqüência. As sensibilidades reais dos microfones, quando medidas com precisão em laboratórios especializados, podem apresentar discrepâncias de 30 a 40% em relação ao valor nominal típico fornecido pelo fabricante [11]. Além disso, a sensibilidade do microfone também depende da forma com que o microfone é conectado ao circuito elétrico do detector fotoacústico. Portanto, a sensibilidade de um mesmo microfone pode variar de uma ordem de grandeza dependendo da sua conexão no circuito e da voltagem de alimentação.

A constante de pressão da célula F relaciona-se com as propriedades óptico-acústicas do detector fotoacústico. Essa grandeza é proporcional ao fator de qualidade do ressonador acústico, ao coeficiente adiabático do gás a ser medido, a integral de acoplamento que descreve o acoplamento entre a distribuição espacial do feixe de laser e os alto modos acústicos do ressonador, sendo também inversamente proporcional a freqüência de ressonância e a secção de choque efetiva do ressonador (definida como a razão entre o volume do ressonador e o caminho óptico do feixe de luz dentro do ressonador).

A lista acima revela que a constante de pressão da célula pode depender do gás investigado, da temperatura e da pressão (freqüência de

ressonância e fator de qualidade Q), assim como do perfil espacial e do alinhamento do feixe de luz (integral de acoplamento). Para medidas de traços de gases, entretanto, a amostra gasosa é constituída praticamente de nitrogênio (N₂), a pressão é próxima da atmosférica e a dependência da frequência de ressonância em relação à temperatura pode ser compensada pelo ajuste automático ou manual da frequência de ressonância ao pico de ressonância. Assim, a influência desses fatores sobre a constante da célula acaba sendo bastante reduzida. A possível dependência da constante da célula em relação ao alinhamento óptico é um problema mais difícil de controlar. O detector fotoacústico é geralmente alinhado de modo a se obter o máximo de potência transmitida através da célula e um mínimo de sinal de fundo (sinal background). O alinhamento ótimo, entretanto, é muito sensível a pequenas mudanças. Portanto, diferentes constantes de células podem ser obtidas para um mesmo detector fotoacústico usando-se diferentes alinhamentos ópticos.

Apesar da discussão crítica apresentada acima, as constantes de células (C e F) continuam ser as melhores propriedades características para a comparação das sensibilidades de diferentes detectores fotoacústicos. A constante de voltagem da célula C será usada neste trabalho para comparação das sensibilidades de dois detectores fotoacústicos. A propriedade medida diretamente para caracterizar a sensibilidade de uma célula fotoacústica, ou seja, a sua sensibilidade S, depende do coeficiente de absorção da molécula a ser medida num dado comprimento de onda do laser. Para um mesmo detector fotoacústico os valores de S serão diferentes para diferentes moléculas e para diferentes comprimentos de onda do laser. Contudo, a sensibilidade S pode ser usada para comparar diferentes detectores fotoacústicos no caso de as medidas serem realizadas num mesmo comprimento de onda e com o mesmo gás.

3.2.2 – LIMITES DE DETECÇÃO:

A constante de voltagem da célula também pode ser usada para se definir o coeficiente de absorção mínimo detectável denotado por α_{\min} . O valor

de α_{\min} pode ser calculado dividindo-se o sinal fotoacústico mínimo detectável $U_{FA\min}$ pelo produto da constante da célula com a potência do laser:

$$\alpha_{\min} = \frac{U_{FA\min}}{C.P} \quad (3-4)$$

A quantidade α_{\min} é, depois da constante da célula C, a segunda propriedade característica da célula fotoacústica.

Enquanto o coeficiente de absorção mínimo α_{\min} caracteriza a sensibilidade do detector fotoacústico de forma independente do gás que está sendo medido, a concentração mínima detectada c_{\min} é usada para caracterizar a sensibilidade do detector fotoacústico para uma dada molécula em um dado comprimento de onda. O valor da concentração mínima detectável c_{\min} pode ser calculado dividindo-se o coeficiente de absorção mínimo detectável α_{\min} pelo coeficiente de absorção de 1ppb da molécula em questão α_{1ppb} :

$$c_{\min} = \frac{\alpha_{\min}}{\alpha_{1ppb}} = \frac{U_{FA\min}}{CP\alpha_{1ppb}} \quad (3-5)$$

Infelizmente, tanto a definição de α_{\min} quanto a de c_{\min} são fortemente dependentes da definição do sinal mínimo detectável $U_{FA\min}$. O problema é que não há, entre os pesquisadores da área fotoacústica, uma definição de $U_{FA\min}$ convencionalmente aceita. Três definições diferentes têm sido adotadas. A mais conservadora, considera como sinal mínimo detectável $U_{FA\min}$ o sinal de fundo medido com um gás não-absorvedor. Os mais otimistas, consideram o sinal mínimo detectável $U_{FA\min}$ como sendo igual ao ruído. Mais recentemente, a maioria dos autores têm definido $U_{FA\min}$ como sendo igual ao desvio padrão do sinal de fundo. No entanto, o desvio padrão obtido depende do método de medida. Por exemplo, ele pode ser significativamente reduzido aumentando-se a constante de tempo do lock-in.

Portanto, a constante da célula ainda representa a melhor alternativa para se comparar a sensibilidade de diferentes sistemas de detecção fotoacústica de gases.

3.3 – MONTAGEM EXPERIMENTAL:

A fim de garantir uma comparação realista das sensibilidades de duas células fotoacústicas diferentes, cada uma delas foi caracterizada utilizando-se condições de medida e instrumentação idênticas (Figuras 3.1 e 3.2).

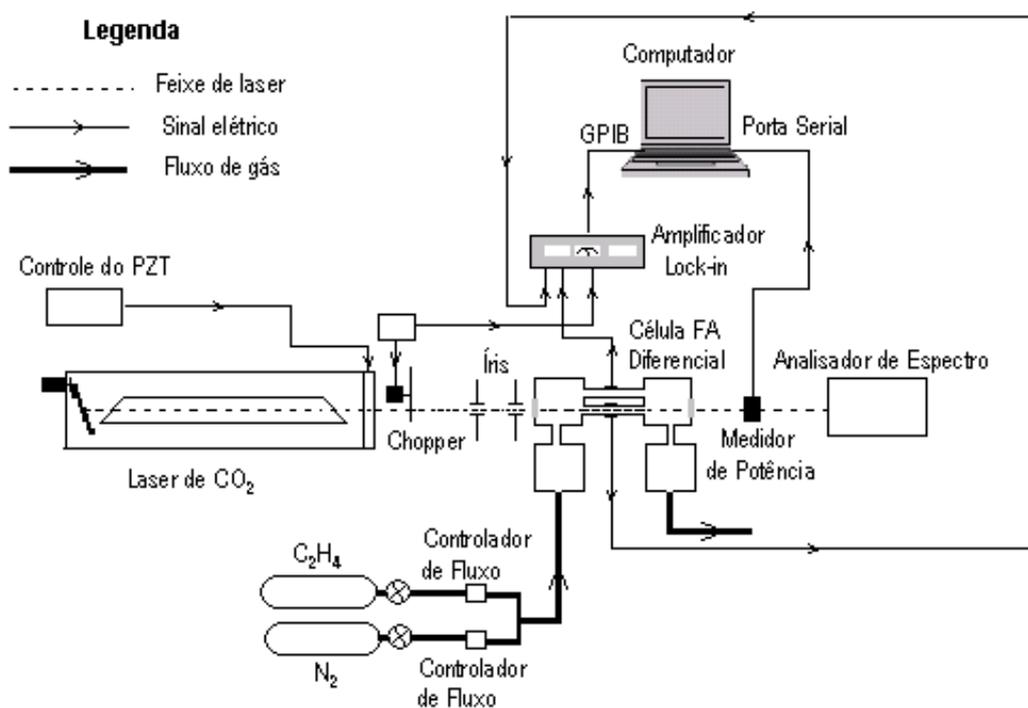


Figura 3-1 Montagem experimental empregada na caracterização da célula fotoacústica diferencial.

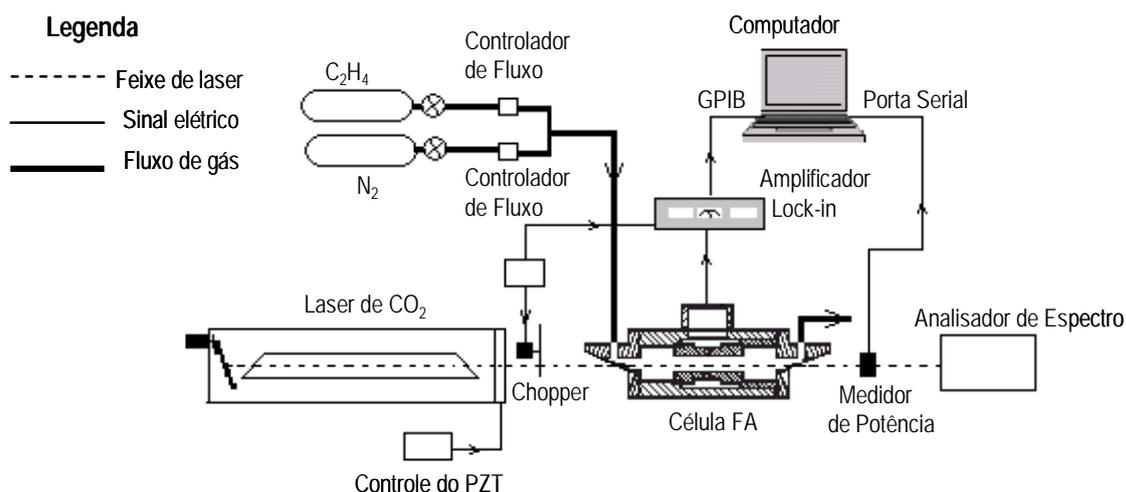


Figura 3-2 Montagem experimental empregada na caracterização da célula fotoacústica multi-microfonada.

A seguir, os principais componentes destas montagens experimentais são detalhados.

3.3.1 – LASER DE CO₂:

A fonte de radiação empregada nestes experimentos foi um laser de $C^{12}O_2^{16}$ de ondas contínuas (Laser Teach Group, 15-626G). Este laser pode ser discretamente sintonizado em cerca de 60 linhas espectrais entre 9.8 e 10.2 μm . Dependendo da transição selecionada, potências de até 15W podem ser obtidas. A figura 3-3 mostra as potências (após modulação com chopper) emitidas pelas transições correspondentes a banda da 10P do laser de CO₂.

A seleção de uma determinada linha espectral de emissão do laser de CO₂ é feita manualmente através de um micrômetro que gira uma rede de difração. Uma sintonização fina e uma otimização da potência emitida podem ser obtidas ajustando-se o comprimento da cavidade óptica do laser por meio de um elemento PZT. Este PZT é capaz de deslocar levemente (por alguns μm) o espelho semitransparente da cavidade óptica do laser.

O laser é operado no modo TEM₀₀, sendo que o seu feixe tem um diâmetro típico de 3.7 mm e um ângulo de divergência de 3.7 mrad ($1/e^2$).

A refrigeração do laser é feita por meio de fluxo contínuo de água (~1L/min) à temperatura de 20°C.

A estabilidade do laser em relação à potência e a frequências, emitidas são respectivamente $\pm 0,5\%$ e $\pm 1\text{MHz}$.

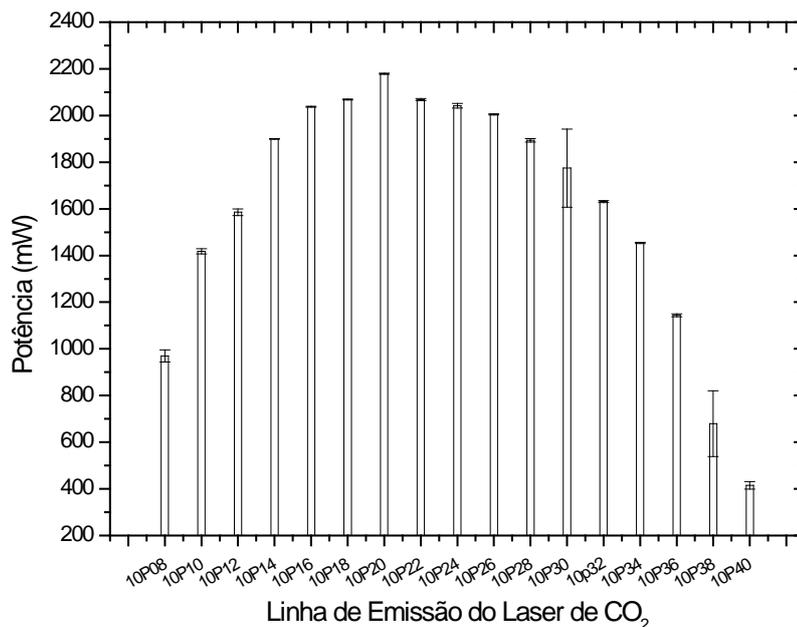


Figura 3-3 Banda 10P do espectro de emissão do laser de CO₂

3.3.2 – SISTEMA DE MODULAÇÃO:

Um modulador mecânico (New Focus 3605) foi empregado para modular em intensidade o feixe de laser de CO₂. A frequência de rotação do modulador mecânico (chopper) pode ser variada entre 100Hz e 6KHz com um incremento mínimo de 10 Hz.

3.3.3 – DETECTORES FOTOACÚSTICOS:

Os dois detectores fotoacústicos que foram caracterizados neste trabalho são descritos a seguir.

A) DETECTOR FOTOACÚSTICO DIFERENCIAL

O detector fotoacústico diferencial foi projetado de modo a garantir alta sensibilidade, resposta rápida e baixos níveis de ruídos eletrônicos e acústicos. Ele é mostrado de forma esquematizada na figura 3-4.

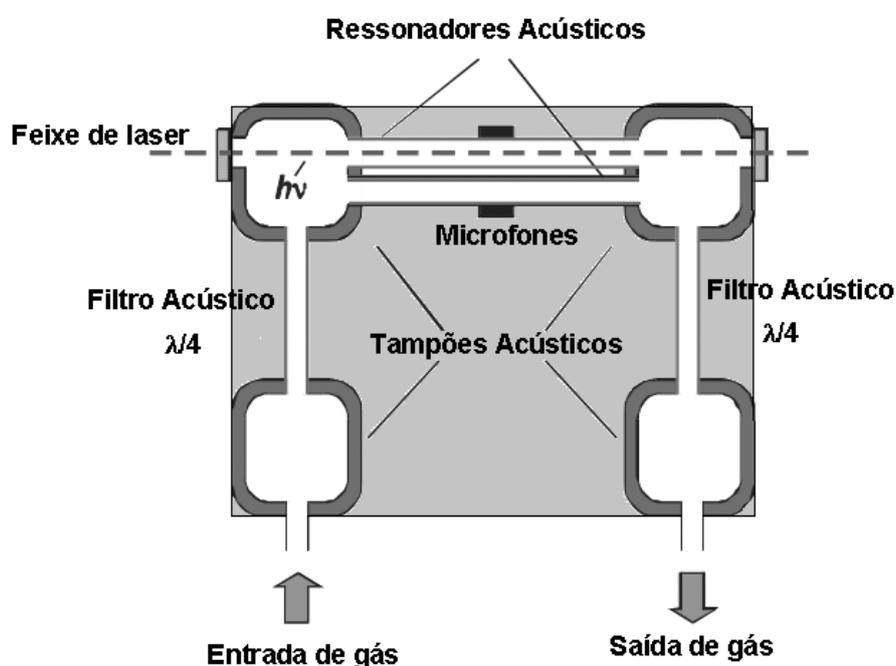


Figura 3-4 Esquema da célula fotoacústica diferencial

O detector fotoacústico diferencial possui um *design* inovador no qual dois tubos ressonantes cilíndricos (diâmetro de 5,5mm e comprimento de 4cm) são montados em paralelo, tendo em suas extremidades tampões acústicos que contribuem para a redução dos ruídos relacionados com o fluxo de gás assim como para a minimização do sinal de background proveniente do aquecimento das janelas do detector FA.

Em cada tubo ressonante existe um microfone sensível (Knowles 3029). Cada microfone é instalado na mesma posição nos dois tubos ressonantes.

Além disso, estes dois microfones são criteriosamente selecionados de modo a apresentarem propriedades e respostas praticamente idênticas. Neste arranjo altamente simétrico, o fluxo de gás passa pelos dois tubos ressonantes. Entretanto, apenas um dos tubos ressonantes é atravessado pelo feixe de excitação óptica (feixe de laser). Como consequência, temos que os ruídos e o background são igualmente detectados pelos dois microfones, enquanto que o sinal FA induzido pela absorção do feixe de laser só é detectado pelo microfone colocado no tubo ressonante que é atravessado pelo laser. Assim, fazendo-se a subtração (vetorial) dos sinais detectados pelos dois microfones, obtêm-se uma significativa supressão dos ruídos e do background e, portanto, um aumento da sensibilidade. A figura 3.5 mostra uma foto em que se pode observar os detalhes da parte interna do detector FA diferencial.

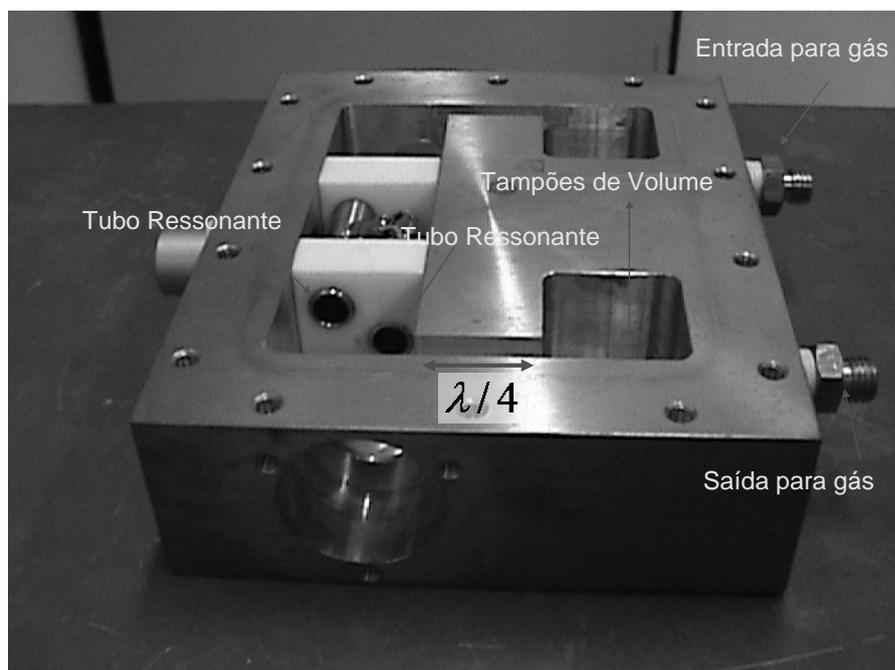


Figura 3.5 – Fotografia mostrando o interior da célula fotoacústica diferencial.

O detector FA diferencial opera no modo ressonante com frequência de ressonância em torno de 3,8KHz (primeiro modo longitudinal) e é equipado com janelas de seleneto de zinco dotadas de *coating* anti-reflexão.

Esta célula fotoacústica tem sido empregada com sucesso na detecção de gases com o emprego de laser de diodo e lasers QCL. Contudo, até onde

sabemos, esta é a primeira vez que tal célula é usada em combinação com um laser de CO₂.

B) DETECTOR FOTOACÚSTICO MULTI-MICROFONADO

A figura 3.6 mostra um esquema do detector FA multi-microfonado. Ele é constituído de um tubo ressonante (67mm de comprimento e 18mm de diâmetro) interposto entre dois tampões acústicos. Um conjunto de oito microfones (Knowles EK – series) sensíveis são simetricamente colocados ao longo do anel central do tubo ressonante.

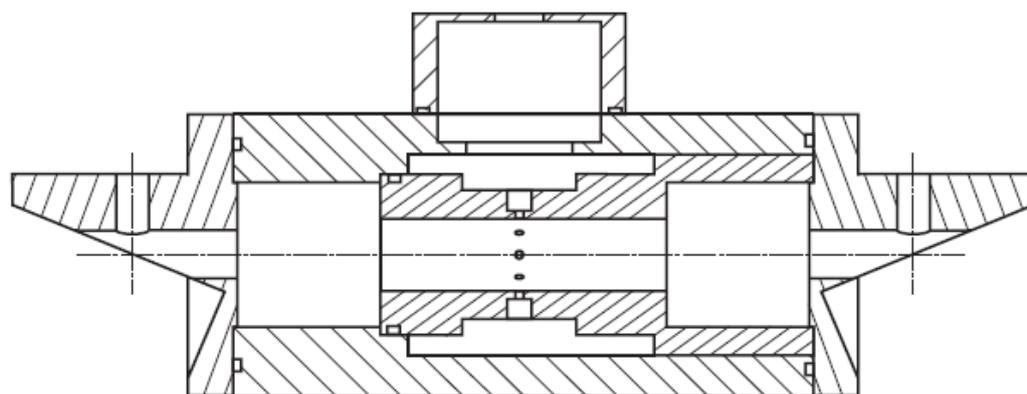


Figura 3.6 – Esquema da célula fotoacústica multi-microfonada.

O sinal de cada microfone é somado por um pré-amplificador operacional com um ganho igual a 10. As janelas ópticas são de seleneto de zinco e são montadas em ângulo de Brewster. Este detector opera no modo ressonante e permite fluxo de gás de até 1,0 L/min.

3.3.4 – PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO DO SINAL FOTOACÚSTICO:

O sinal fotoacústico (amplitude e fase) detectado pelo microfone existente na célula fotoacústica foi processado por um amplificador síncrono (lock-in, E&G, Princeton Applied Research Instruments Inc, modelo 186 A) usando como referência a frequência de rotação do modulador mecânico. Em

todas as medidas, o lock-in foi utilizado com uma constante de tempo de 300ms. Após o processamento feito pelo lock-in o sinal FA foi enviado para um computador por meio de uma placa GPIB.

3.3.5 – MONITORAMENTO DA POTÊNCIA DO LASER:

A fim de corrigir eventuais variações do sinal fotoacústico devido à flutuação da potência do laser, a normalização do sinal fotoacústico foi feita dividindo este pela correspondente potência. A potência do laser foi monitorada por meio de medidor de potência (Ophir Optronics Inc, modelo 30 A) e foi enviada ao computador por meio de uma porta paralela.

3.3.6 – ANALISADOR DE ESPECTROS:

O comprimento de onda emitido pelo laser de CO₂ foi verificado e continuamente monitorado por meio de um analisador de espectro (Macken Instruments Inc, modelo 16 A).

3.3.7 – GÁS CALIBRADOR:

Neste trabalho, os dois detectores fotoacústicos foram caracterizados utilizando-se o etileno como gás de calibração. Tal escolha se deve a vários fatores. Em primeiro lugar, o etileno apresenta um intenso e característico pico de absorção na transição 10P14 (949,48 cm⁻¹) do laser, correspondendo a um coeficiente de absorção igual a $\alpha = 30,4 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [40]. A figura 3.7 mostra o espectro de absorção do etileno para os comprimentos de onda emitidos por um laser de CO₂ [40].

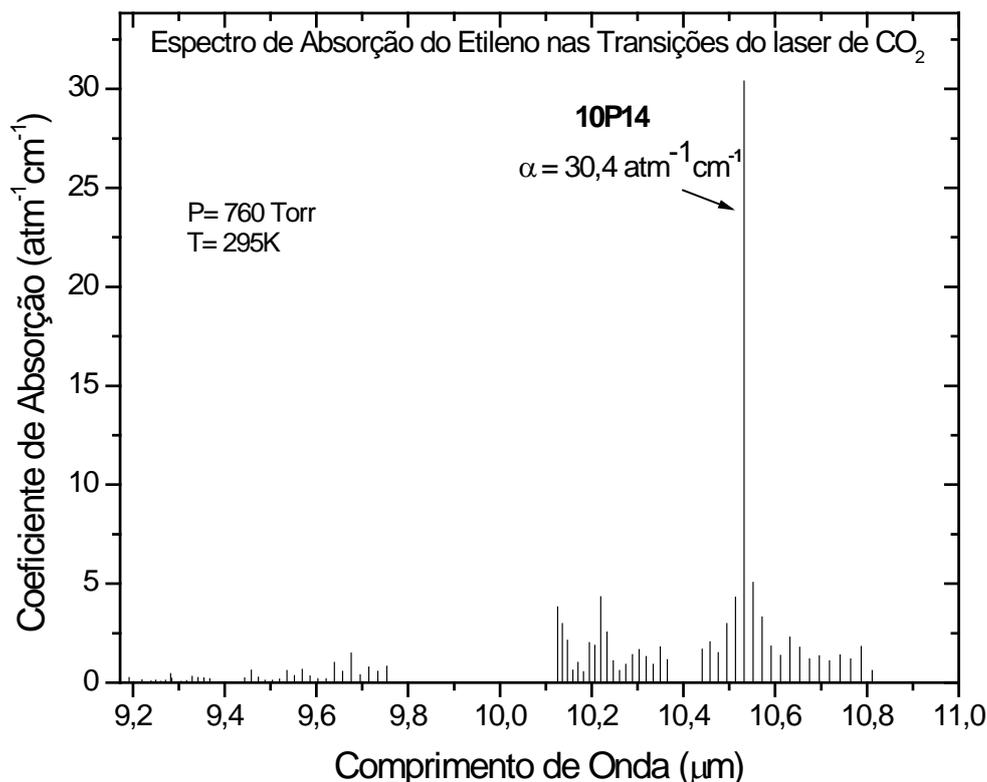


Figura 3.7 – Espectro de absorção do etileno nas transições do laser de CO₂. Valores relatados na referência [40].

Outro aspecto que favorece a utilização do gás etileno como calibrador de detectores fotoacústicos combinados com laser de CO₂ é fato de a molécula de etileno ser bastante estável e não apresentar momento de dipolo permanente, de modo que ela não exibe efeitos pronunciáveis de desorção/adsorção nas paredes do detector [4,6,7]. Além disso, o etileno é uma molécula cujo monitoramento é relevante tanto do ponto de vista ambiental quanto do biológico [4,6,7]. Ele é lançado na atmosfera por tanto por fontes antrópicas e quanto por fontes naturais. As principais fontes antrópicas são a exaustão de veículos automotivos e as emissões das indústrias petroquímicas e as das fábricas que produzem polietileno. O etileno é também um importante hormônio fito-vegetal que desempenha um papel central em uma série de processos fisiológicos, tais como a renascência, desenvolvimento das raízes, crescimento e a maturação de frutos [28]. Ele também pode ser emitido por algumas algas e por certos microorganismos

existentes no solo. Como poluente atmosférico, o etileno desempenha um importante papel no complexo mecanismo da formação do chamado *smog* fotoquímico. Além disso, níveis de etileno acima de 30ppb podem afetar a vegetação e alguns estudos indicam um potencial carcinogênico.

3.4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais apresentados nesta seção foram primeiramente aplicados na caracterização da célula fotoacústica diferencial e, em seguida, tais procedimentos experimentais foram também aplicados visando à caracterização da célula fotoacústica multi-microfonada. Com isso, buscou-se criar condições que permitissem uma comparação realística das sensibilidades destas células fotoacústicas.

Três etapas básicas podem ser distinguidas nos procedimentos envolvidos na caracterização das células fotoacústicas:

- ❶ Alinhamento óptico da célula e minimização do sinal de fundo.
- ❷ Determinação das frequências de ressonância acústicas e dos seus respectivos fatores de qualidade.
- ❸ Medição do sinal fotoacústico para diferentes concentrações conhecidas de um gás absorvedor de modo a se obter uma curva de calibração

3.4.1 – ALINHAMENTO ÓPTICO DA CÉLULA E MINIMIZAÇÃO DO SINAL DE FUNDO

Estando o feixe de laser dirigido ao longo do eixo Z, a célula FA foi fixada sobre um suporte dotado de dois micrômetros capazes de deslocá-la com precisão ao longo dos eixos Y e X. Com o medidor de potência colocado atrás da célula fotoacústica e fazendo-se fluir no interior desta um fluxo de 5L/h de nitrogênio ultra-puro, monitorou-se simultaneamente, à medida que se buscava o melhor alinhamento, o sinal fundo (*background*) e a potência

transmitida. Um alinhamento ótimo é obtido quando se tem o máximo de potência transmitida e um mínimo de sinal de fundo. Somente após um cuidadoso e paciente trabalho de alinhamento tal condição foi atingida. No caso particular da célula fotoacústica diferencial, dado o pequeno diâmetro do seu tubo ressonante, fez-se necessário a utilização uma de íris para a redução do diâmetro do feixe de luz. Uma íris com abertura de cerca de 2mm foi colocada logo após do modulador mecânico. Uma segunda íris com abertura maior (4mm) foi colocada próxima da janela de entrada célula fotoacústica de modo evitar que os chamados anéis de difração penetrassem no interior da célula e tocassem as paredes da células, o que contribuiria para o aumento sinal de fundo. Para a célula multi-microfonada não foi necessário o emprego de íris uma vez que o diâmetro do seu tubo ressonante é bem maior que o diâmetro do feixe de luz.

3.4.2 – DETERMINAÇÃO DAS FREQUÊNCIAS DE RESSONÂNCIA ACÚSTICAS E DOS SEUS RESPECTIVOS FATORES DE QUALIDADE

Numa segunda etapa, foram realizadas medidas visando à caracterização da resposta acústica da célula para diferentes frequências de modulação do feixe de laser, ou seja, medidas visando a obtenção do espectro de ressonâncias acústicas da célula fotoacústica. Com o laser sintonizado na transição 10P14 e emitindo uma potência de cerca de 2W, fez-se fluir pela célula fotoacústica um fluxo de 5L/h de etileno 1,074 ppmv em nitrogênio.

O sinal fotoacústico normalizado pela potência do laser foi então medido para diferentes para frequências de modulação na faixa dos KHz. No caso da célula fotoacústica diferencial, a frequência de modulação do laser foi aumentada de 2KHz para 5,1KHz. No caso da célula fotoacústica multi-microfonada, foram varridas frequências de modulação entre 1KHz e 3KHz. Em ambos os casos, as frequências de modulação foram manualmente ajustadas e utilizou-se um passo constante de 10Hz.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a pressão atmosférica local.

3.4.3 – MEDIDAS DO SINAL FOTOACÚSTICO CORRESPONDENTES A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETILENO

Com o laser sintonizado na transição 10P14 e modulado mecanicamente em intensidade com uma frequência que coincide com uma das frequências naturais de ressonância da célula fotoacústica (3850Hz no caso da célula diferencial e 2400Hz no caso da célula multi-microfonada), o sinal fotoacústico normalizado pela potência do laser foi monitorado para diferentes concentrações de etileno em nível de partes por bilhão em volume (ppbv). Misturas de etileno em nitrogênio com concentrações de 537ppbv, 358ppbv, 214,8ppbv, 119,3ppbv, 61,4ppbv, 32ppbv 21ppbv foram preparadas a partir da diluição dinâmica de uma amostra certificada de etileno 1,074 ppmv em nitrogênio ultra-puro.

Estas diluições foram cuidadosamente realizadas com o emprego de dois controladores eletrônicos de massa: um para o controle do fluxo proveniente da amostra certificada de etileno 1,074ppmv e outro para o controle do fluxo da amostra certificada de nitrogênio ultra-puro.

Conhecendo-se os fluxos (em L/h) ϕ_1 de etileno 1,074ppmv e o fluxo ϕ_2 de nitrogênio ultra-puro, a concentração da mistura resultante da diluição c_{res} (em ppbv) pode ser calculada com base na equação:

$$c_{res} = \left(\frac{\phi_1}{\phi_1 + \phi_2} \right) \cdot 1074$$

A tabela 3.1 mostra os valores dos fluxos ϕ_1 e ϕ_2 assim como a concentração da mistura resultante do procedimento de diluição.

ϕ_2 (L/h) Fluxo de N ₂ Puro	ϕ_1 (L/h) Fluxo de C ₂ H ₄ 1,074 ppmv	C_{res} (ppbv) Concentração de C ₂ H ₄ na mistura produzida
5	0	0
5	5	537
5	2,5	358
5	1,25	214,8
5	0,625	119,3
5	0,303	61,4
5	0,154	32
5	0,1	21

Tabela 3.1 – Fluxos de N₂ puro e de C₂H₄ 1,074ppmv utilizados na preparação das amostras empregadas na caracterização das células fotoacústica.

Inicialmente, mediu-se durante cerca de 10 min o sinal fotoacústico normalizado correspondente a um fluxo de 5L/h de nitrogênio puro. Em seguida, fez-se fluir pela célula uma mistura de etileno em nitrogênio com concentração de 537ppbv e o sinal fotoacústico correspondente foi monitorado durante aproximadamente 10min. A concentração de etileno foi então sendo reduzida conforme as concentrações mostradas na tabela até medir-se novamente o *background* correspondente a um fluxo de 5L/h de nitrogênio puro. Para cada concentração medida, o sinal fotoacústico normalizado pela potência do laser foi monitorado por, no mínimo, 5min.

As medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambiente e o amplificador *lock-in* utilizado no processamento do sinal foi acústico foi configurado para uma constante de tempo de 300ms e uma taxa de aquisição de 1Hz.

3.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sinais de fundo correspondentes à célula fotoacústica diferencial e à célula fotoacústica multi-microfonada são mostrados respectivamente nas figuras 3.8 e 3.9.

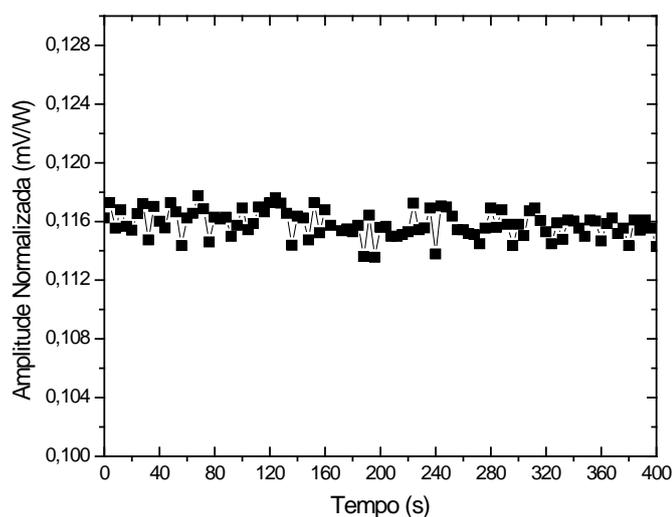


Figura 3-8 – Monitoramento do sinal de fundo da célula fotoacústica diferencial.

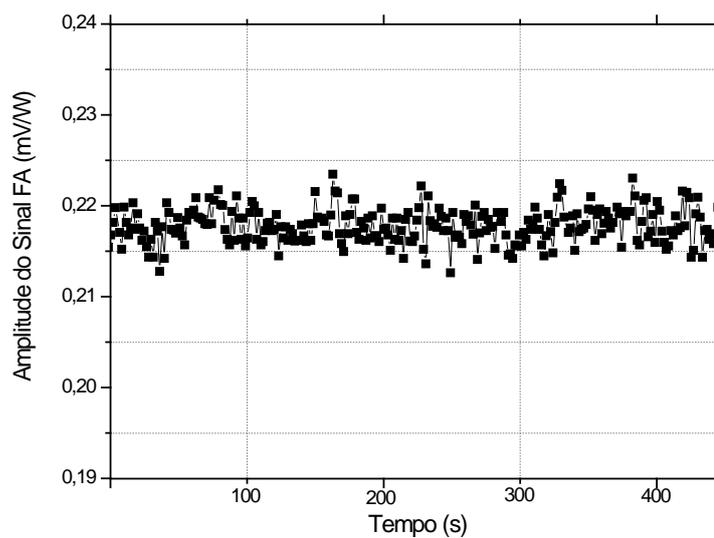


Figura 3-9 – Monitoramento do sinal de fundo da célula fotoacústica multi-microfonada.

A partir da curva mostrada na figura 3-8 obtêm-se um valor de $114,63 \pm 1,16 \mu\text{V/W}$ para a magnitude do sinal de fundo da célula fotoacústica diferencial. De forma análoga, dos dados mostrados na figura 3-9 resulta um valor de $215,47 \pm 1,86 \mu\text{V/W}$ para o sinal de fundo da célula fotoacústica multi-microfonada.

Estes valores de sinal de fundo podem ser considerados relativamente altos em comparação com outros reportados na literatura, que são ordem de alguns poucos $\mu\text{V/W}$ [6,11]. Por outro lado, apesar de serem elevados, os sinais de fundo de ambas as células fotoacústicas apresentam excelente estabilidade, o que permite que estes possam subtraídos com segurança das medidas. Acreditamos que, em medidas posteriores, o emprego de lentes ópticas apropriadas pode permitir uma redução significativa dos valores dos sinais de fundo destas células. A aquisição de tais lentes será buscada em etapas futuras.

O espectro de ressonância acústica da célula fotoacústica diferencial e o da célula fotoacústica multi-microfonada são apresentados nas figuras 3-10 e 3-11, respectivamente.

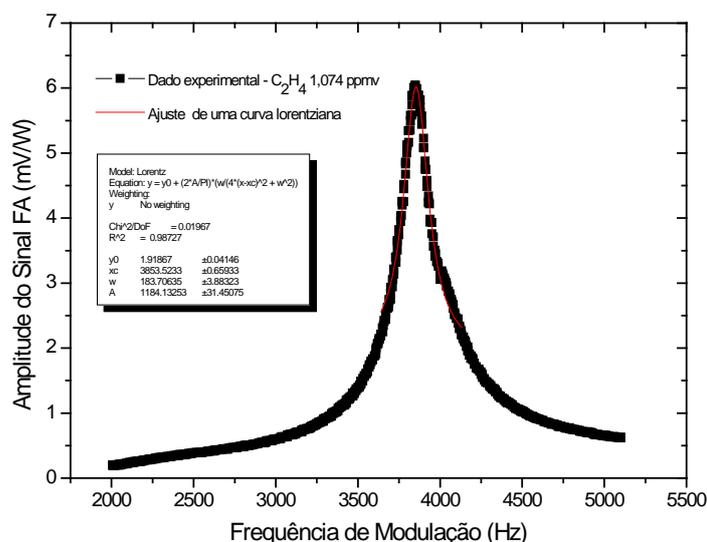


Figura 3-10 Espectro de ressonância acústica da célula fotoacústica diferencial na faixa de 2000 a 5500 Hz

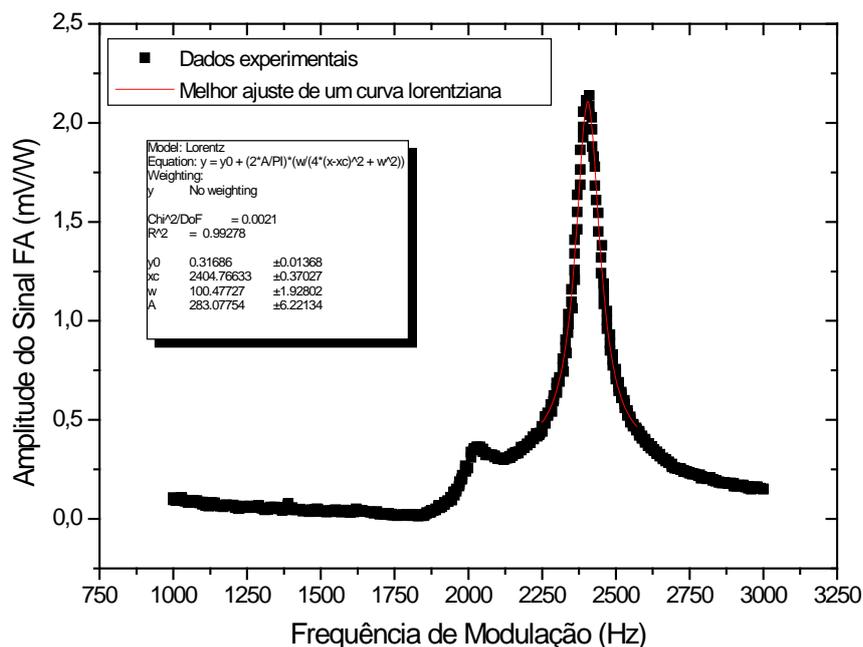


Figura 3-11 Espectro de ressonância acústica da célula fotoacústica diferencial na faixa de 1000 a 3000 Hz

Para a obtenção da posição do centro do pico de ressonância e da sua correspondente largura a meia altura (FWHM), foi utilizado o melhor de uma curva lorentziana a cada uma das curvas mostradas nas figuras 3-10 e 3-11.

Para a célula fotoacústica diferencial tal ajuste indicou um pico de ressonância centrado em 3853,52 Hz em com largura a meia altura igual 173,71 Hz. Esta ressonância corresponde ao primeiro modo longitudinal de ressonância acústica da célula diferencial. Com base na eq. (2.25), um fator de qualidade igual a 21,18 é obtido para esta ressonância.

De forma análoga, o melhor ajuste de uma curva lorentziana ao principal pico de ressonância acústica da célula fotoacústica multi-microfonada revela uma ressonância centrada em 2404,8 Hz e com uma largura a meia altura igual a 100,48Hz o que corresponde a um fator de qualidade $Q= 23,93$.

Os valores obtidos para os fatores de qualidade das ressonâncias acústicas das células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada permitem-

nos classificar o seus potenciais de amplificação acústica como meramente medianos.

Entretanto, é importante destacar que os valores relativamente altos encontrado para a larguras do perfil de ressonância destas células, embora impliquem em fatores de qualidade medianos, na prática, podem ser vantajosos. Células com fator de qualidade muito alto requerem um delicado controle da frequência de ressonância. Pequenas variações de temperatura ou mesmo da composição da mistura podem, nestes casos, deslocar significativamente a frequência de ressonância durante o experimento, implicando numa diminuição abrupta do sinal fotoacústico caso um mecanismo eficiente de auto-correção da frequência de modulação não esteja disponível. Assim, um perfil de ressonância mais alargado, como os destas células fotoacústicas, proporciona relativa uma imunidade a tal problema.

Além disso, o fato da célula fotoacústica diferencial e da célula fotoacústica multi-microfonada apresentarem seus picos de ressonâncias na região dos KHz é também importante, pois minimiza possíveis interferências com o sinal fotoacústico de ruídos ambientes.

O resultado do monitoramento do sinal fotoacústico da célula fotoacústica da célula diferencial correspondente a diferentes concentrações de traços de etileno é mostrado na figura 3-12.

A fim de se obter uma curva de calibração da resposta acústica da célula diferencial, de cada patamar da figura 3-12 foram extraídos de 201 a 385 pontos experimentais e, a partir destes, foi calculado o valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico associado a cada concentração de etileno. A tabela 3-2 resume os resultados desta análise estatística.

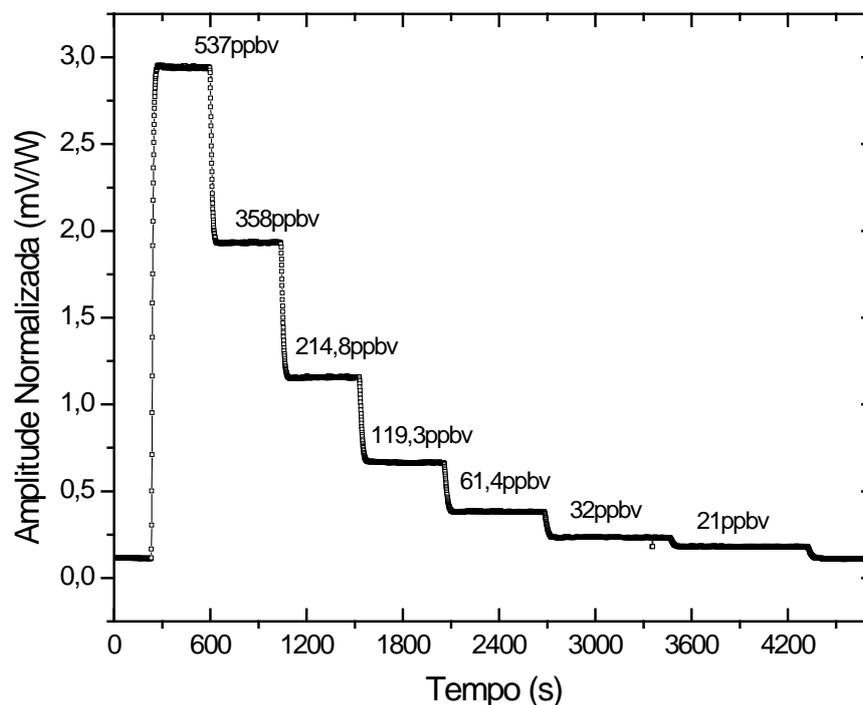


Figura 3-12 Monitoramento do sinal fotoacústico medido pela célula fotoacústica diferencial para diferentes concentrações traços de etileno.

Concentração de C_2H_4 (ppbv)	Amplitude do Sinal FA ($\mu V/W$)	Potência do laser de CO_2 (mW)	Numero de pontos da amostragem
0	$114,63 \pm 1,16$	$1781,05 \pm 3,83$	201
537	$2940,92 \pm 3,49$	$1777,33 \pm 2,83$	210
358	$1931,24 \pm 2,46$	$1776,31 \pm 3,31$	222
214,8	$1155,83 \pm 2,36$	$1777,12 \pm 3,19$	260
119,3	$663,81 \pm 1,51$	$1778,75 \pm 2,73$	305
61,4	$381,47 \pm 1,71$	$1779,36 \pm 2,70$	369
32	$233,37 \pm 1,38$	$1778,03 \pm 2,81$	562
21	$180,14 \pm 1,24$	$1766,12 \pm 2,47$	385
0	$108,93 \pm 1,12$	$1763,99 \pm 2,62$	294

Tabela 3-2 – Valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico medido pela célula diferencial para diferentes patamares de concentrações de traços de etileno .

Com base nos dados da tabela obtêm-se a curva de calibração para a célula fotoacústica diferencial mostrada na figura 3-13.

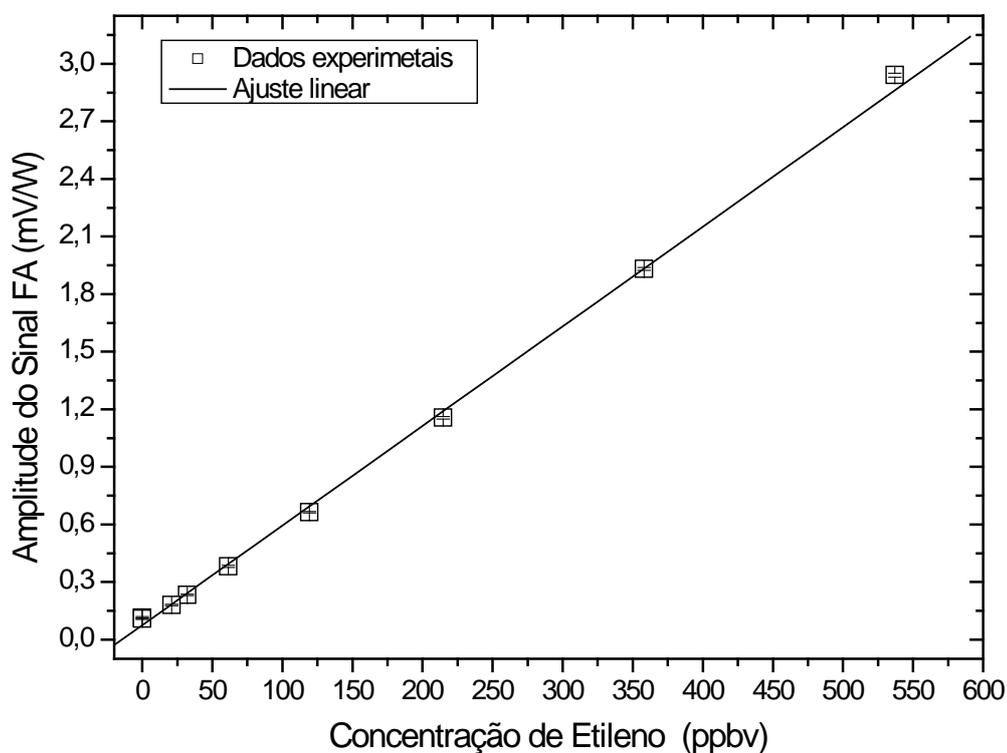


Figura 3-13 Curva de calibração da célula fotoacústica diferencial.

O melhor ajuste de uma reta a curva de calibração da célula diferencial revela uma excelente linearidade do sinal fotoacústico com a concentração de etileno ($R = 0,99917$).

O coeficiente angular da reta ajustada à curva da figura 3-13 é $S = 5,21\mu\text{V}/\text{W}/\text{ppb} \pm 5,01\text{nV}/\text{W}/\text{ppb}$ e representa a sensibilidade da célula fotoacústica para a detecção de traços de etileno.

Aplicando-se a eq. (3.3), pode-se facilmente obter a constante da célula fotoacústica. Sabendo-se que coeficiente de absorção óptica de 1ppbv de etileno na transição 10P14 do laser de CO₂ é $\alpha_{1\text{ppb}} = 3,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ ppb}^{-1}$, temos:

$$C = \frac{S}{\alpha_{1\text{ppb}}} = \frac{5,21\mu\text{V} / \text{W} / \text{ppb}}{3,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ ppb}^{-1}} = 171,38 \text{ V} \cdot \text{cm}/\text{W}$$

Conhecendo-se o valor da sensibilidade S e o valor do sinal fotoacústico mínimo detectável U_{\min} podemos, através da aplicação da eq. (3.5), obter a concentração mínima detectável c_{\min} de etileno usando o sistema baseado na célula fotoacústica diferencial. Dada a grande estabilidade do sinal de fundo o que permite sua subtração das medidas e, consoante com a maioria dos pesquisadores da área, assumimos U_{\min} como sendo igual a três vezes o desvio-padrão do sinal de fundo medido com fluxo de nitrogênio nas mesmas condições do experimento. Assim, c_{\min} pode ser calculado para uma relação sinal-ruído (S/R) igual a 3:

$$c_{\min} = \frac{3.U_{\min}}{S} = \frac{3.1,16\mu V / W}{5,21\mu V / W / ppb} = 0,67ppbv \text{ (S/R=3)}$$

Usando a eq. (3.5), podemos obter o coeficiente de absorção mínimo detectável com o sistema baseado na célula diferencial:

$$\alpha_{\min} = c_{\min} \cdot \alpha_{1ppb} = 0,67 ppb \cdot 3,04 \cdot 10^{-8} cm^{-1} ppb^{-1} = 2,06 \cdot 10^{-8} cm^{-1} \text{ (S/R=3)}$$

O resultado do monitoramento do sinal fotoacústico da célula multi-microfonada correspondente a diferentes concentrações de traços de etileno é mostrado na figura 3-14.

Todo o procedimento de análise de dados descritos acima para a célula diferencial foi igualmente aplicado na análise das medidas feitas com a célula multi-microfonada.

A tabela 3.3 mostra o resultado da estatística do sinal fotoacústico correspondente a cada patamar de concentração mostrado na figura 3.14.

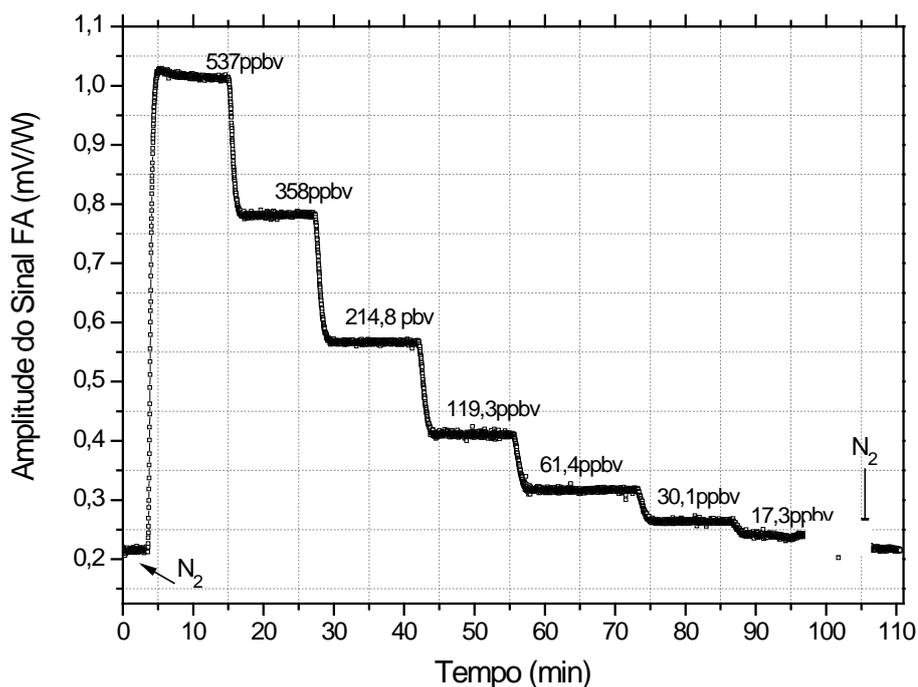


Figura 3-14 Monitoramento do sinal fotoacústico medido pela célula fotoacústica multi-microfonada para diferentes concentrações traços de etileno.

Concentração de C ₂ H ₄ (ppbv)	Amplitude do Sinal FA (μV/W)	Potência do laser de CO ₂ (mW)	Numero de pontos da amostragem
0	215,47 ± 2,22	1626,47 ± 1,95	203
537	1013,25 ± 1,97	1626,32 ± 1,69	247
358	781,65 ± 2,28	1626,70 ± 1,8	414
214,8	566,30 ± 1,98	1629,77 ± 1,69	443
119,3	410,50 ± 2,82	1630,47 ± 1,84	436
61,4	316,48 ± 2,19	1631,49 ± 1,78	615
32	263,81 ± 2,09	1630,46 ± 1,79	402
21	239,48 ± 2,71	1631,62 ± 1,85	423
0	217,64 ± 1,86	1632,25 ± 1,79	413

Tabela 3-3 – Valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico medido pela célula multi-microfonada para diferentes patamares de concentrações de traços de etileno.

A partir dos dados mostrados na tabela 3-3, pode-se obter a curva de calibração para etileno da célula fotoacústica multi-microfonada:

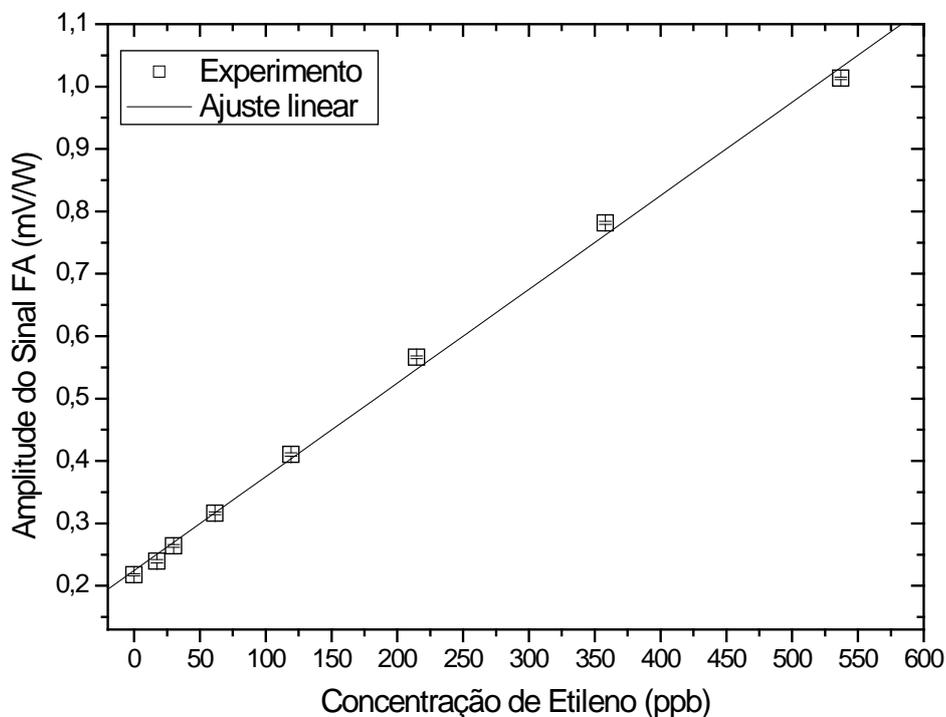


Figura 3-15 Curva de calibração da célula fotoacústica multi-microfonada.

O coeficiente angular da reta (sensibilidade da célula) que melhor se ajustou à curva da figura 3-15 foi $S = 1,5\mu\text{V}/\text{W}/\text{ppb} \pm 4,06\text{nV}/\text{W}/\text{ppb}$ e o coeficiente de linearidade resultante foi $R = 0,99893$.

Aplicando-se a eq. (3.3), obtêm-se a constante da célula multi-microfonada:

$$C = \frac{S}{\alpha_{1\text{ppb}}} = 1,5\mu\text{V W}^{-1}\text{ppb}^{-1} / 3,04 \cdot 10^{-8}\text{cm}^{-1}\text{ppb}^{-1} = 49,34 \text{ Vcm/W}$$

Valendo-se dos mesmos argumentos apresentados para o cálculo da concentração mínima detectável para a célula fotoacústica diferencial,

podemos agora obter o limite de detecção para etileno da célula multi-microfonada. Lembrando-se que o desvio-padrão do sinal de fundo U_{\min} da célula multi-microfonada foi de $1,86\mu\text{V W}^{-1}$, segue imediatamente:

$$c_{\min} = \frac{3.U_{\min}}{S} = 3 \cdot 1,86\mu\text{V W}^{-1} / 1,5\mu\text{V W}^{-1}\text{ppb}^{-1} = 3,72 \text{ ppbv (S/R = 3)}$$

O coeficiente de absorção óptico mínimo detectável com o sistema baseado na célula fotoacústica multi-microfonada, com base na eq. (3.5), corresponde a:

$$\alpha_{\min} = c_{\min} \cdot \alpha_{1\text{ppb}} = 3,72 \text{ ppbv} \cdot 3,04 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1}\text{ppb}^{-1} = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{cm}^{-1} \text{ (S/R=3)}$$

A fim de facilitar uma comparação entre o desempenho da célula fotoacústica diferencial e o desempenho da célula fotoacústica multi-microfonada, a tabela 3-4 apresenta um resumo de algumas propriedades, dos principais resultados e das condições experimentais envolvidas na caracterização destas células.

A comparação dos resultados das medidas realizadas na caracterização da célula fotoacústica diferencial e da célula fotoacústica multi-microfonada mostra que a célula fotoacústica diferencial apresenta uma constante de célula 3,47 vezes maior que a constante da célula multi-microfonada. Sem a pré-amplificação, a constante da célula multi-microfonada seria reduzida por um fator de 10 e, assim, a constante da célula diferencial seria cerca de 34,7 vezes maior que a constante da célula multi-microfonada.

Tamanha diferença entre as sensibilidades destas duas células fotoacústicas parece-nos um tanto quanto estranha. Esperava-se que a constante da célula diferencial fosse superior à constante da célula multi-microfonada, tendo em vista que a célula diferencial apresenta tubo ressonante de menor secção transversal. Por outro lado, a célula fotoacústica multi-microfonada apresenta uma frequência de ressonância menor e seu fator de qualidade é praticamente 13% maior que o fator de qualidade da ressonância

da célula multi-microfonada. Um fator de 5-6 a favor da célula fotoacústica diferencial seria mais realístico em termos de valor de constante de célula. Assim, o fator de 34,7 deve ser resultado da menor sensibilidade dos microfones da célula fotoacústica multi-microfonada.

Deve-se mencionar que a célula fotoacústica multi-microfonada foi modificada em nosso laboratório. Dois dos oito microfones tiveram que ser substituídos por microfones novos e a conexão dos microfones com a fonte de alimentação teve que ser modificada devido a problemas de curtos-circuitos freqüentes. É possível que essas modificações tenham resultado em uma diminuição de sensibilidade. Contudo, a constante da célula multi-microfonada, relatada no manual fornecido pelo grupo de fotoacústica do Instituto Politécnico de Zurique, era de 57Vcm/W , ou seja, três vezes menor (incluindo o ganho de 10 do pré-amplificador).

Sabe-se que é teoricamente possível alcançar aumento de sensibilidade através da soma dos sinais de vários microfones. Entretanto, as diferentes sensibilidades e impedâncias dos microfones, têm que ser levadas em consideração no projeto do circuito elétrico. É possível que a sensibilidade da célula fotoacústica multi-microfonada tenha sido reduzida devido ao mau acoplamento entre as impedâncias dos microfones. Tal suposição ainda carece de maiores investigações. Os técnicos do nosso laboratório têm mantido um permanente contato com os técnicos do laboratório do grupo de fotoacústica do ETHZ a fim de solucionar tal problema.

	Célula Fotoacústica Diferencial	Célula Fotoacústica Multi-microfonada
Estratégia para atingir alta sensibilidade	Operação ressonante; esquema diferencial (2 tubos ressonantes, alta simetria)	Operação ressonante; esquema multi-microfonado (arranjo com 8 microfones de detecção)
Tubo Ressonante	Comprimento = 40mm Diâmetro = 5,5mm	Comprimento = 67 mm Diâmetro = 18 mm
Frequência de Ressonância	3853,52 Hz	2404,8 Hz
Fator de Qualidade da Ressonância	21,18	23,93
Gás Calibrador	Etileno	Etileno
Condições de temperatura e pressão das medidas	23°C e 1atm	23°C e 1atm
Linha do Laser de CO ₂ utilizada nas medidas	10P14	10P14
Constante de tempo do lock-in	300ms	300ms
Sinal de Fundo	114,63 ± 1,16 μV/W	215,47 ± 1,86 μV/W
Sensibilidade para etileno	5,21 μV/W/ppb	1,5 μV/W/ppb
Fator de linearidade	0,99917	0,99893
Constante da célula	171,38 Vcm/W	49,34 Vcm/W
Concentração de etileno mínima detectável (S/R =3)	0,67ppbv	3,72 ppbv
Coefficiente de absorção mínima detectável (S/R =3)	2,06.10 ⁻⁸ cm ⁻¹	1,13.10 ⁻⁷ cm ⁻¹

Tabela 3-4 Comparação entre o desempenho da célula fotoacústica diferencial e o desempenho da célula fotoacústica multi-microfonada.

3.6 – COMPARAÇÃO COM OUTRAS CÉLULAS FOTOACÚSTICAS

O melhor limite de detecção de medidas fotoacústicas de etileno na transição 10P14 do laser de CO₂ foi publicado por Harren *et al.* [41]. Um coeficiente de absorção mínimo de $1,8 \times 10^{-10} \text{cm}^{-1}$ foi relatado, o que corresponde a uma concentração de etileno de 6ppt. Esta alta sensibilidade foi atingida com um sistema intracavidade no qual a célula fotoacústica foi colocada dentro da cavidade óptica de um laser de CO₂ de guia de onda. Assim, o sinal fotoacústico foi gerado por uma alta potência do laser dentro da célula fotoacústica. Este limite de detecção extremamente baixo ainda não foi atingido por outros cientistas da área de detecção fotoacústica de gases, embora os limites de detecção dos instrumentos fotoacústicos desenvolvidos para a detecção de amônia pelas empresas Pranalytica [42,43] e Omnisens [8] estão próximos daquele atingido por Harren *et al.*[41].

A constante do detector intracavidade do sistema usado por Harren *et al.* não é dada explicitamente na referência [41], mas pode ser estimada a partir dos dados contidos na tabela 3 e da figura 5 do referido artigo. O detector fotoacústico tinha uma constante de célula de pressão $F=3700 \text{Pa.cm/W}$ e um microfone com sensibilidade igual a 10mV/Pa , o que resulta numa constante de célula C igual a 37Vcm/W . A sensibilidade da célula para etileno na transição 10P14 pode ser determinada multiplicando-se a constante C pelo coeficiente de absorção de 1ppb de etileno naquela linha do laser de CO₂. Com base nesse artigo o coeficiente de absorção do etileno na transição 10P14 é $30,4 \text{atm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, resultando numa sensibilidade em voltagem $S = 37 \text{Vcm/W} \cdot 3,04 \times 10^{-8} = 1,1 \mu\text{V/W/ppb}$.

Comparando-se a constante da célula do sistema desenvolvido por Harren *et al.* com os resultados obtidos com as células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada podemos verificar que esta é cerca de 78,40% menor que a constante da célula fotoacústica diferencial e 25,01% menor que a constante da célula fotoacústica multi-microfonada.

Assim, podemos concluir que a maior sensibilidade atingida pelo sistema intracavidade desenvolvida por Harren *et al.* não resulta de uma maior sensibilidade de sua célula, mas, sim, do alto nível de potência ($\approx 100 \text{W}$)

disponível no interior da célula como consequência do arranjo intracavidade. Devemos lembrar que nas medidas realizadas com as células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada foram utilizados níveis de potência de aproximadamente 2W, o que corresponde a somente 2% do nível de potência empregado por Harren *et al.*[11]. Se assumirmos uma linearidade do sinal fotoacústico com a potência, conforme sugere a figura 3.16, na qual o sinal fotoacústico medido na transição 10P14 para uma mistura de 1,074ppm de etileno é mostrado em função de diferentes patamares de potência do laser de CO₂, os limites de detecção das células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada seriam aumentadas em cerca de duas ordens de grandeza melhores que os obtidos no presente trabalho caso níveis de potência de 100W fossem empregados.

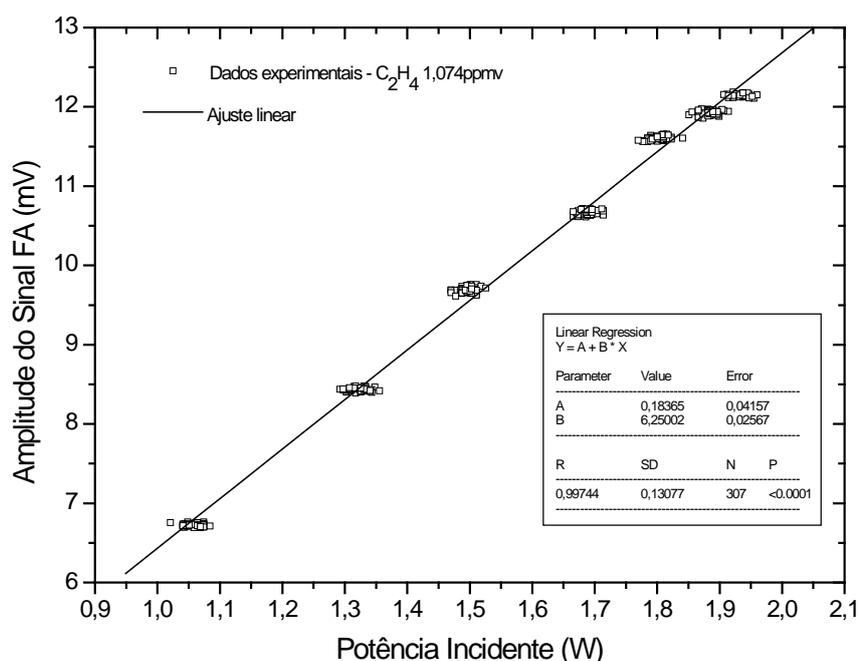


Figura 3-16 – Linearidade do sinal fotoacústico com a potência do laser.

Além disso, devemos também salientar que todas as medidas relacionadas com a caracterização das células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada foram realizadas monitorando-se o sinal fotoacústico com o amplificador lock-in configurado para uma constante de tempo de 300ms. Sabe-se que aumentando-se a constante de tempo do amplificador *lock-in*

pode-se reduzir significativamente o desvio padrão do sinal de fundo. Com base na equação (3.3), podemos facilmente inferir que tal redução na flutuação do sinal de fundo acarreta como consequência uma redução na concentração mínima detectável. Contudo, o uso do artifício de se aumentar a constante de tempo do lock-in para, deste modo, obter limite de detecção menores é passível de críticas uma vez que o aumento excessivo da constante de tempo do lock-in pode comprometer fortemente uma das principais vantagens da detecção fotoacústica de gases, a saber: a sua rápida resposta e excelente resolução temporal.

O segundo melhor resultado obtido para a detecção fotoacústica de etileno na transição 10P14 foi publicado por Nagele e Sigrist [25]. Eles desenvolveram um sistema de detecção fotoacústica de gases baseado em um laser de CO₂ e em uma célula fotoacústica de múltiplas passagens. A célula fotoacústica foi colocada em um arranjo óptico do tipo Herriot com 32 passagens. Esta célula é similar à célula multi-microfonada descrita nesta tese. Ela é equipada com duas janelas de seleneto de zinco em ângulo de Brewster e apresenta dois atenuadores de volume e o sinal fotoacústico é detectado por um arranjo de 16 microfones simetricamente distribuídos ao longo do anel central do ressonador. O diâmetro do ressonador e o diâmetro dos atenuadores de volume foram aumentados de modo a se tornarem compatíveis com a divergência do feixe devido ao aumento do caminho óptico.

As 32 passagens do feixe através da célula fotoacústica resultam num fator de aumento da potência igual a 19. O volume total da célula fotoacústica de múltiplas passagens é 2,3 litros, o que para um fluxo máximo de 1,5 L/h, resulta em uma resolução temporal de 5 minutos. A constante da célula de múltiplas passagens relatada na referência [25] é $C=260Vcm/W$. O coeficiente angular da curva de calibração não é dado explicitamente na referência [25], mas pode ser estimado como sendo um pouco abaixo de $10\mu V/W/ppb$. O limite de detecção da célula de múltiplas passagens dado na referência [25] é de 70ppt ($2 \times 10^{-9}cm^{-1}$) para uma relação sinal-ruído igual a 3.

Como se pode perceber, tanto o emprego de configurações intracavidades quanto o de arranjos de múltiplas passagens, quando devidamente otimizados, resultam numa considerável melhoria da sensibilidade dos sistemas de detecção fotoacústica de gases. Contudo, estes sistemas são

complexos e apresentam alguns inconvenientes que podem dificultar ou mesmo inviabilizar determinadas aplicações práticas. Sistemas mais simples, como os das células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada, apresentam larga faixa dinâmica de trabalho, podendo ser empregados com sucesso tanto para medir concentrações na faixa de ppb quanto concentrações em nível de porcentagem, mantendo, ainda assim, a linearidade do sinal fotoacústico com a concentração do gás medido. Por outro lado, sistemas baseados em configurações intracavidade e de múltiplas passagens são limitados a medidas de concentrações ultra baixas devido a problemas de saturação óptica para concentrações maiores, dos quais resulta perda de linearidade da resposta acústica com o aumento da concentração do gás. Além disso, estes sistemas envolvem óptica delicada e, em geral, apresentam pouca portabilidade e compactação, o que dificulta sua aplicação em medidas *in situ*. Soma-se a isso, o custo elevado destes instrumentos.

3.7 – CONCLUSÃO

As medidas de concentração de etileno realizadas na transição 10P14 do laser de CO₂ para uma constante de tempo de *lock-in* igual a 300ms mostraram que as constantes das células fotoacústicas diferencial e multi-microfonada são respectivamente, 171,38 Vcm/W e 49,34Vcm/W. Estas células apresentam limites de detecção que permitem a detecção sensível de traços de etileno, o que abre a possibilidade de sua implementação em grande número de aplicações nas áreas de interesse ambiental e biológico.

Em particular, a sensibilidade da célula fotoacústica diferencial mostrou-se comparável com alguns dos melhores resultados de experimentos similares relatados na literatura. Embora esta célula já sido empregada com sucesso em combinação com lasers de estado sólido [32,44], até onde sabemos, esta foi a primeira vez que a sua sensibilidade foi mostrada utilizando um laser de CO₂ como fonte de excitação.

CAPÍTULO 4

MEDIDAS DE COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE ETILENO NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DA BANDA 10P DO LASER DE CO₂

4.1 – INTRODUÇÃO:

O conhecimento preciso e prévio dos coeficientes de absorção óptica das moléculas presentes numa dada mistura gasosa é pré-requisito fundamental para a determinação das concentrações de cada uma delas na amostra gasosa. Embora atualmente exista um grande volume de informações sobre coeficientes de absorção óptica de inúmeras moléculas para diferentes comprimentos de onda [6,40,45-48], as diferenças entre os valores obtidos entre diferentes trabalhos, não raro, excedem 20%.

Neste capítulo, são apresentadas medidas de coeficiente de absorção óptica da molécula de etileno correspondentes às transições da banda 10P do laser de CO₂. O arranjo experimental é descrito na seção 4.2. Na seção 4.3 são apresentados os procedimentos experimentais. Na seção 4.4 os resultados são apresentados e discutidos. Por fim, na seção 4.5 são expostas as conclusões deste capítulo.

4.2 – MONTAGEM EXPERIMENTAL

O arranjo experimental empregado nas medidas de coeficiente de absorção óptica de etileno é mostrado de forma esquematizada na figura 4-1

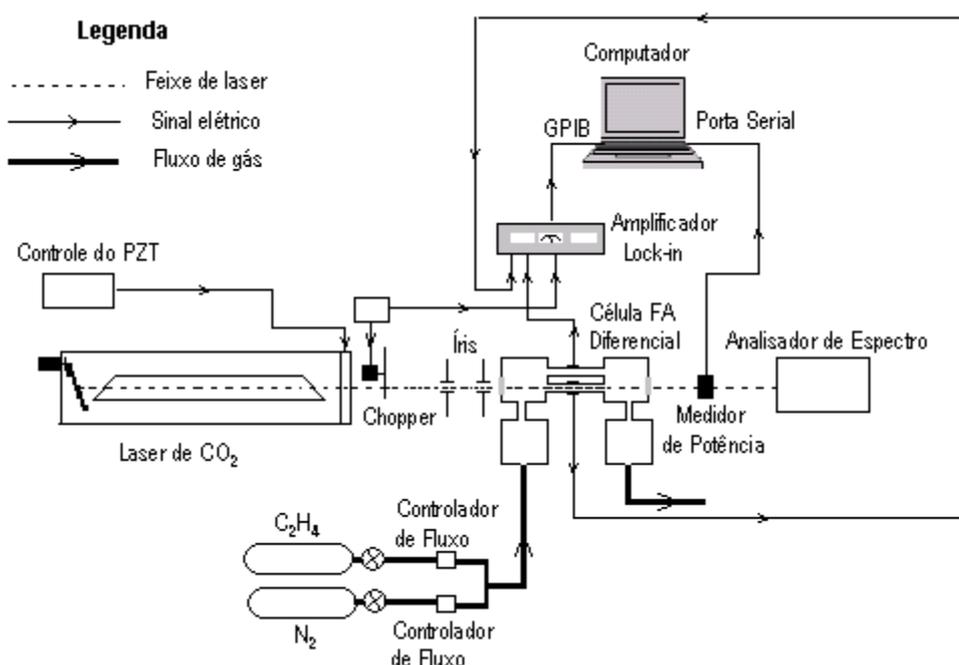


Figura 4-1 Configuração experimental empregada na obtenção dos coeficientes de absorção óptica do etileno para os comprimentos de onda da banda 10P do laser de CO₂

Esta montagem experimental corresponde exatamente àquela utilizada na caracterização da célula fotoacústica diferencial. Para maiores detalhes sobre o espectrômetro fotoacústico baseado na célula fotoacústica diferencial, recomenda-se a leitura da seção 3.3 do capítulo 3.

4.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As linhas disponíveis da banda do laser de CO₂ e suas respectivas potências foram previamente inspecionadas, tanto visualmente, por meio de um analisador de espectros, quanto por meio de um medidor de potência.

Em seguida, o sinal fotoacústico, normalizado pela potência do laser, correspondente a um fluxo de 5L/h de uma mistura de etileno em nitrogênio com concentração de 1,074ppm foi monitorado por cerca de 5 minutos em cada uma das transições da banda 10P do laser de CO₂. Estas medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambientes (23°C, 1atm) e para uma constante de tempo do *lock-in* igual 300ms.

4.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4-2 mostra o espectro de potências correspondente à banda 10P do laser de CO₂.

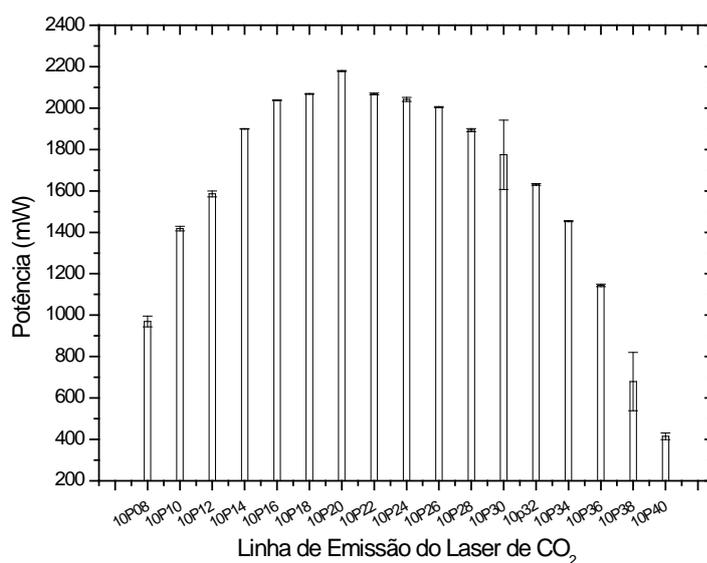


Figura 4-2 Potência das linhas da banda 10P do laser de CO₂

Com base na figura 4-2, podemos inferir que todas as linhas da banda 10P apresentam nível de potência suficiente para a obtenção do coeficiente de absorção do etileno e, além disso, a inspeção visual destas linhas, feita via analisador de espectro, mostrou que em nenhum destes casos houve múltipla emissão.

O resultado do monitoramento do sinal fotoacústico da mistura de etileno 1,074ppm correspondente a cada uma das transições da banda 10P do laser de CO₂ é apresentado na figura 4-3.

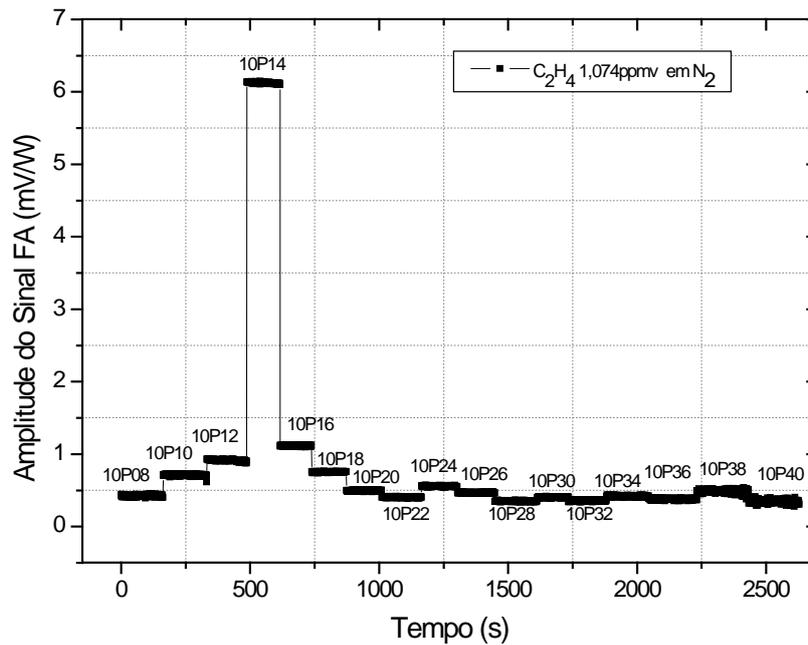


Figura 4-3 Monitoramento do sinal fotoacústico de uma mistura de etileno 1,074ppm para os comprimentos de onda da banda 10P do laser de CO₂

De cada patamar da curva mostrada na figura 5-3, foram extraídos de 102 a 194 pontos experimentais e, a partir destes, foi calculado o valor médio e desvio-padrão do sinal fotoacústico correspondente a cada transição da banda 10P do laser de CO₂.

A tabela 4-1 resume os resultados desta análise estatística.

De cada sinal fotoacústico mostrado na tabela 4.1 foi vetorialmente subtraído o seu correspondente sinal de fundo.

Conhecendo-se o sinal fotoacústico normalizado pela potência do laser (U_l / P_l) e a constante da célula, pode-se obter o coeficiente de absorção óptico medido numa dada transição l do laser por meio de:

$$\alpha_l = \frac{U_l}{C \cdot P_l \cdot c_{gás}}$$

Linha Espectral do laser de CO ₂	Amplitude do Sinal FA ($\mu\text{V/W}$)	Potência do laser de CO ₂ (mW)	Numero de pontos da amostragem
10P08	427,09 \pm 13,52	969,49 \pm 25,86	154
10P10	711,96 \pm 9,90	1418,09 \pm 10,63	161
10P12	914,54 \pm 11,56	1585,8 \pm 14,2	144
10P14	6126,38 \pm 9,7	1899,57 \pm 1,29	123
10P16	1116,4 \pm 7,09	2037,46 \pm 2,21	102
10P18	755,96 \pm 5,58	2068,42 \pm 2,22	121
10P20	498,86 \pm 6,99	2178,5 \pm 2,62	130
10P22	408,12 \pm 6,78	2068,22 \pm 4,8	152
10P24	559,53 \pm 6,84	2042,31 \pm 9,82	131
10P26	470,78 \pm 7,11	2005,13 \pm 2,58	143
10P28	354,43 \pm 6,91	1893,55 \pm 7,46	157
10P30	410,13 \pm 8,04	1774,39 \pm 167,67	114
10P32	361,13 \pm 8,41	1631,24 \pm 4,74	131
10P34	422,81 \pm 9,06	1453,81 \pm 2,82	156
10P36	384,77 \pm 10,3	1143,35 \pm 6,39	166
10P38	490,77 \pm 24,54	678,87 \pm 140,85	194
10P40	347,52 \pm 26,84	415,37 \pm 15,97	194

Tabela 4-1 – Estatística do sinal fotoacústico medido em cada transição da banda 10P do laser de CO₂

Os coeficientes de absorção obtidos neste trabalho e os obtidos em dois trabalhos de referência [40,48] são apresentados na tabela 4.2.

Linha Espectral do laser de CO ₂	$\alpha_{C_2H_4}$ (atm ⁻¹ cm ⁻¹)	Erro (%)	$\alpha_{C_2H_4}$ (atm ⁻¹ cm ⁻¹) Ref. [40]	Erro (%)	$\alpha_{C_2H_4}$ (atm ⁻¹ cm ⁻¹) Ref. [48]	Erro (%)
10P08	1,72	3,2	1,52	6,0		
10P10	3,27	1,4	2,98	6,4	3,57	0,7
10P12	4,37	1,3	4,31	6,4	4,88	0,8
10P14	32,69	0,2	30,4	7,6	35,97	0,9
10P16	5,47	0,6	5,07	7,2	5,92	0,4
10P18	3,51	0,7	3,32	6,7	3,77	0,4
10P20	2,11	1,4	1,84	6,2	2,19	0,7
10P22	1,62	1,7	1,37	6,5	1,65	0,8
10P24	2,44	1,2	2,29	5,8	2,68	0,6
10P26	1,96	1,5	1,78	5,9	2,17	2,5
10P28	1,33	1,9	1,19	6,1	1,44	1,4
10P30	1,63	2,0	1,35	6,2		
10p32	1,36	2,3	1,1	6,0		
10P34	1,70	2,1	1,4	6,8		
10P36	1,49	2,7	1,2	7,7		
10P38	2,07	5,0	1,82	5,7		
10P40	1,29	7,7	0,615	6,0		

Tabela 4-2 – Comparação entre os valores dos coeficientes de absorção obtidos neste trabalho e os obtidos nas referencias [40] e [48].

Para uma melhor visualização desta comparação, os dados da tabela 4-2 são também apresentados na forma de gráfico de colunas na figura 4-4.

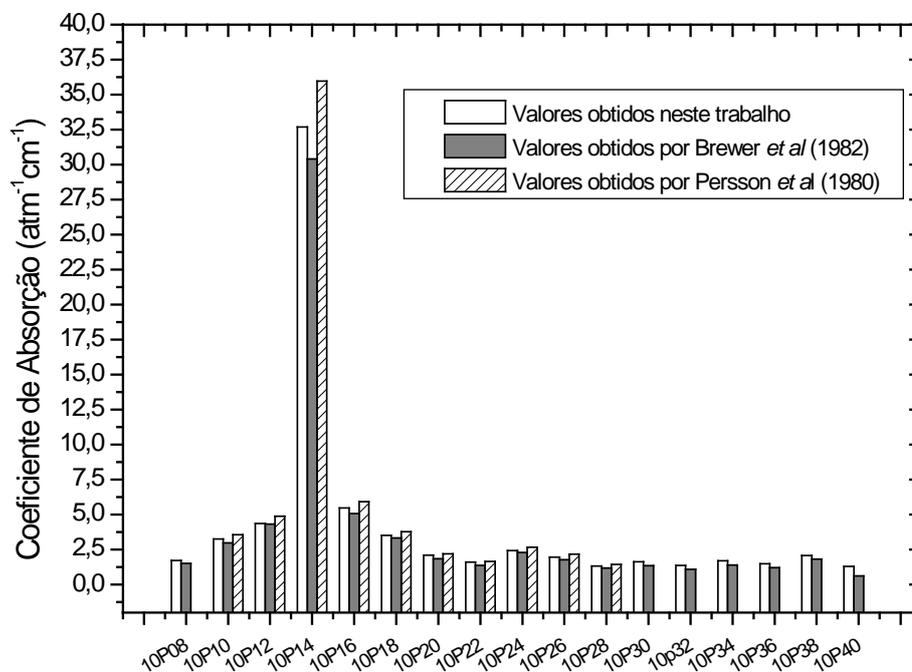


Figura 4-4 - Comparação entre os valores dos coeficientes de absorção obtidos neste trabalho e os obtidos nas referências [40,46].

Com base na tabela 4-2, podemos observar que os valores obtidos experimentalmente neste trabalho estão em boa concordância com os obtidos pelas referências [40,48]. Devemos também ressaltar que as medidas realizadas em nosso laboratório, na maior parte dos casos, apresentam um erro menor que o da referência [40] e um pouco maior que o erro das medidas da referência [48]. Estes erros resultam principalmente de instabilidades na potência e no comprimento de onda do laser e imprecisão na calibração da célula.

4.5 – CONCLUSÃO

Neste capítulo, o sistema fotoacústico baseado na célula FA diferencial foi empregado com sucesso na determinação experimental dos coeficientes de absorção do etileno nos comprimentos de ondas das linhas espectrais da banda 10P do laser de CO₂.

Os resultados dessas medidas revelaram-se compatíveis com os valores apresentados em outros trabalhos semelhantes relatados na literatura.

Os valores dos coeficientes de absorção do etileno determinados neste trabalho formarão uma base de dados a ser usada em experimentos posteriores. Além disso, esta linha de pesquisa pode também vir a ser estendida à determinação dos coeficientes de absorção de outras moléculas que possuem bandas de absorção nas transições do laser de CO_2 (ex. O_3 , NH_3 , SF_6 , CO_2 , benzeno, tolueno).

CAPÍTULO 5

DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILENO NA EXAUSTÃO DE UM VEÍCULO AUTOMOTIVO MOVIDO A GASOLINA

5.1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, o espectrômetro fotoacústico baseado na célula fotoacústica diferencial, o qual foi descrito em detalhes na secção 3.2 do capítulo anterior, foi aplicado na detecção sensível e seletiva de etileno presente na exaustão de um veículo automotivo movido a gasolina.

Sabe-se que os níveis de etileno na atmosfera de áreas urbanas são resultantes principalmente da queima de combustíveis fósseis por veículos automotivos [49]. As emissões veiculares são responsáveis por cerca de 84-98% do total de etileno presente na atmosfera do centro urbano de Los Angeles [50]. Em Porto Alegre, onde as emissões veiculares representam 85,6% do total das emissões de hidrocarbonetos, o etileno é o segundo hidrocarboneto mais abundante na atmosfera [51].

Segundo *Kirchstetter et al.* [51], aproximadamente 7,8% do total (em massa) de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por motores de carros a gasolina corresponde a etileno. *Gertler et al.* [52] relatou valores similares (8,1-12,2% de etileno na massa total de VOCs) para as emissões de veículos leves. Este mesmo autor estimou que o fator de emissão de etileno por veículos leves movidos a gasolina varia de 27 a 43 miligramas por milha rodada. Naturalmente, estes valores podem mudar consideravelmente em função de uma série de fatores tais como a tecnologia do motor, a composição do combustível, o nível de rotação e as condições de funcionamento do motor, etc.

A análise fotoacústica de gases emitidos por veículos automotivos têm sido relatada por Sigrist e seus colaboradores [6,36]. Utilizando um laser de CO como fonte de radiação, estes autores mediram as concentrações de etileno e de outros compostos emitidos na exaustão de diferentes veículos.

5.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Conforme foi dito na introdução deste capítulo, o arranjo experimental empregado na detecção de etileno presente na exaustão de um veículo a gasolina corresponde àquele detalhado na seção 3-2 do capítulo 3 desta tese. Em síntese, a montagem se constitui num espectrômetro fotoacústico que utiliza como fonte de radiação um laser sintonizável de CO₂ e uma célula fotoacústica diferencial como detector fotoacústico.

Os elementos básicos desta montagem experimental são mostrados de forma meramente ilustrativa na figura 5-1. As amostras gasosas foram coletadas e armazenadas em um *canister* (Andersen Inc., Grabesby) previamente evacuado.

Uma bomba de vácuo, do tipo mecânica e livre de óleo, foi empregada para o bombeamento da amostra gasosa do interior do *canister* para a célula fotoacústica.

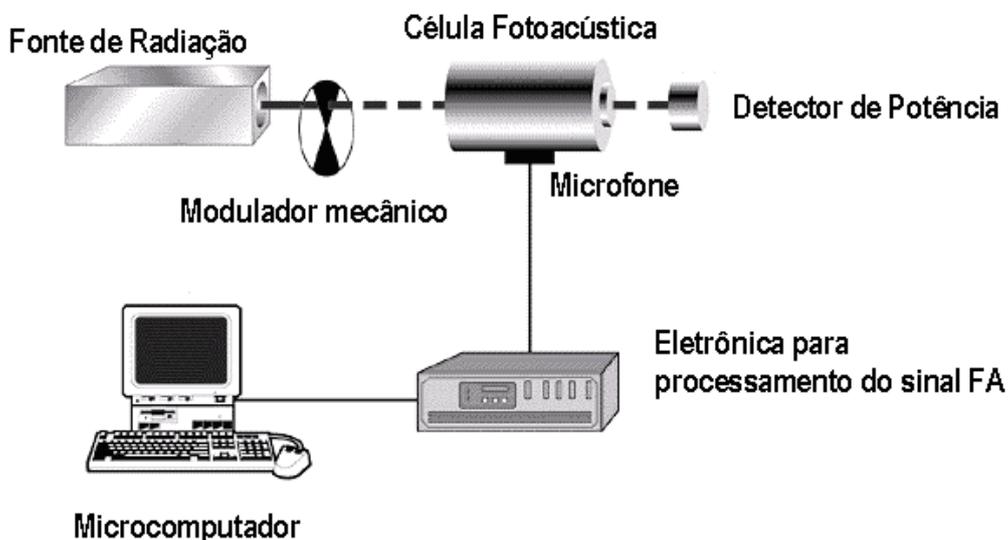


Figura 5-1 Montagem experimental empregada na detecção de etileno na exaustão de um veículo automotivo.

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A amostra da exaustão de um veículo a gasolina (modelo Parati ano 98) foi obtida quando este veículo realizava a inspeção (vistoria) anual obrigatória junto ao DETRAN-RJ no município de Campos dos Goytacazes. Um pequeno tubo de aço inox conectado a um *canister* previamente evacuado foi inserido no cano de descarga do veículo. Quando o veículo estava com o motor funcionando em marcha lenta (600-1200rpm), a válvula do *canister* foi aberta e amostra foi então coletada. Simultaneamente, um outro tubo coletor, também colocado no cano de descarga do veículo, recolheu amostra para análise do total de hidrocarbonetos e das concentrações de CO e CO₂. Esta análise é feita pelo DETRAN-RJ por meio de um sistema comercial que integra um analisador de gás por ionização de chama (*FID*), para a medida do total de hidrocarbonetos, e um analisador de gás no infravermelho, para a quantificação das concentrações de CO e de CO₂.

A amostra coletada e armazenada no *canister* foi levada ao laboratório e submetida à análise fotoacústica com um intervalo de tempo de cerca 35min entre a coleta e medição. Com o auxílio de uma bomba de vácuo, a amostra gasosa foi retirada do *canister* e bombeada em direção a célula fotoacústica. Um controlador eletrônico de fluxo colocado após a bomba de vácuo permitiu que as medidas fossem realizadas a um fluxo de 5L/h. Como isso, um tempo de fluxo constante de amostra de cerca de 40min pode ser obtido. Antes de chegar à célula fotoacústica, o fluxo de amostra passou seqüencialmente por um filtro químico de CaOH, CaCl₂ e por dedo frio (*cold trap*) a fim de reduzir as concentrações de CO₂ e de vapor d'água a níveis não detectáveis, de modo a não interferirem na detecção seletiva e sensível de etileno. Além disso, a redução do nível de CO₂ na mistura é também importante para evitar a ocorrência do chamado efeito de resfriamento cinético do qual resulta uma relação não-linear da amplitude do sinal fotoacústica com a concentração do gás [6,37-39].

Antes de iniciar o monitoramento do sinal fotoacústico, esperou-se um tempo de cerca de 10min a fim de garantir uma saturação das paredes da célula. Após este tempo, o laser de CO₂ foi sintonizado inicialmente na

transição 10P14 que é a principal linha de absorção do etileno na faixa de emissão do laser de CO₂. Durante cerca de 5min, monitorou-se a amplitude e fase do sinal fotoacústico. Em seguida, o mesmo procedimento foi feito com o laser de CO₂ sintonizado nas transições 10P12, 10P16 e 10P20. As linhas 10P12, 10P16 e 10P20 foram empregadas para a verificação de possíveis sinais da presença de CO₂ e de vapor d'água na amostra, mesmo depois de esta ter passado pelos filtros químicos e pelo dedo frio.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5-2 mostra o resultado do monitoramento do sinal fotoacústico corresponde ao fluxo de 5L/h da amostra da exaustão do veículo automotivo.

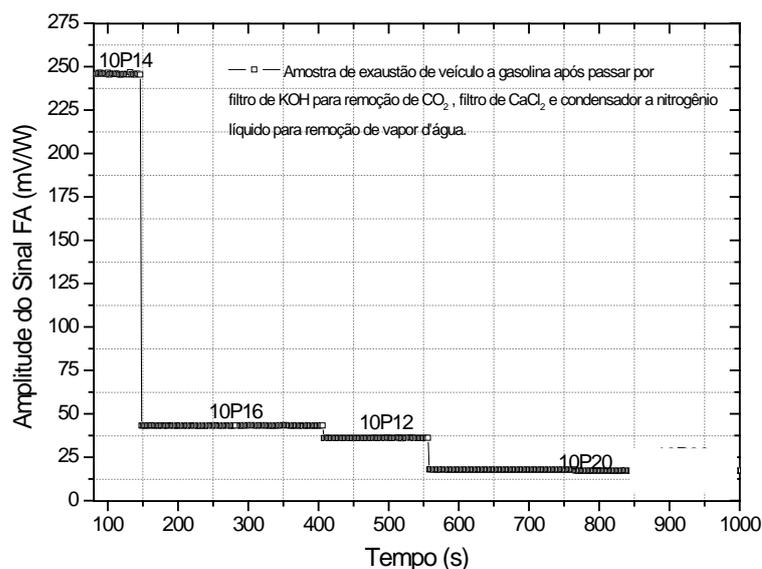


Figura 5-2 Monitoramento em diferentes linhas do laser de CO₂ do sinal fotoacústico de uma amostra de exaustão de veículo automotivo.

A partir de cada patamar mostrado na figura 5-2 foi obtido o valor médio e o desvio padrão do sinal fotoacústico medido nas transições 10P14, 10P16, 10P12 e 10P20. Estes valores são mostrados na tabela 5-1.

Linha Espectral do laser de CO₂	Amplitude do Sinal FA (mV/W)	Fase do Sinal FA (°)	Numero de pontos da amostragem
10P14	246,1759±0,00187	50,77808±0,80482	100
10P16	43,24284±0,00204	45,57734±1,49552	120
10P12	36,00299±0,00147	48,99155±2,22685	144
10P20	17,60576±0,01752	51,45658±2,75271	103

Tabela 5-1 Amplitude e fase do fotoacústico medido nas linhas 10P14, 10P16, 10P12 e 10P20.

Como se pode perceber, um pronunciado pico de absorção é encontrado na transição 10P14, indicando claramente a presença de etileno na mistura. Dentre os gases tipicamente presentes na exaustão de veículos a gasolina, os que podem interferir de forma mais significativa na detecção de etileno na transição 10P14 são o CO₂ e o vapor d' água.

A fim de verificar se os filtros químicos e dedo frio foram capazes de reduzir as concentrações de CO₂ e de vapor d'água a níveis que não interferem de forma efetiva na detecção sensível e seletiva de etileno na transição 10P14 do laser de CO₂, os sinais fotoacústicos medidos nas transições 10P16, 10P12 e 10P20 foram divididos pelo sinal medido na transição 10P14 e o resultado foi comparado com as razões entre os coeficientes de absorção do etileno nas referidas linhas e o coeficiente de absorção do etileno na linha 10P14. O resultado destes cálculos é mostrado na tabela 5-2, onde U_i refere-se ao sinal fotoacústico medido na transição i do laser de CO₂ ($i = 10P12, 10P14, 10P16, 10P20$) e α_i é o valor do coeficiente de absorção óptica do etileno (ver tabela 4-2) na transição i .

Linha Espectral do laser de CO ₂	U _i /U _{10P14}	α _i /α _{10P14}
10P14	1	1
10P16	0,17566	0,16678
10P12	0,14625	0,14178
10P20	0,07152	0,06053

Tabela 5-2- Teste de interferência cruzada.

Os resultados mostrados na tabela 5-2 nos permitem concluir que a possível interferência do CO₂ e do vapor d' água na absorção do etileno na transição 10P14 foi eficientemente minimizada pela a ação dos filtros químicos e do dedo frio de modo que o espectro fotoacústico da amostra de exaustão veicular medido nas linhas selecionadas (10P14, 10P16, 10P12, 10P20) é praticamente igual ao espectro de absorção do etileno medido nessas mesmas linhas. Além disso, a possibilidade de ocorrência de efeito de resfriamento cinético é também descartada tendo em vista que a fase do sinal fotoacústico mostrada na tabela 5-1 é praticamente constante em todas as linhas medidas.

Assim, a concentração de etileno presente na exaustão do veículo automotivo pode ser calculada com base na eq. (3.2):

$$c = \frac{U/P}{C \cdot \alpha}$$

Sendo U_{10P14} = 246,17mV/W, C=171,38 Vcm/W e α_{10P14} = 30,4 atm⁻¹cm⁻¹, obtêm-se uma concentração c = 47,24 ppmv.

A medida feita pelo DETRAN-RJ indicou que a concentração do total de hidrocarbonetos presentes na amostra era de 158ppmv. Assim, a concentração de etileno por nós obtida corresponde, em volume, a cerca de 29,89% do total de hidrocarbonetos.

Este resultado é compatível com os obtidos por outros autores. Sigrist e seus colaboradores, em medidas similares, feitas com um laser de CO, [6,36] relatoram que o percentual em volume de etileno, em relação ao total de hidrocarbonetos, era da ordem de 21,2%.

McCulloch *et al.* [49] demonstrou que concentrações de etileno de 60ppmv podem ser encontradas na exaustão de veículos.

5.5 CONCLUSÃO

A aplicação do espectrômetro fotoacústico baseado na célula fotoacústica diferencial, em combinação com o emprego filtros químicos e dedo frio para a redução dos níveis de CO₂ e de vapor d' água, mostrou-se uma versátil ferramenta analítica para a detecção sensível e seletiva de traços de etileno na exaustão de veículo automotivos.

As medidas revelaram a presença de 47,24ppmv de etileno na amostra coletada. O valor obtido para a concentração de etileno na amostra foi comparado e discutido em relação a medidas similares feitas por outros autores.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho de dissertação de mestrado, duas versões de um espectrômetro fotoacústico para a detecção de gases foram caracterizadas e tiveram suas sensibilidades criticamente comparadas entre si e também foram comparadas com alguns dos melhores resultados de medidas similares relatados na literatura.

Essas medidas permitiram concluir que ambas as células fotoacústicas (a diferencial e a multi-microfonada) apresentam alta sensibilidade e podem ser aplicadas em experimentos nos quais a detecção sensível de etileno é de interesse fundamental.

Em particular, a sensibilidade da célula fotoacústica ($171,34 \text{Vcm/W}$) garante um limite de detecção de $0,67 \text{ppbv}$ de etileno para relação sinal-ruído igual a 3 e uma constante de tempo do lock-in igual 300ms .

O sistema baseado na célula fotoacústica diferencial foi aplicado com sucesso em duas aplicações práticas, a saber: na detecção e quantificação da concentração de etileno numa amostra de exaustão de um veículo automotivo a gasolina e na determinação dos coeficientes de absorção óptica da molécula de etileno para os comprimentos de onda correspondentes às linhas espectrais da banda 10P do laser de CO_2 .

Devemos também destacar que, até onde sabemos, esta foi a primeira vez que uma célula fotoacústica diferencial foi empregada em combinação com um laser de CO_2 como fonte de excitação óptica.

Os resultados promissores obtido neste trabalho encoraja-nos, a não somente darmos continuidade a ele, como também, a implementarmos uma série de melhorias que poderão contribuir para uma significativa otimização do seu desempenho, Dentre outras possibilidades de melhoria, listamos algumas que podem produziram maior impacto:

- ▶ Utilização de lentes ópticas apropriadas para modelar o feixe luz de modo a evitar que este atinja as paredes do ressonador, contribuindo, assim, para uma redução do sinal de fundo.
- ▶ Automoção completa do sistema.
- ▶ Aplicação do sistema na detecção de outras moléculas tais como NH_3 , SF_6 e O_3 .
- ▶ Montagem de um banco de dados de coeficientes de absorção óptica.
- ▶ Aplicação do sistema na detecção de etileno emitido por frutos.
- ▶ Aplicação do sistema na detecção de etileno presente na atmosfera de áreas urbanas.
- ▶ Investigação mais detalhada dos problemas ocorridos com o circuito elétrico e com os microfones da célula fotoacústica multi-microfonada.
- ▶ Desenvolvimento de rotinas computacionais para a análise do sinal fotoacústico.

Além disso, dada a alta sensibilidade obtida com a célula fotoacústica diferencial, pretendemos também utilizá-la, em etapas futuras, em combinação com novas e promissoras fontes de radiação, em particular com um laser cascata quântica.

A combinação de células fotoacústicas diferenciais sensíveis com lasers de QCL tem potencial para substituir com êxito os sistemas fotoacústicos baseados em lasers de CO e CO_2 , garantindo a vantagem adicional de serem compactos, robustos e emitirem continuamente.

Nesse sentido, o desenvolvimento de sistemas fotoacústicos efetivamente portáteis torna-se viável e, certamente, abrirá novas possibilidades de aplicações práticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Sigrist and C. Fischer, "Perspectives of laser-photoacoustic spectroscopy in trace gas sensing," *J. Phys. IV* 125, 619-625 (2005).
- [2] M. W. Sigrist, "Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary)," *Rev. Sci. Instrum.* 74(1), 486-490 (2003).
- [3] Harren, Frans e Reuss, Jörg Reuss. (1997). Photoacoustic spectroscopy 'Encyclopedia of Applied Physics' Vol. 19 (Ed.) G.L. Trigg (VCH, Weinheim, 413-435 .
- [4] A. Thöny and M. W. Sigrist, "New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases," *Infrared Phys. Technol.* 36(2), 585-615 (1995).
- [5] Hess, P. (1992). Principles of photoacoustic and photothermal detection in gases. In *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena* (A. Mandelis, Ed.), Chapter 4. Elsevier, New York.
- [6] Sigrist, Markus W. (1994) *Chemical Analysis - Air monitoring by spectroscopic techniques*. Vol. 127. Ed Wiley-Interscience Publication.
- [7] Meyer, P. L., and Sigrist, M. W. (1990). Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. *Rev. Sci. Instrum.* 61, 1779-1807.
- [8] S. Schilt, L. Thévenaz, M. Niklès, L. Emmenegger, and C. Hügli, "Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications," *Spectrochim. Acta, Part A* 60(14), 3259-3268 (2004).
- [9] A. Miklos, S. Schäfer, and P. Hess, *Photoacoustic spectroscopy, Theory*, Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry (Academic Press, New York, 1999).
- [10] Z. Bozoki, A. Mohacsi, G. Szabo, Z. Bor, M. Erdélyi, W. Chen, and F. K. Tittel, "Near-infrared diode laser based spectroscopic detection of ammonia: a comparative study of photoacoustic and direct optical absorption methods," *Appl. Spectrosc.* 56(6), 715-719 (2002).
- [11] A. Miklos, P. Hess, and Z. Bozoki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology," *Rev. Sci. Instrum.* 72(4), 1937-1955 (2001).
- [12] Hess, P. (1983). Resonant photoacoustic spectroscopy. *Top. Curr. Chem.* 111, 1-32.
- [13] Bell, A. G. (1880). On the production and reproduction of sound. *Am. J. Sci.* 20, 305-324.

- [14] A.G. Bell (1881). Upon the Production of Sound by Radiant Energy. *Phil. Mag. J. Sci.*, XI, 510–528.
- [15] Tyndall, J. (1881). Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter. *Proc. R. Soc. London* 31, 307-317.
- [16] Röntgen, W. C. (1881). Ueber Toene, welche durch intermittierende Bestrahlung eines Gases entstehen. *Ann. Phys. (Leipzig)* [3] 12, 155-159.
- [17] Rayleigh, J. W. (Lord) (1881). The photophone. *Nature (London)* 23, 274-275.
- [18] Viengerov, M. (1938). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 19,687.
- [19] Luft, K. F. (1943). Ueber eine neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe der Absorption ultraroter Strahlen ohne spektrale Zerlegung. *Z. Tech. Phys.* 5, 97- 104.
- [20] Kerr, E. L., and Atwood J. G. (1968). The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths. *Appl. Opt.* 7, 915-921.
- [21] Kreuzer, L. B. (1971). Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy *J. Appl. Phys.* 42, 2934-2943.
- [22] Kreuzer, L. B., Kenyon, N. P., and Patel, C. K. N. (1972). Air pollution: Sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers. *Science* 177, 347-349.
- [23] Dewey, C. F., Jr., Kamm, R. D., and Hackett, C. E. (1973). Acoustic amplifier for detection of atmospheric pollutants. *Appl. Phys. Lett.* 23, 633-635.
- [24] Goldan, P. O., e Goto, K. (1974). An acoustically resonant system for detection of low-level infrared absorption in atmospheric pollutants. *J. Appl. Phys.* 45, 4350-4355.
- [25] M. Nägele and M. W. Sigrist, "Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing," *Appl. Phys. B* 70(6), 895-901 (2000).
- [26] D. Marinov and M. Sigrist, "Monitoring of road-traffic emissions with a mobile photoacoustic system," *Photochem. Photobiol. Sci.* 2(7), 774-778 (2003).
- [27] J. P. Besson, S. Schilt, F. Sauser, E. Rochat, P. Hamel, F. Sandoz, M. Niklès, and L. Thévenaz, "Multi-hydrogenated compounds monitoring in optical fibre manufacturing process by photoacoustic spectroscopy," *Appl. Phys. B* 85, 343-348 (2006).
- [28] M. da Silva, J. Lima, E. Stel, E. Marin, C. Gatts, S. Cardoso, E. Camostrini, M. G. Pereira, A. Campos, M. Massunaga, and H. Vargas,

"Ethylene and CO₂ emission rates in tropical fruits investigated by infrared absorption techniques," *Anal. Sci.* 17, 534-537 (2001).

[29] F. J. M. Harren, J. Reuss, E. J. Woltering, and D. D. Bicanic, "Photoacoustic Measurements of Agriculturally Interesting Gases and Detection of C₂H₄ Below the ppb Level," *Appl. Spectrosc.* 44(8), 1360-1368 (1990).

[30] L. R. Narasimhan, W. Goodman, and C. K. N. Patel, "Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis," *PNAS* 98(8), 4617-4621 (2001).

[31] C. Fischer, R. Bartlome, and M. W. Sigrist, "The potential of mid-infrared photoacoustic spectroscopy for the detection of various doping agents used by athletes," *Appl. Phys. B* 85, 289-294 (2006).

[32] M. G. da Silva, A. Miklos, A. Falkenroth, and P. Hess, "Photoacoustic measurement of N₂O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator," *Appl. Phys. B* 82(2), 329-336 (2006).

[33] B. A. Paldus, T. G. Spence, R. N. Zare, J. Oomens, F. J. M. Harren, D. H. Parker, C. Gmachl, F. Cappasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers," *Opt. Lett.* 24(3), 178-180 (1999).

[34] S. Barbieri, J.-P. Pellaux, E. Studemann, and D. Rosset, "Gas detection with quantum cascade lasers: An adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance," *Rev. Sci. Instrum.* 73(6), 2458-2461 (2002).

[35] A. A. Kosterev and F. K. Tittel, "Chemical sensors based on quantum cascade lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* 38(6), 582-591 (2002).

[36] Bernegger, S., Sigrist, M.W. (1990). CO-laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapors for trace gas analysis. *Infrared Phys.* 30:375-429.

[37] Wood, A. D., Camac, M., and Gerry, E. T. (1971). Effects of 10.6 μ laser induced air chemistry on the atmospheric refractive index. *Appl. Opt.* 10, 1877-1884

[38] M.A. Moeckli, C. Hilbes and M.W. Sigrist (1998). Photoacoustic Multicomponent Gas Analysis Using a Levenberg-Marquardt Fit Algorithm *Appl. Phys. B* .

[39] Rooth, R. A., Verhage, A. 1. L., and Wouters, L. W. (1990). Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: Influence of water vapor and carbon dioxide. *Appl. Opt.* 29, 3643-3653.

[40] G.L. Loper, G.R. Sasaki, M.A. Stamps, *Appl. Opt.*, 21, 1648–1653 (1982).

[41] F. J. M. Harren, F. G. Bijnen, J. Reuss, L. A. J. Voesenek, and C. W. P. M. Blom, "Sensitive intracavity photoacoustic measurement with a CO₂ waveguide laser", *Appl. Phys. B* 50, pp 137-150 (1990).

- [42] M.B. Pushkarsky, M.E. Webber, O. Bagdassarian, L.R. Narasimhan, C.K.N. Patel, "Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications", *Appl. Phys. B* **75**, 391-396 (2002)
- [43] M.B. Pushkarsky, M.E. Webber, C.K.N. Patel, "Ultra-sensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy", *Appl. Phys. B* **77**, 381-385 (2004).
- [44] D. Costopoulos , A. Miklós , P. Hess, Detection of N₂O by photoacoustic spectroscopy with a compact, pulsed optical parametric oscillator. *Appl. Phys. B*, **75**, 385 – 389, (2002).
- [45] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner, "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 96(2), 139-204 (2005).
- [46] R J. Brewer, C. W. Bruce, and J. L. Mater, *Appl. Opt.* 21, 4092 (1982).
- [47] G.L. Loper, A.R. Calloway, M.A. Stamps, J.A. Gelbwachs, *Appl. Opt.*, 19, 2726–2734 (1980).
- [48] U. Persson, B. Marthinsson, J. Johansson, S. T. Eng, *applied Optics*, Vol 19, 10, 1711 (1980).
- [49] M. T. McCulloch, N. Langford, G. Duxbury, *Appl. Opt.* Vol 40, 14 (2005)
- [50] Abeles FB, Heggstad HE. Ethylene: an urban air pollutant. *J Air Pollut Control Assoc*;23:517–21.(1973).
- [51] E. Grosjean, D. Grosjean, R. Gunawardena, R. A. Rasmissen, *Environ. Sci. Technol.* 32,736-742 (**1998**),