

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA AO ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DA ÁGUA NA PRESENÇA DE
CROMO E FERRO E DO VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO
COM Eu_2O_3

MILENA FILADELPHO COUTINHO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO DE 2007

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA AO ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DA ÁGUA NA PRESENÇA DE
CROMO E FERRO E DO VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO
COM Eu_2O_3

MILENA FILADELPHO COUTINHO

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

Orientador: Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Co-orientadora: Prof^a. Maria Priscila Pessanha de Castro

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO DE 2007

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA AO ESTUDO DAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS DA ÁGUA NA PRESENÇA DE
CROMO E FERRO E DO VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO
COM Eu_2O_3

MILENA FILADELPHO COUTINHO

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

Aprovada em 2 de MARÇO de 2007.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr (a) Maria Jose Valenzuela Bell – UFJF/IF

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva – UENF

Prof. Dr (a) Cristina Maria Magalhães de Souza – UENF

Prof. Dr (a) Maria Priscila Pessanha de Castro - UENF (co-orientadora)

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade – UENF (orientador)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é fruto somente meu, mas também dos de outras pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para sua realização.

Primeiramente agradeço a Deus pela sua sabedoria e pelas maravilhas que faz em minha vida.

Gostaria de agradecer, em especial:

Às pessoas por quem tenho grande carinho e admiração, Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade (orientador) e Prof(a). Maria Priscila Pessanha de Castro (co-orientadora) pela total dedicação, pelas valiosas discussões e pela colaboração na elaboração da dissertação.

Aos meus pais, Ronaldo e Elizabet, pela dedicação e amor incondicional;

Aos meus irmãos, Michelle e Ronaldo Junio, por estarmos unidos em todos os momentos;

Aos meus sobrinhos, Alecsander e Guilherme, por alegrarem a nossa casa;

Aos meus familiares por me apoiarem e torcerem por mim;

Ao meu namorado Rogério pelo carinho, companheirismo, pela total compreensão e por me incentivar em todos os momentos;

Ao Prof. Dr. Marcelo Souza pela ajuda nos momentos mais difíceis e por ser uma pessoa maravilhosa, exemplo de solidariedade e coragem;

Ao Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel por todo incentivo e apoio, especialmente, na fase inicial do curso;

Ao Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva por sempre estar disposto a ajudar;

Ao Prof. Dr. Roberto Franco pela preocupação e auxílio nos momentos mais críticos no decorrer deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Tomás Catunda por permitir as medidas no Laboratório de Espectroscopia de Sólidos do Departamento de Física e Informática do Instituto de Física da USP de São Carlos;

Ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso pela preparação das amostras;

À Prof(a). Dr. Cristina Maria Magalhães de Souza "Cristal" por colocar-se a disposição nas importantes discussões e por nos ajudar na preparação das amostras;

Aos técnicos do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da UENF pela paciência e por me ajudarem a preparar as amostras, em especial, Cristiano e Marcelo;

A Luis Antônio pela ótima convivência e por estar sempre disposto a resolver os problemas;

À Neide pela cooperação nas medidas da absorção;

À Luiza pela ajuda e pela atenção dispensada;

À Laura pelo abrigo concedido em São Carlos e pela amizade;

Ao Renato pela total atenção e ajuda indispensável para a realização deste trabalho;

Aos meus estimados amigos Francisco, Milton e Vanessa por juntos a mim, formarem a inesquecível turma "Os subjudices";

À minha amiga Carla pela ajuda e pela companhia nas madrugadas na UENF;

A Erick, Guilherme, Gustavo, Tatiane e Willy pela amizade e pelos inesquecíveis momentos de alegria;

Aos colegas do LCFIS pela boa convivência.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Água	1
1.1.1 Propriedades Físico-Químicas da Água	6
1.2 Vidro	8
1.3 Processos Fototérmicos	12
1.4 Técnica de Lente Térmica	13
1.5 Tratamento Teórico do Efeito de Lente Térmica	18
1.6 Objetivos	29
CAPÍTULO 2	30
MEDIDAS DELENTE TÉRMICA NA ÁGUA	30
2.1 Montagem Experimental	30
2.1.1 Configuração Cruzada	30
2.1.1.1 Medida do Diâmetro do Feixe	31
2.1.2 Configuração Otimizada	34
2.2 Resultados e Discussão	37
2.2.1 Preparação das Amostras	37
2.2.2 Solução de Cromo	40
2.2.3 Solução de Ferro	48

2.2.4	Medidas de Lente Térmica em Função do Comprimento de Onda	51
2.2.4.1	Medidas de LT realizadas na solução ácida e na água pura	51
2.2.4.2	Medidas de LT realizadas nas amostras de cromo e ferro	52
CAPÍTULO 3		55
MEDIDAS DE LT NO VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO COM Eu_2O_3		55
3.1.	Resultados e Discussão	58
CAPÍTULO 4		61
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS		61
Referências Bibliográficas		63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. A esfera mais escura representa o átomo de oxigênio, a esfera mais clara representa o átomo de hidrogênio e a linha pontilhada representa a ligação de hidrogênio.	7
Figura 1.2 - Diagrama de níveis de energia do eu^{3+}	11
Figura 1.3– Aparato de lente térmica intracavidade. a amostra (C) é colocada dentro da cavidade laser constituída por dois espelhos esféricos (E_1 e E_2), um tubo laser (TL), um obturador (O) e duas íris (I_1 e I_2). Onde A é a abertura, E_p o espelho de reflexão parcial, F são os fotodiodos e MP o medidor de potência.	14
Figura 1.4– Geometria do experimento de lente térmica extracavidade.	15
Figura 1.5- Configuração de feixe duplo de modo casado. os raios dos feixes de excitação e de prova coincidem na amostra.	16
Figura 1.6- Configuração de feixe duplo de modo descasado .onde W_e e W_{op} são os raios do feixe de excitação e prova nas respectivas posições focais, W_p é o raio do feixe de prova na amostra.sendo Z_1 a distância entre a amostra e foco do feixe de prova e Z_2 a distância entre amostra e o plano detector.	16
Figura 1.7- Distribuição de temperatura $T(r)$ na LT em função do tempo (Sheldon et al., 1982). sendo P (mW) a potência do laser de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra.	17
Figura 1.8- Divergência do laser após passar pela amostra.	18
Figura 1.9- Parâmetro confocal em um feixe laser.	20
Figura 2.1- Aparato Experimental do experimento de LT, onde E são os espelhos, L as lentes, F os filtros, D os detectores e Ch o “chopper”.	31

Figura 2.2-Variação da intensidade em função da distância <i>para o laser de argônio em 514,5nm</i>	34
Figura 2.3 - Nova configuração de LT (otimizada) onde o feixe de prova está colimado e o feixe de excitação está focalizado na amostra. sendo Z_e e Z_p os parâmetros confocais, a_e e a_p a posição dos raios dos feixes de excitação e de prova, respectivamente e Z_d é a posição do detector.....	35
Figura 2.4 - Aparato experimental do experimento de It na configuração otimizada. onde E são os espelhos, L as lentes, F o filtro, DF o divisor de feixes e D os detectores.....	37
Figura 2.5 - Medida da absorbância em função do comprimento de onda da solução branco (a) e das soluções com Fe (b) e Cr (c) sob forma de cloreto nas concentrações de 1000 ppm.....	39
Figura 2.6 - Sinal característico da LT para a água com 1ppm de Cr sob forma de cloreto. a potência do feixe de excitação em 514,5nm era de 259 mw.....	41
Figura 2.7 – Sinal de lente térmica normalizado pela espessura da cubeta das soluções de Cr sob forma de cloreto para diferentes valores de potência do laser de argônio em 514nm. as linhas sólidas representam os ajustes lineares.	42
Figura 2.8 – (a) Amplitude do sinal de LT normalizada pela espessura da amostra e pela potência do feixe de excitação (q/pl) em função da concentração de cromo sob forma de cloreto para $\lambda_e=514nm$; (b) Coeficiente de absorção óptico (a) em função da concentração. o símbolo (o) representa os dados da solução branco. as medidas foram realizadas na configuração cruzada.....	43
Figura 2.9 - (a) Amplitude da LT normalizada pela espessura da amostra e pela potência do feixe de excitação (q/pl) em função da concentração de cromo sob forma de cloreto para $\lambda_e=514nm$; (b) coeficiente de absorção óptico (a) em	

função da concentração. o símbolo (o) representa os dados da solução branco.	
medidas realizadas na configuração otimizada.....	44
Figura 2.10 – Valores comparativos de q/pl obtidos através das duas configurações experimentais.	45
Figura 2.11 – Transientes de LT obtidos nas configurações (a) cruzada e (b) otimizada para a concentração de 10ppm na potência de 148mw. as espessuras das amostras nas configurações cruzada e otimizada foram $L=0,2\text{cm}$ e $L=1\text{cm}$, respectivamente.....	46
Figura 2.12 - Sinal de lente térmica normalizado pela espessura para a solução com fe sob forma de cloreto, para diferentes valores de potência do laser de argônio em 476nm. as linhas sólidas representam os ajustes lineares. medidas realizadas na configuração otimizada.	49
Figura 2.13 - (a) Amplitude da LT normalizada pela espessura da amostra pela potência do feixe de excitação (q/pl) em função da concentração de ferro sob forma de cloreto para $\lambda_e=476\text{nm}$; (b) coeficiente de absorção óptico (a) em função da concentração. O símbolo (o) representa os dados da solução branco. medidas realizadas na configuração otimizada.....	50
Figura 2.14 - Sinal de LT em função dos comprimentos de onda do laser de argônio. os comprimentos de ondas das medidas foram $\lambda=457\text{nm}$, 476nm , 488nm , 496nm e 514nm . Medidas realizadas na cubeta de 1cm utilizando a configuração otimizada.	52
Figura 2.15 - (a) Espectro de absorbância da solução com 1000 ppm de cromo e (b) sinal I/PL em função do comprimento de onda da solução com 25 ppm de cromo.....	53

Figura 2.16 - (a) Espectro de absorbância da solução com 1000 ppm de ferro e (b) sinal /PL em função do comprimento de onda da solução com 100 ppm de ferro.....	54
Figura 3.1 - Defeito quântico. onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 estados intermediários e ex o estado excitado.	57
Figura 3.2 - Espectro de absorção do vidro LSCAS as não dopado e dopado com 0,5% de eu_2o_3 . as respectivas bandas atribuídas ao eu^{3+} estão identificadas. ...	58
Figura 3.3 – Espectro de emissão do vidro Iscas dopado com 0,5% de Eu_2O_3	59
Figura 3.4 - curva de LT para o vidro LSCAS dopado com 0.5% de Eu_2O_3 . Potência do feixe de excitação 16 mw e comprimento de onda de excitação 457.9 nm. .	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1- Propriedades físico-químicas da água (Pimentel, 2004).	7
Tabela 2.1- Valores típicos dos parâmetros usados nos experimentos de LT.....	34
Tabela 2.2- Especificações das soluções padrão.	38
Tabela 2.3 - Parâmetros físicos de alguns solventes (Georges, 1999).....	47

RESUMO

Neste trabalho a técnica de lente térmica (LT) foi utilizada como ferramenta para investigar as propriedades termo-ópticas da água, em concentrações mínimas de ferro (Fe) e cromo (Cr), e as do vidro aluminato de cálcio dopado com trióxido de európio (Eu_2O_3).

As amostras de água foram preparadas em soluções contendo ácido clorídrico (HCl) a 1 N. Nestas soluções foram adicionadas impurezas (analito) de Fe e Cr em concentrações de 0,1; 0,5; 1; 10 e 25 ppm, respectivamente. Para estudar a presença do Fe e do Cr na água, duas configurações experimentais da técnica de LT foram utilizadas: a configuração de feixe duplo de modo descasado (configuração cruzada) e a configuração otimizada. Essas medições foram realizadas utilizando laser de argônio como feixe de excitação operando em 457, 476, 488, 496 e 514 nm e um laser de He-Ne como feixe de excitação operando em 632.8 nm.

O sinal de LT obtido nas duas configurações aumentou linearmente com a concentração do analito adicionado à solução e o limite de detecção alcançado foi da ordem de 1ppm. Entretanto, de acordo com os resultados obtidos, a configuração otimizada apresentou uma maior sensibilidade comparada à configuração cruzada. A influência do ácido HCl nas propriedades termo-ópticas foi verificada ao medir uma amostra pura (água deionizada, sem o ácido) e uma amostra com o ácido.

No caso dos vidros aluminato de cálcio, foram estudados duas amostras com as seguintes concentrações de Eu_2O_3 : 0,5 e 5%. As medidas foram realizadas utilizando a configuração cruzada com excitação em 457 nm. De acordo com os resultados obtidos, o valor da difusividade térmica permaneceu praticamente constante $4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $4,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Por outro lado, o valor da eficiência quântica diminuiu de 48% para 25%.

Os resultados mostram o potencial da técnica de LT no estudo de propriedades termo-ópticas de sólidos e meios aquosos com baixas concentrações de impurezas.

ABSTRACT

In this work the thermal lens spectroscopy (TLS) was used as a tool to investigate the thermo-optical properties of water, at low minimum concentration of iron (Fe) and chromium (Cr), as well as of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with europium trioxide (Eu_2O_3).

The water samples had 1 N of chloride acid (HCl). In these base solutions we have added impurities (analyte) such as Fe and Cr in concentration of 0.1, 0.5, 1, 10 and 25 ppm. Two experimental configurations of TLS were used in these experiments: the first one was the mode mismatched (crossed configuration) and the second one the so-called optimized configuration. The measurements were carried out using an argon laser operating at 457, 476, 488, 496, and 514 nm as excitation beam, and a He-Ne laser operating at 632.8 nm as probe beam.

The thermal lens signal obtained from both configurations presented a linear increasing, as the analyte was added to the base solution. The limit of detection was 1 ppm. However, according to TLS results, the optimized configuration is much more sensitive compared to the crossed configuration. The influence of HCl on thermo-optical properties of the base sample was verified by measuring one pure sample (deionized water, without acid) and one sample with acid.

In the case of low silica calcium aluminosilicate glasses, we have investigated the thermo-optical properties of two samples doped with 0.5 and 5 wt% of Eu_2O_3 : 0.5 and 5%. The TLS measurements were performed at 457 nm. According to the TLS results, the thermal diffusivity remained almost constant, around 4.7 to $4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. On the other hand, the quantum efficiency value decreased from 48% to 25%.

The results suggests that thermal lens spectroscopy have a good potential as a tool to investigate thermo-optical properties of solids and aqueous medium with very low minimum concentrations of impurities.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Água

Todas as formas de vida no planeta Terra dependem de água no estado líquido. Cada ser humano necessita consumir diariamente vários litros de água para manter-se vivo.

A água consumida pelo homem encontra-se em rios, lagos e no subsolo em quantidades relativamente pequenas quando comparadas à quantidade total de água presente na Terra.

A água é um recurso natural que está diretamente ligado ao desenvolvimento da sociedade. Contudo, a sua utilização indiscriminada tem gerado sérios problemas nos ecossistemas mundiais.

De acordo com os dados da Organização das Nações Unidas (ONU), 1 bilhão de pessoas no mundo sofre com sua escassez. Estima-se que em 25 anos, cerca de 5,5 bilhões de pessoas estarão vivendo em áreas com falta de água.

Estudos desenvolvidos pelo o Instituto Internacional de Gerenciamento Hídrico (IIGH) e apoiados pela ONU afirmam que existe água para produzir alimentos suficientes para a população em crescimento nos próximos 50 anos. Contudo, a distribuição não-uniforme dos recursos hídricos é apontada como responsável pela precariedade de acesso a esse recurso natural (Brasil, 2006).

Em função da má distribuição espacial e temporal dos recursos hídricos, algumas áreas sofrem permanentemente com a falta de água. Outro fator importante para a determinação de zonas em que a água é um recurso escasso é a distribuição populacional na Terra. Há situações em que a escassez hídrica decorre de baixa disponibilidade de água na região e em outros casos, mesmo havendo água em abundância, a escassez é ocasionada devido a uma excessiva demanda de utilização desses recursos (Setti et al., 2000).

Entre as atividades antropogênicas, a irrigação é a que mais consome água. Atualmente, ela absorve 74 % de toda a água retirada pelos humanos dos rios, lagos, aquíferos e áreas inundadas. Outros 18 % são usados pela indústria e 8 % nos serviços públicos. Em muitos casos, grandes quantidades de água são perdidas

devido a vazamentos e desvios clandestinos. A produção agrícola junto à indústria e aos sistemas de abastecimento mostra-se ineficiente, uma vez que todos esses setores apresentam desperdícios consideráveis (Brasil, 2006).

A demanda das populações por água depende dos padrões e costumes de uso, da renda, de sua localização urbana ou rural e da disponibilidade de água.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), as populações rurais de países em desenvolvimento consomem entre 35 e 90 litros de água por habitante/dia. Entretanto, em alguns desses países verifica-se um consumo de apenas 5 litros por habitante/dia, o mínimo necessário para a manutenção da vida.

A Terra possui um volume total de água da ordem de 1.386 milhões de km³. Cerca de 97,5% do volume total de água da Terra são de água salgada, formando os oceanos, e somente 2,5% são de água doce. A maior parte dessa água doce (68,7%) está armazenada nas calotas polares e geleiras (Brasil, 2006).

O armazenamento de água doce para o uso humano e dos ecossistemas, rios, reservatórios e lagos, corresponde a apenas 0,27% do total de água doce da Terra. O restante é constituído por águas subterrâneas ou aquíferos (Setti et al., 2000).

O Brasil possui situação privilegiada com alta disponibilidade hídrica, distribuída de maneira não uniforme comparada à densidade populacional. Porém, cerca de 73% da água doce do país encontra-se na região Amazônica, que é habitada por menos de 5% da população. Portanto, apenas 27% dos recursos hídricos brasileiros estão disponíveis para 95% da população (Setti et al., 2000).

Desses 27%, apenas 3% desses recursos hídricos são da região nordeste. Essa região, além da carência de recursos hídricos, tem sua situação agravada por um regime pluviométrico irregular e pela baixa permeabilidade do terreno cristalino.

Excetuando-se o semi-árido nordestino, as outras regiões possuem disponibilidades pluviométricas em quantidades suficientes para as atividades humanas. Contudo, o lançamento das águas utilizadas no comércio e na indústria sem qualquer tratamento leva a degradação da qualidade destas águas resultando num quadro paradoxal de escassez.

De acordo com o panorama geral sobre o gerenciamento dos recursos hídricos no Brasil publicado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), desde 1950 com aumento desordenado dos processos de urbanização, industrialização e expansão agrícola, o crescimento exagerado das demandas

localizadas e da degradação da qualidade das águas culminou nos problemas de escassez no Brasil.

Atualmente, como maiores exemplos relacionados aos conflitos de utilização dos recursos hídricos no Brasil têm-se a bacia do rio São Francisco, onde as demandas de água para a irrigação, para a navegação, para o abastecimento humano e de animais tornam-se preocupantes quanto à disponibilidade de água do rio. No sudeste, dentro desse contexto, destacam-se os conflitos pela utilização das águas do rio Paraíba do Sul. A Bacia do rio Paraíba localiza-se entre os maiores pólos industriais, sendo, portanto de grande importância no cenário nacional.

No sul, são mais evidentes os casos relacionados à enorme demanda de água para a irrigação de arrozais e a degradação da qualidade da água, principalmente em regiões de uso agropecuário intenso (Brasil, 2006).

Contudo, em âmbito nacional, o principal problema de qualidade das águas é o lançamento de esgotos domésticos, pois apenas 47% dos municípios brasileiros possuem rede coletora de esgoto, e somente 18% dos esgotos recebem algum tratamento (Brasil, 2006).

A quantidade e a natureza dos constituintes presentes na água variam principalmente conforme a natureza do solo de onde são originárias, das condições climáticas e do grau de poluição (Setti et al., 2000). A água contaminada é aquela que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais.

Os efeitos da contaminação são muito complexos. Uma fonte poluidora exerce efeitos de diferentes dimensões sobre a biosfera, atingindo os solos, o ar e as águas.

A garantia do consumo de água segundo padrões de potabilidade adequados é questão relevante para a saúde pública. A população tem exigido dos governantes um maior empenho na manutenção da qualidade de vida. Como resultado desta reivindicação, existem leis ambientais que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, nos lagos e nos rios.

Atualmente, está vigente a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, aprovada na portaria nº 518 de 25 de março de 2004, a fim de assegurar a qualidade da água consumida pela população. Essas normas são de uso obrigatório em todo território nacional e garantem o fornecimento de água potável livre de microorganismos, substâncias e elementos químicos prejudiciais à saúde.

A contaminação da água ocorre principalmente por atividades antrópicas. O esgoto doméstico e industrial em fossas e tanque sépticos, a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais, postos de combustíveis e a modernização da agricultura representam fontes de contaminação das águas por bactérias e vírus patogênicos, parasitas e substâncias orgânicas.

Outras fontes de contaminação da água são os metais pesados. Estes constituintes naturais de rochas e sedimentos pertencem à classe de elementos químicos, muitos dos quais venenosos para os seres humanos. A contaminação por estes metais contribui para o comprometimento dos sistemas hídricos, principalmente aqueles utilizados como fonte de abastecimento.

A designação “metais pesados” é utilizada para caracterizar um conjunto muito heterogêneo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não-metais e é mais empregada para designar elementos classificados como poluentes do ar, da água, do solo e dos alimentos (Punz, 1993).

Embora no Brasil o estudo sobre águas contaminadas seja incipiente, diversas pesquisas mostram que a contaminação por metais pesados caracteriza-se como um grave problema, como é o caso do estuário de Santos/São Vicente em São Paulo e das baías de Guanabara e Sepetiba no Rio de Janeiro (Brasil, 2006).

Os metais pesados podem ser introduzidos nos sistemas aquáticos como resultado de processos naturais como, intemperismo, erosão e erupções vulcânicas, como também por várias atividades antrópicas. Na água, os metais podem estar presentes na forma particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte e, dependendo de sua forma química podem ser acumulados pelos organismos vivos (Shiklomanov, 1997).

As principais rotas de entrada de metais pesados na água são através de atividades industriais. Esses elementos são persistentes ao ambiente e tendem a permanecer na biosfera durante longo período de tempo.

A importância de se estudar metais pesados deve-se aos seus diversos efeitos tóxicos que podem causar ao homem e aos outros seres vivos quando liberados no ambiente.

Alguns metais pesados, assim como cromo (Cr) e ferro (Fe) são essenciais às plantas, aos animais e ao homem. A presença desses metais é fundamental em

baixas concentrações para permitir o funcionamento normal do metabolismo, contudo, em excesso, esses micronutrientes são tóxicos.

O cromo ocorre naturalmente no meio ambiente e pode formar compostos altamente tóxicos. A população está exposta ao cromo através da alimentação e da ingestão da água potável. O aparelho respiratório é o principal alvo da intoxicação, o qual quando inalado provoca dispnéia e tosse. O cromo tem sido associado com a incidência de tumores malignos de pulmão e de danos renais (Becker, 1999). A presença de derivados do cromo pode ser observada em baterias, tintas anti-corrosivas e em maior quantidade em rejeito de atividades de curtume e curtição de couros. De acordo com a atual norma de controle da qualidade da água para consumo humano o limite máximo do elemento cromo na água é de 0,05 mg/L (ppm).

A determinação de ferro é muito importante para estudos biológicos e ambientais por causa das propriedades físico-químicas e toxicológicas. Este elemento é de relevância nas mais diversas atividades antrópicas, com destaque para a indústria de base que largamente o utiliza para a composição de ligas metálicas, principalmente na produção de aço. O valor de 0,3 mg/L (ppm) é máximo dentro dos padrões de potabilidade da água.

Devido à importância da água não só no contexto biológico, mas também em diversas aplicações tecnológicas, vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de investigar suas propriedades físicas na presença de impurezas. Neste contexto, este trabalho teve a finalidade de estudar as propriedades termo-ópticas da água e de detectar as mínimas variações das concentrações de Cr e Fe possíveis de se medir com a técnica de Lente Térmica (LT).

Vale ressaltar que as concentrações mínimas de Cr e Fe escolhidas foram independentes dos limites estabelecidos pela norma de controle de potabilidade da água. Como será visto posteriormente, a menor concentração medida neste trabalho foi superior ao limite máximo estabelecido para o cromo (0,05 mg/L) e inferior a ao limite estabelecido para o ferro (0,3 mg/L).

1.1.1 Propriedades Físico-Químicas da Água

A água torna-se uma substância proeminente por apresentar propriedades físico-químicas únicas.

Em termos químicos, a água é muito importante na reação fotossintética. Ela fornece o oxigênio molecular existente na atmosfera produzido na fotossíntese e o hidrogênio para reduzir o CO_2 a carboidrato.

O início da vida no meio terrestre só começou após o enriquecimento da atmosfera em O_2 , gerado pela fotólise da água, e conseqüentemente em O_3 que absorve ondas eletromagnéticas abaixo do ultravioleta, protegendo assim a célula contra mutações. A água, como meio, atua como um filtro para esses comprimentos de onda curtos, que podem alterar a configuração do DNA.

A importância da água para a biosfera decorre de suas propriedades físico-químicas únicas (Tabela 1.1) que já eram conhecidas desde o século XIX, mas até hoje persistem algumas dúvidas a respeito dessas propriedades. Por exemplo, a água com o valor de peso molecular que possui, deveria somente existir na temperatura ambiente na forma de gás e o seu ponto de solidificação deveria ser abaixo de -100°C . Contudo, ela existe como líquido na temperatura ambiente e seu ponto de solidificação é de 0°C . Ela possui o segundo mais alto calor específico, perdendo somente para a amônia, o valor do seu calor de vaporização é o maior de qualquer líquido conhecido e sua tensão superficial tem um valor bastante superior a de outros líquidos. A água também tem uma alta densidade que é máxima a 4°C , e o fato que é mais impressionante é a capacidade da água de se expandir, assumindo uma estrutura mais organizada, ao congelar a 0°C e, por isso, o gelo tem volume 9% superior a água líquida.

Tabela 1.1- Propriedades Físico-químicas da água (Pimentel, 2004).

Propriedade	Valor e unidade
Calor de fusão	6,0 kJ mol ⁻¹ (a 0°C)
Calor de vaporização	40,7 kJ mol ⁻¹ (a 100°C)
Calor específico	0,00754 kJ mol ⁻¹ °C ⁻¹ (a 25°C)
Tensão superficial	0,0728 N.m ⁻¹
Pontes de hidrogênio	20 kJ mol ⁻¹ (para cada uma)

No início do século XX tomou-se ciência de que esta combinação de propriedades não poderia existir num sistema composto por moléculas individuais de H₂O (Maximov, 1929). Hoje, sabe-se que as moléculas de água estão associadas numa estrutura organizada mantida através das “pontes de hidrogênio” (ligações de hidrogênio), Figura 1.1.

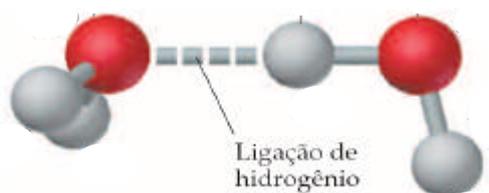


Figura 1.1- Ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. A esfera mais escura representa o átomo de oxigênio, a esfera mais clara representa o átomo de hidrogênio e a linha pontilhada representa a ligação de hidrogênio.

A ponte de hidrogênio é um tipo de atração intermolecular entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar (particularmente em uma ligação H – O) e um par de elétrons não compartilhados em um átomo eletronegativo (no caso da água, o oxigênio) que esteja próximo.

O gelo tem uma estrutura cristalina mais organizada que a água na fase líquida, por isso, o gelo tem maior volume e menor densidade que a água líquida, e a medida que a energia é obtida para derreter o gelo, algumas dessas ligações são quebradas (13 a 15% delas são quebradas para a fusão do gelo, e 8% das

moléculas escapam da estrutura cristalina). Quando a temperatura sobe acima de 4°C, aumentam a quebra e as deformações das pontes de hidrogênio, resultando em um aumento do volume.

A total ruptura dessas pontes de hidrogênio ocorre com a vaporização da água quando as moléculas de água são todas separadas. Este processo é de importância fundamental para a existência da vida na Terra, pois o processo de evaporação da água dos oceanos (2/3 da superfície terrestre) absorve calor da atmosfera impedindo o aumento da temperatura ambiente acima dos limites suportáveis para a maioria das formas de vida (Nobel, 1999).

1.2 Vidro

A história da descoberta do vidro é bem antiga, e os primeiros registros datam de 5000 a.C. quando mercadores fenícios descobriram acidentalmente um novo material ao fazerem uma fogueira - na beira da praia - sobre a qual apoiaram blocos de nitrato de sódio (que serviam para segurar suas panelas). O fogo, aliado à areia e ao nitrato de sódio, originou, pela primeira vez, um líquido transparente, o vidro.

Descobertas arqueológicas revelaram que objetos decorativos simples e vasos de vidros eram muito comuns nas civilizações do mediterrâneo em 1500 a.C. A maioria dos processos de moldar o vidro a altas temperaturas, incluindo soprar, desenhar, dar formas, estavam bem estabelecidos no terceiro século d.C., e desta maneira os artigos de vidros se espalharam por todo o Império Romano (Sampaio, 1997).

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Existem os chamados “vidros naturais”, formados quando alguns tipos de rochas são fundidos sob elevadas temperaturas e, em seguida, solidificados rapidamente. Tal situação pode, por exemplo, ocorrer nas erupções vulcânicas. A obsidiana, mineral usualmente de coloração marrom avermelhado escuro e translúcido, é um vidro formado a partir de lava que resfriou rapidamente, ela tem uma composição química não muito diferente dos vidros comuns. Objetos encontrados tais como facas, lanças e pontas de flechas em locais onde o mineral obsidiana ocorre indicam que a arte de manipular vidros existe desde a Idade da Pedra.

Na Idade Média, o vidro estava presente nos aparatos dos alquimistas e químicos. O vidro de borossilicato (pirex) usado em laboratório foi uma invenção do século XX, entretanto, os aparatos vítreos relativamente frágeis utilizados até então foram essenciais para muitos estudos.

Descobertas na ciência moderna também dependeram da disponibilidade de materiais vítreos. Os estudos dos movimentos dos planetas realizados por Galileo e os trabalhos de Newton em óptica necessitaram de aparatos de vidro como: prismas, lentes e espelhos.

Apesar do uso de vidros para a fabricação de lentes anteceder o tempo de Newton e Galileo, foi apenas em 1758 que Dolland obteve a patente da invenção de lentes acromáticas, e, somente no início do século XIX esforços foram feitos para produzir, comercialmente, vidros apropriados para a manufatura de lentes e outros instrumentos ópticos (Sampaio, 1997).

No século XX com os avanços da ciência, novos elementos químicos tornaram-se rapidamente disponíveis e puderam ser incorporados à composição dos vidros, possibilitando a ampliação de suas aplicações devido às novas propriedades obtidas. Novas famílias importantes de vidros foram desenvolvidas: os vidros inorgânicos não-óxidos tais como os calcogenidos, que apresentam similaridades estruturais aos vidros óxidos; completamente inesperado, os sistemas inorgânicos como os vidros haleto, e especialmente os fluoretos, são os mais notáveis; os vidros metálicos e os vidros orgânicos foram dos últimos a serem reconhecidos pelos cientistas. Como consequência deste avanço técnico-científico, neste século, a indústria foi capaz de aperfeiçoar as técnicas de produção e ampliar o uso do vidro em nosso cotidiano (Sampaio, 1997).

Em 1909, foi descoberto o vidro aluminato de cálcio originado por formadores de vidros não tradicionais: CaO e Al_2O_3 . Contudo, o estudo de suas propriedades físicas teve início somente na década de 40.

Os vidros a base de aluminato se destacam por possuírem propriedades mecânicas, térmicas e ópticas favoráveis e por poderem ser usados em inúmeras aplicações. Tais vidros podem ser utilizados no desenvolvimento de componentes ópticos que necessitam operar em ambientes hostis, como atmosferas corrosivas, altas temperaturas, etc. Eles são concorrentes diretos dos vidros fluoretos que apesar de possuírem energia mais baixas de fônons (500cm^{-1}) (Bartholomew et al.,

1995), apresentam baixa resistência à tração, ao choque térmico, além de sofrerem corrosão pela água (Uhlmann et al., 1993).

Uma das mais importantes aplicações para os vidros aluminato é a de meio ativo na obtenção de lasers na região do infravermelho. Para isto, geralmente são inseridos nas matrizes, íons terras-raras (TR), no caso deste trabalho foi o terra-rara Eu^{3+} .

Os íons terras-raras presentes na rede vítrea, geralmente, apresentam linhas de fluorescência mais largas em relação aos cristais devido à falta de um campo cristalino bem definido, originando uma infinidade de transições fluorescentes que representam quase toda a região do visível e partes da região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético (Sampaio, 1997).

Embora, o Eu^{3+} não tenha sido o primeiro íon a emitir luz em um sólido, ele se tornou um importante ativador para lasers. O interesse por este íon vem do fato dele apresentar um sistema de quatro níveis quando inseridos em matrizes cristalinas ou vítreas. Num sistema de três níveis pode ocorrer a reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental, enquanto que num sistema de quatro níveis a probabilidade de ocorrer a reabsorção é pequena, pois as transições ocorrem entre os níveis metaestáveis e um nível intermediário.

Para uma melhor compreensão dos lasers de Eu^{3+} , é necessária certa familiaridade com a estrutura dos níveis de energia do íon Eu^{3+} . Como pode ser observado através da Figura 1.2. O estado fundamental é o nível ${}^7\text{F}_0$ e o nível ${}^5\text{D}_0$ é o nível laser. Este possui um tempo de vida relativamente longo, da ordem de milissegundos (ms), que facilita o processo de inversão de população necessário para a emissão laser.

Em sólidos dopados com Eu, geralmente todos os níveis de energia são excitados com energia maior do que o nível ${}^5\text{D}_0$. Os átomos então decaem não radiativamente, em forma de cascata, com emissão de fônons, para o nível metaestável ${}^5\text{D}_0$. A partir deste nível os átomos decaem radiativamente através de três possíveis transições [${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (580 nm), ${}^7\text{F}_2$ (614 nm), ${}^7\text{F}_4$ (705nm)]. Sendo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a transição dominante.

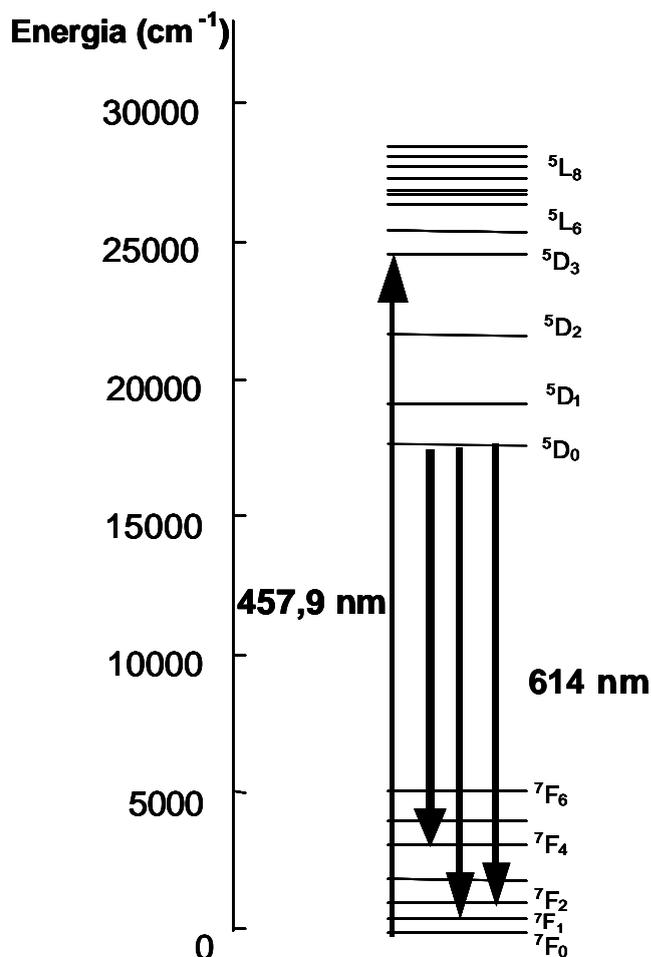


Figura 1.2 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} .

Além de meio ativo para lasers de estado sólido, do ponto de vista tecnológico, vidros dopados com európio (Eu) despertam grande interesse, uma vez que podem ser usados como sensores de imagem de raios-X, dispositivo de memória de alta densidade, emissores de fósforo azul para display de plasma e para armazenar raios-X.

Nas diversas aplicações que utilizam o vidro aluminato dopado com íon terra rara é interessante determinar o valor de uma das propriedades ópticas mais importantes dos materiais, a eficiência quântica de fluorescência (η). Esta relaciona o número de fótons absorvidos com o número de fótons emitidos.

Um material é considerado adequado para ser utilizado como laser de estado sólido quando apresentar alta taxa de emissão de radiação: quando o número de fótons emitidos for aproximadamente igual ao número de fótons absorvidos, isto é, quando a eficiência quântica for próxima da unidade. Em materiais que possuem

baixa eficiência quântica, uma grande parcela da energia absorvida é transformada em calor no material resultando em perdas indesejáveis.

Nas últimas duas décadas várias técnicas foram utilizadas para determinar o valor da eficiência quântica η . Apesar de vários métodos terem sido desenvolvidos para determinar η , a determinação precisa de seu valor, especialmente em amostras sólidas, tem sido muito difícil (Demas and Crosby, 1971; Rosencwaig and Hildum, 1981; Andrade et al., 1998). A distribuição espacial e espectral da luz emitida combinada com alguns processos, tal como reabsorção, reemissão, polarização, mudança no índice de refração e transferência de energia entre os íons, são limitações nos métodos aplicados para determinar η , e pode ser a principal razão para os resultados controversos encontrados na literatura para este parâmetro.

Há várias dificuldades envolvidas na determinação experimental da eficiência quântica, η . Dentre os métodos experimentais mais utilizados para determinar η , é possível citar o método da esfera integradora cuja desvantagem é a necessidade de calibração do detector e imprecisão nos resultados obtidos, uma vez que a luz da fluorescência é policromática.

O método da fluorescência, ao apresentar dependência com o tempo de vida e com o decaimento da fluorescência, torna-se inadequado para sistemas de energia de multiníveis, uma vez que o comportamento destes parâmetros não obedece a uma forma exponencial.

A idéia fundamental dos métodos fototérmicos é a detecção dos processos não radiativos, ou seja, determinar a fração da energia que é absorvida e convertida em calor. Nesta área, a espectroscopia fotoacústica foi um dos métodos pioneiros na determinação da eficiência quântica da fluorescência de sólidos. Desde então, estes métodos têm sido aplicados para determinar a eficiência quântica da fluorescência de líquidos (Shen and Snook, 1989), polímeros (Lesiecki and Drake, 1982), vidros (Rosencwaig and Hildum, 1981; Baesso et al., 1998) e cristais (Thomas et al., 1992), (Munoz et al., 1998).

1.3 Processos Fototérmicos

A espectroscopia fototérmica constitui um grupo de técnicas altamente sensíveis utilizadas para medir a absorção e as características térmicas de uma

amostra. A base da espectroscopia fototérmica está na absorção de luz e no conseqüente aumento de temperatura da amostra (Bialkowski, 1996). Além do aquecimento, a energia absorvida resulta em alterações na densidade do meio e conseqüentemente causa a formação de ondas de pressão e alterações no índice de refração. As ondas de pressão podem ser detectadas utilizando um microfone, sendo este método de detecção denominado fotoacústico. O gradiente do índice de refração pode ser detectado através do monitoramento da propagação de um feixe laser. E este método constitui a base da técnica de Lente Térmica.

As técnicas fototérmicas são ideais para o monitoramento de traços e medidas de coeficiente de absorção muito baixo. A medida da absorção de uma amostra através das técnicas fototérmicas é realizada indiretamente: a transmissão da luz utilizada para excitar diretamente a amostra não é determinada, mas somente o efeito que a absorção óptica tem sobre a amostra. Isso confere aos métodos fototérmicos maior sensibilidade do que os métodos por transmitância (Roberto, 2001).

Uma vez que a quantidade de calor resulta da luz absorvida, a medida dos efeitos produzidos pela geração de calor depende da absorção e de outras propriedades do meio, como por exemplo, a difusividade térmica (D) e a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT).

A dependência entre o sinal e a potência da fonte de excitação permite que as técnicas fototérmicas sejam usadas para medir baixo coeficiente de absorção e caracterizar propriedades físicas de amostras que apresentam decaimento não-radiativo. O processo de decaimento não-radiativo acontece quando estados excitados (estados de maior energia) são formados depois que as moléculas absorvem a radiação luminosa e conseqüentemente, decaem para o estado de menor energia gerando calor na amostra (Snook and Lowe, 1995).

1.4 Técnica de Lente Térmica

A primeira publicação sobre o efeito de Lente Térmica foi realizada pelos brasileiros Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto, juntamente com outros colaboradores em 1965 (Gordon et al., 1965). Neste trabalho, uma célula líquida foi colocada dentro da cavidade de um laser. Eles notaram que quando a luz do laser

era absorvida pelo material, a região iluminada sofria um aquecimento local, de forma que o feixe do laser ora divergia, ora convergia, dependendo estritamente do material analisado. Os autores concluíram que se tratava de um fenômeno térmico relacionado ao coeficiente de temperatura do índice de refração, dn/dT . Por causa da semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica convencionou-se chamar o efeito de Lente Térmica (LT).

O primeiro aparato experimental desenvolvido para estudar a formação e relaxação do gradiente de temperatura e do índice de refração foi denominado de geometria intracavidade, Figura 1.3. Assumiu-se que o meio de propagação do calor é infinito em relação ao diâmetro do feixe de luz, que a amostra é suficientemente fina de forma que o diâmetro do feixe de laser é constante (na amostra), que a condução radial de calor é o efeito preponderante e que o perfil do índice de refração é parabólico (verdadeiro somente para as vizinhanças do centro da lente térmica) (Baptista, 1999).

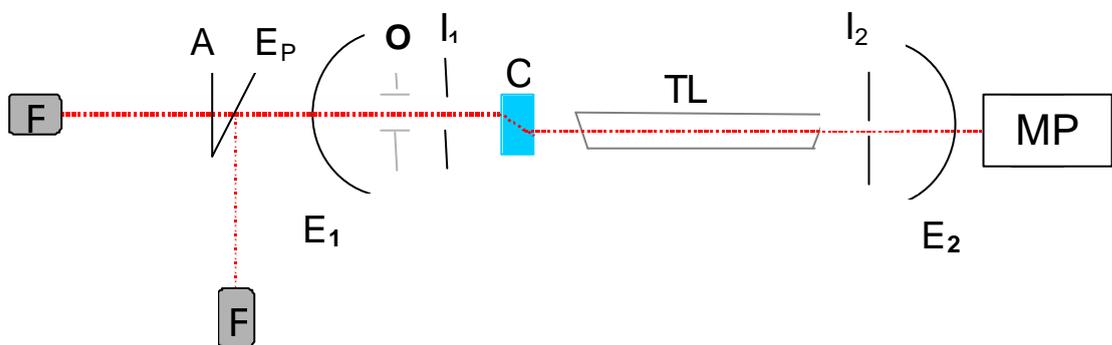


Figura 1.3– Aparato de Lente Térmica intracavidade. A amostra (C) é colocada dentro da cavidade laser constituída por dois espelhos esféricos (E_1 e E_2), um tubo laser (TL), um obturador (O) e duas íris (I_1 e I_2). Onde A é a abertura, E_p o espelho de reflexão parcial, F são os fotodiodos e MP o medidor de potência.

A geometria intracavidade fornece ótimos valores de limites de detecção para medida de absorção (10^{-6} u.a), mas é inconveniente pela dificuldade de se alinhar a amostra dentro da cavidade laser.

Em 1972 Grabiner et al (Grabiner et al., 1972) realizaram as primeiras medidas de Lente Térmica com a amostra fora da cavidade laser (Figura 1.4) e em

1973 Hu e Whinnery (Hu and Whinnery, 1973) demonstraram que o efeito de LT extra-cavidade era mais simples de ser tratado teoricamente, mais flexível e resultava em medidas mais sensíveis do coeficiente de absorção.

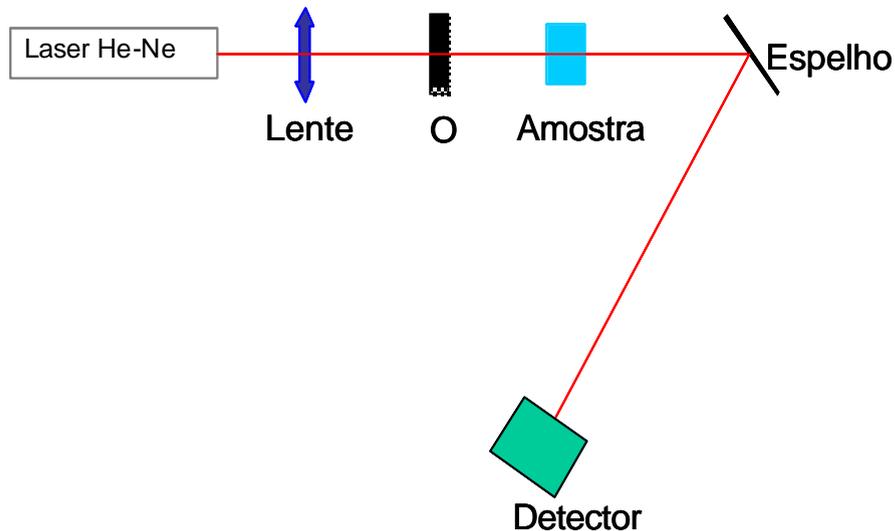


Figura 1.4– Geometria do experimento de Lente Térmica extracavidade.

Os experimentos de LT extracavidade também podem ser feitos tanto na configuração de feixe único quanto de feixe duplo. Na configuração de feixe duplo um feixe de maior intensidade (feixe de excitação) é usado para provocar o efeito de LT, e outro de menor intensidade que não é absorvido pela amostra, é utilizado como feixe de prova. Nesta configuração, somente o feixe de excitação é modulado enquanto o feixe de prova incide linearmente na amostra.

Esta configuração ainda pode ser apresentada de duas maneiras: modo casado (Figura 1.5) ou modo descasado. No modo descasado, o feixe de maior intensidade (feixe de excitação) tem seu raio na amostra e o de menor intensidade (feixe de prova) tem a amostra na sua posição confocal (Figura 1.6). O raio do feixe de prova é W_{op} e os raios do feixe de prova e de excitação na amostra são W_p e W_e , respectivamente. No modo casado os dois feixes lasers (excitação e prova) apresentam o mesmo diâmetro na amostra. Na configuração de feixe único, o feixe de excitação faz simultaneamente o papel de excitação e de prova. Neste caso tem-se $W_e = W_{op}$. A vantagem da configuração descasada em relação ao modo casado ou de feixe simples, é que a sensibilidade pode ser significativamente aumentada

com $W_p > W_e$. Este aumento na sensibilidade é uma consequência da difusão de calor que faz com que o perfil do índice de refração $n(r)$ seja mais longo do que o perfil de intensidade do feixe de excitação.

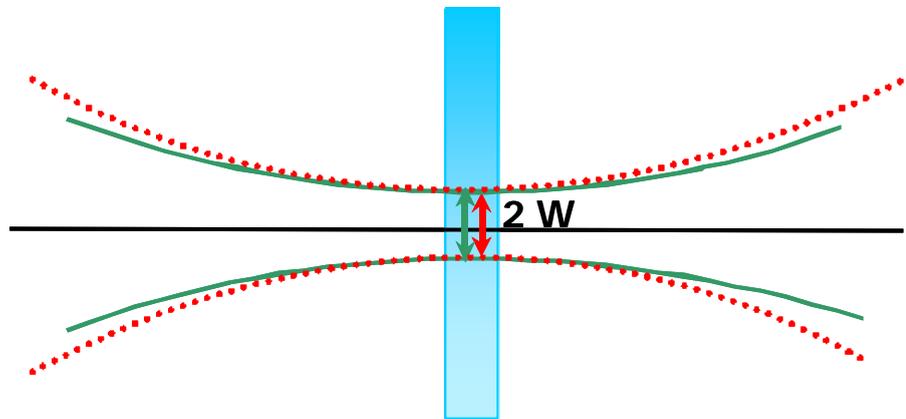


Figura 1.5- Configuração de feixe duplo de modo casado. Os raios dos feixes de excitação e de prova coincidem na amostra.

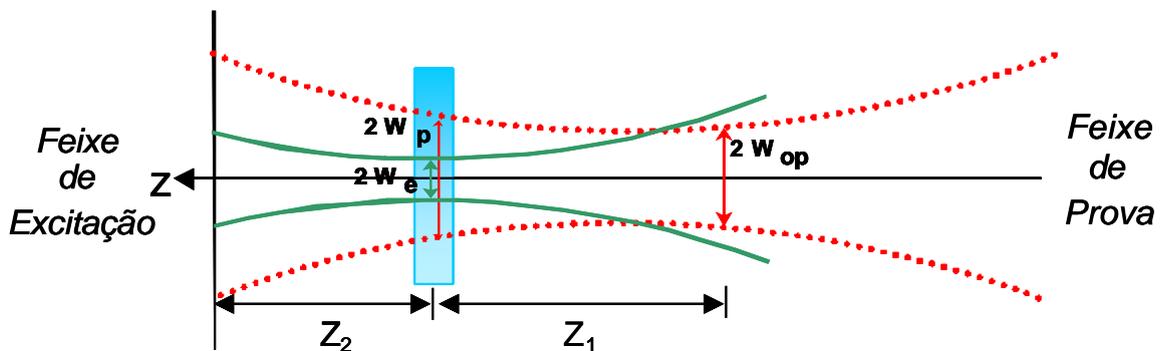


Figura 1.6- Configuração de feixe duplo de modo descasado. Onde W_e e W_{op} são os raios do feixe de excitação e prova nas respectivas posições focais, W_p é o raio do feixe de prova na amostra. Sendo Z_1 a distância entre a amostra e foco do feixe de prova e Z_2 a distância entre amostra e o plano detector.

O efeito de lente é causado pela deposição de calor no material, gerado após a luz do laser ter sido absorvida pela amostra. Quando a excitação é feita com um laser, cujo feixe tem um perfil gaussiano no modo fundamental (TEM_{00}), o calor se difunde radialmente de forma que no centro do feixe a variação de temperatura, $\Delta T(r,t)$, é maior que na borda e tende a zero para valores de r/w_e muito maiores do

que a unidade, tal como mostra a Figura 1.7. Este processo tem um tempo característico e é dado por:

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} \tag{1.1}$$

sendo W_e (cm) o raio do feixe de excitação na amostra, $D=k/\rho c$ a difusividade térmica, ρ (gcm^{-3}) a densidade, c ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$) o calor específico e k (W/Kcm) a condutividade térmica. É possível observar também pela Figura 1.7 que a temperatura aumenta inicialmente com o tempo, tendendo ao estado estacionário quando $t \gg t_c$.

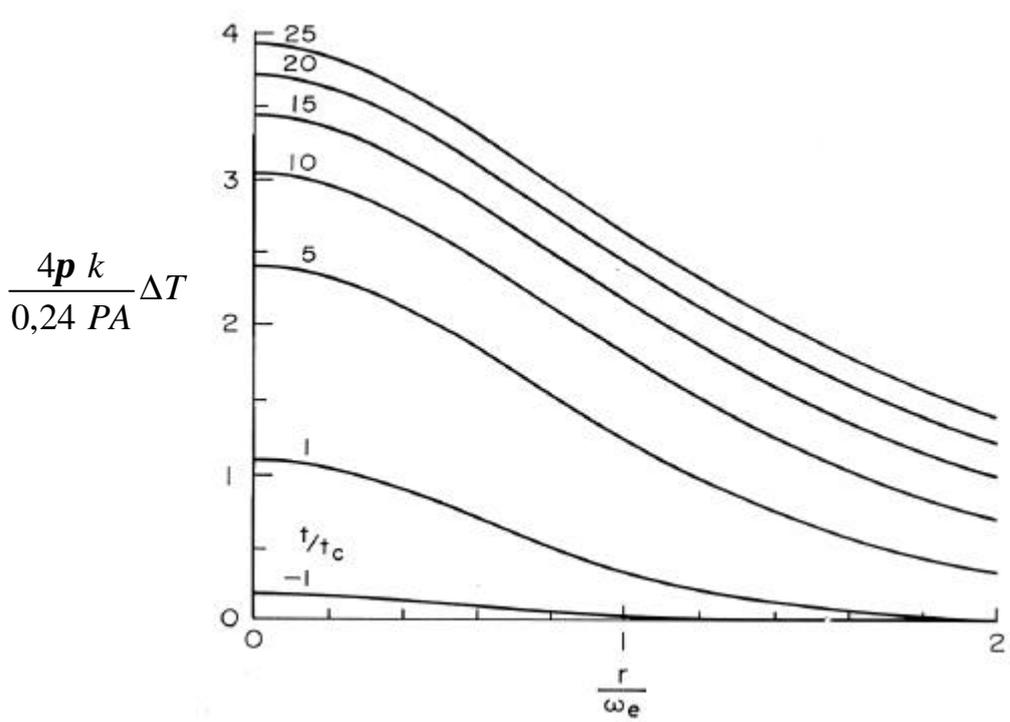


Figura 1.7- Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT em função do tempo (Sheldon et al., 1982).

Sendo P (mW) a potência do laser de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra.

A conseqüente mudança de fase do feixe proveniente da formação da lente na amostra é observada por variações na intensidade do centro do feixe por meio de uma íris posicionada na frente de um detector que se encontra no campo distante (Figura 1.8), possibilitando medir a magnitude do efeito e determinar as propriedades termo-ópticas do meio onde se encontra a amostra. O grau de divergência (ou convergência) do feixe depende da potência do laser e do coeficiente de absorção da amostra. As principais propriedades termo-ópticas possíveis de se medir com a técnica de LT são: difusividade térmica (D), condutividade térmica (k) e a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT).

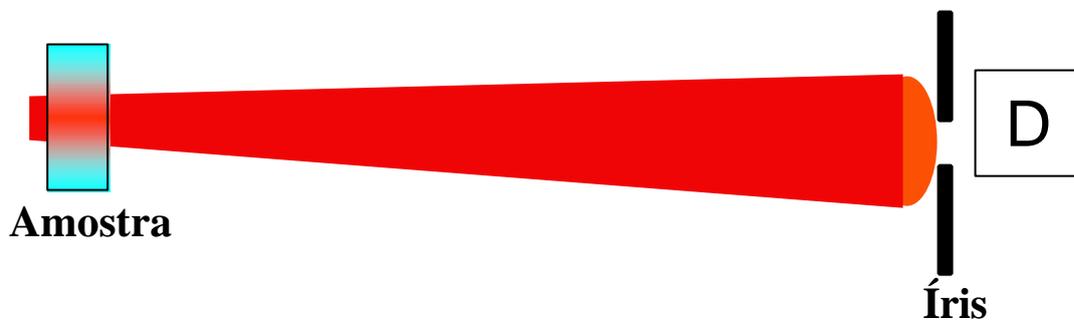


Figura 1.8- Divergência do laser após passar pela amostra.

1.5 Tratamento Teórico do Efeito de Lente Térmica

No primeiro tratamento teórico do efeito de Lente Térmica foi usada a chamada aproximação parabólica, onde a evolução temporal do perfil de temperatura $\Delta T(r)$ e conseqüentemente, o perfil do índice de refração $\Delta n(r)$ são dados por uma parábola. Neste caso, $\Delta n(r)$ é equivalente a uma lente fina com distância focal f a qual no regime estacionário é dada por:

$$f^{-1} = 2,3 \frac{PAL \, dn/dT}{pkn_0 W^2} \quad (1.2)$$

Sendo L (cm) a espessura da amostra, n_0 o índice de refração inicial e dn/dT (K^{-1}) o coeficiente do índice de refração com a temperatura, P (mW) a potência do laser de excitação e A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra. Para a maioria dos líquidos, a variação do índice de refração com a temperatura é negativa ($dn/dT < 0$), neste caso a lente formada causa divergência do feixe e o sinal é detectado como uma diminuição dependente do tempo na potência do centro do feixe. A mudança relativa no sinal do detector é proporcional a f^{-1} ou a $k^1 A (dn/dT)$ como mostra a Eq.(1.2).

Embora a aproximação parabólica descreva qualitativamente o efeito de Lente Térmica, quantitativamente é imprecisa, ou seja, não fornece valores corretos das propriedades do meio onde se encontra a amostra. O modelo parabólico considera somente a parte central do gradiente de índice de refração e desconsidera as partes periféricas. Ou seja, só considera a região efetivamente iluminada pelo feixe de excitação.

Em 1973 Hu e Whinnery (Hu and Whinnery, 1973) observaram a presença de anéis de interferência formados durante o experimento de lente térmica, o que evidenciou sua natureza aberrante. E em 1982, Sheldon e colaboradores propuseram um novo modelo considerando a natureza aberrante da LT, chamado modelo aberrante (Sheldon et al., 1982). O modelo trata a propagação do feixe laser através da teoria de difração e considera o efeito de lente formado no meio como uma aberração. Esta é incluída na forma de uma pequena perturbação na propagação do feixe, isto é, uma alteração na fase do sinal.

O modelo aberrante de LT prevê precisamente a variação do efeito em função do tempo de medida e da posição relativa entre o foco do feixe laser (W_0) e a amostra. De acordo com o este modelo a intensidade de LT é máxima quando a amostra estiver a $\pm \sqrt{3}Z_c$ do W_0 , onde Z_c é a distância confocal do feixe de laser ($Z_c = \pi W_0^2 / \lambda$). Distância confocal (Figura 1.9) é a posição no feixe de laser em que o raio de curvatura da frente de onda é mínimo e conseqüentemente a alteração relativa da curvatura da frente de onda (proporcional a magnitude da lente), devido a lente térmica é máxima (Baptista, 1999).

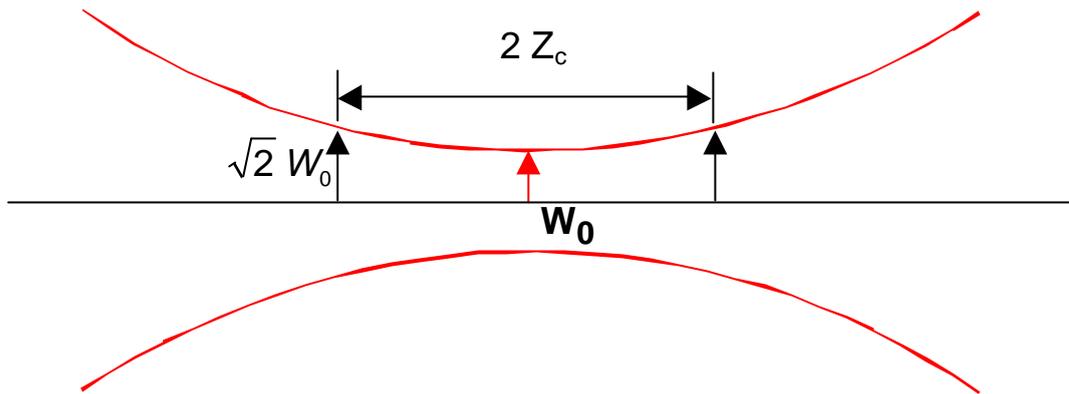


Figura 1.9- Parâmetro confocal em um feixe laser.

Nota-se que existem dois efeitos concorrentes que influenciam a intensidade do efeito de LT. O primeiro é de geração de calor e gradiente de índice de refração, que será máximo, no ponto focal do laser. Entretanto, neste ponto, a variação que este gradiente causará no feixe laser será mínima, uma vez que o raio de curvatura do feixe do laser neste ponto é infinito. Então se a amostra for colocada a $\pm\sqrt{3}Z_c$, embora a intensidade de LT não seja máxima neste ponto, o efeito que a lente exercerá no feixe é maximizada (Baptista, 1999).

Em 1992, Shen e colaboradores, desenvolveram o modelo teórico aberrante de lente térmica no modo descasado. O princípio básico do modelo aberrante é a mudança do caminho óptico sofrido pelo feixe de prova devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura (Shen et al., 1992). As frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos ópticos diferentes de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra (Roberto, 2001). Além disso, o modelo aberrante também considera nos experimentos de lente térmica que a potência do feixe e seu raio são constantes na amostra, a variação da temperatura é puramente radial, não geram correntes de convecção e provocam mudanças apenas no índice de refração.

Para a derivação do modelo aberrante são seguidos três passos principais. Primeiro, o aumento de temperatura na amostra devido a energia absorvida é determinado. Segundo, a mudança no índice de refração causada pelo aumento de temperatura e a variação de fase do laser de prova induzida pela mudança no índice de refração são obtidos. Finalmente, a teoria de difração de Fresnel é usada para calcular a distribuição de intensidade do laser de prova no plano do detector.

Para a derivação do modelo, algumas considerações devem ser observadas (Pedreira et al., 2003):

- 1) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- 2) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação, para evitar efeitos de borda;
- 3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;
- 4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação;
- 5) A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada à do laser de excitação, para evitar a formação de LT estacionária adicional.

Segundo o modelo desenvolvido, a distribuição de temperatura que surge na amostra após a luz laser ter sido absorvida pode ser tratada calculando a evolução temporal do perfil de temperatura na amostra $\Delta T(r, t)$. O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r+dr$ pode ser representado por (Gordon et al., 1965):

$$Q(r)dr = 2pAI(r)dr \quad (1.3)$$

A é o coeficiente de absorção da amostra dado em (cm^{-1}), no comprimento de onda do laser de excitação e $I(r)$ descreve a intensidade do feixe de excitação e é dado por:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\rho w_0^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{w_0^2}\right] \quad (1.4)$$

Sendo P_e a potência do laser de excitação. A equação de difusão de calor é dada por (Gordon et al., 1965) e (Carslaw and Jaeger, 1959):

$$Q(r) = c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - K\nabla^2 [\Delta T(r,t)] \quad (1.5)$$

sendo c o calor específico (J/gK), ρ a densidade (gcm⁻³) e k a condutividade térmica (Js⁻¹cm⁻¹K⁻¹).

Algumas condições de contorno devem ser consideradas:

- $\Delta T(r,0) = 0$ ($r < \infty$), ou seja, para o tempo igual a zero não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a LT ainda não foi gerada.
- $\Delta T(\infty,t) = 0$ ($t > 0$), ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando, portanto, aumento de temperatura nesta região.

Este modelo é chamado de radial infinito, uma vez que a temperatura induzida pelo laser só vai a zero quando $r \rightarrow \infty$. Para a solução da equação de difusão temos (Gordon et al., 1965):

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r,r',t') dt' dr' \quad (1.6)$$

com $G(r,r',t')$ sendo uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger (Carslaw and Jaeger, 1959):

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4pKt'} \exp\left[-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right] J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (1.7)$$

com

$$D = \frac{K}{c\rho} \quad (1.8)$$

D é a difusividade térmica (cm²/s) e J₀ é uma função de Bessel modificada. Assim a variação ΔT(r,t) pode ser expressa por (Gordon et al., 1965) e (Carslaw and Jaeger, 1959):

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\rho c r W_0^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \left(2t'/t_c\right)} \right) \exp\left[-\frac{2r^2/W_0^2}{1 + 2t'/t_c}\right] dt' \quad (1.9)$$

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser expressa como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (1.10)$$

que é uma função do raio e do tempo e se comporta como se fosse um elemento óptico, causando uma diferença de fase no feixe de prova (Sheldon et al., 1982). Em que n₀ é o índice de refração para a temperatura inicial.

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova gaussiano no modo TEM₀₀ incidente na amostra é dada por (Siegman, 1971):

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\mathbf{p}}} \frac{1}{W_p} \exp \left[-j \frac{\mathbf{p}}{I_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{W_p^2} \right] \quad (1.11)$$

sendo P_p a potência total do feixe de prova, R_{1p} o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 (Figura 1.6) e λ_p o comprimento de onda do feixe de prova.

A amplitude do feixe de prova que sai da amostra, que está sujeita à diferença de fase $\Phi(r,t)$ devido à formação da lente térmica pode ser expressa como (Siegman, 1971):

$$U_p(r, Z_1) = B \exp \left[-j \left(\frac{\mathbf{p}}{I_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t) \right) - \frac{r^2}{W_p^2} \right] \quad (1.12)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\mathbf{p}}} \frac{1}{W_p} \exp \left[-j \frac{2\mathbf{p}}{I_p} Z_1 \right] \quad (1.13)$$

A potência do feixe de prova absorvida é desprezível quando comparada com a potência do feixe de excitação. Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser tratado através da teoria de difração de Fresnel (Pedreira et al., 2003). Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração, este modelo considera somente o centro do feixe de prova no plano de detector. Assim, a amplitude do campo elétrico em coordenadas cilíndricas, é dada por (Shen et al., 1992):

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j}{\mathbf{I}_p Z_2} \exp\left[-j \frac{2\mathbf{p}}{\mathbf{I}_p} Z_2\right] \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left[-j \frac{\mathbf{p}}{\mathbf{I}_p} \frac{r^2}{Z_2}\right] 2\mathbf{p}r dr \quad (1.14)$$

Z_1+Z_2 é a distância da cintura do feixe de prova até o plano do detector. Fazendo a seguinte substituição:

$$g = \left(\frac{r}{w_{1p}}\right)^2 \Rightarrow dg = \frac{2r}{w_{1p}^2} dr \quad (1.15)$$

$$C = B \frac{j\mathbf{p}w_{1p}^2}{\mathbf{I}_p Z_2} \exp\left[-j \frac{2\mathbf{p}}{\mathbf{I}_p} Z_2\right] \quad (1.16)$$

e das Eqs (1.12), (1.13), (1.15) e (1.16):

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-g - j\left(\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{I}_p} \left(\frac{w_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{w_{1p}^2}{Z_2}\right)g + \Phi\right)\right] dg \quad (1.17)$$

Da teoria de propagação de feixes gaussianos (Verdeyen, 1981), tem-se que:

$$w_{1p}^2 = w_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c}\right)^2\right] \quad (1.18)$$

e

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (1.19)$$

com

$$Z_c = \frac{\mathbf{p}w_{0p}^2}{\mathbf{I}_p} \quad (1.20)$$

Substituindo as Eqs. (1.18) e (1.19) no segundo termo a exponencial da Eq.(1.17), tem-se:

$$\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{I}_p} w_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} [1 + V^2] = V \quad (1.21)$$

onde

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (1.22)$$

Quando $Z_2 \gg Z_c$, logo $V' \approx V$ e desta forma é possível simplificar a equação (1.17) na seguinte forma:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + jV)g] \exp[-j\Phi] dg \quad (1.23)$$

A integral da equação acima(1.23) só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for considerada:

$$\exp[-j\Phi] \approx 1 - j\Phi \quad (1.24)$$

com $\Phi \ll 1$. Com estas modificações a integral de difração torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (1.25)$$

Definindo

$$m = \left(\frac{w_{1p}}{w_{0e}} \right)^2 \quad (1.26)$$

como sendo a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é dada por (Sheldon et al., 1982):

$$\Phi = \frac{q}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left(1 - \exp \left[-\frac{2mg}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \right] \right) dt' \quad (1.27)$$

em que θ é definido como (Sheldon et al., 1982):

$$q = -\frac{P_e AL}{k l_p} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad (1.28)$$

e é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = W_0 \sqrt{2}$ induzida pela lente térmica.

Substituindo a equação (1.27) em (1.25), integrando em g e depois em t , o resultado final da distribuição de intensidade do laser de prova no plano do detector

$$I(t) = \left| U_p(r, Z_1 + Z_2, t) \right|^2 \quad (1.29)$$

é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left(1 - \frac{q}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right)^2 + \frac{q}{4} \ln \left[\frac{\left(1 + \frac{2m}{1 + \frac{2t}{t_c}} \right)^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right] \right\} \quad (1.30)$$

sendo

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2 \quad (1.31)$$

é o valor da intensidade $I(t)$ quando t ou θ é zero.

O segundo termo da Eq.(1.30) vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser desprezado (Shen et al., 1992). Desta forma, é possível considerar apenas o primeiro termo (Baesso et al., 1999):

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{?}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1.32)$$

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica. Portanto, é a que deve ser utilizada no ajuste dos dados experimentais da LT na configuração de modo descasado.

1.6 Objetivos

A sensibilidade associada com a necessidade de detectar quantidades mínimas de espécies inorgânicas em soluções aquosas e de fornecer melhoramentos tecnológicos fez com que vários métodos analíticos fossem desenvolvidos. Este é também o caso da técnica de lente térmica que vem sendo aplicada em pesquisas de caráter ambiental e no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos devido a sua alta sensibilidade. No presente trabalho a técnica de LT foi utilizada a fim de:

- ✓ Investigar as propriedades termo-ópticas da água na presença de diferentes concentrações de ferro e cromo;
- ✓ Realizar um estudo da difusividade térmica e da eficiência quântica de fluorescência do vidro aluminato de cálcio dopado com o íon terra rara Eu.

Como a intensidade do efeito de LT é proporcional à energia absorvida, tem-se então, uma técnica de detecção de absorções muito pequenas. Além disso, a técnica é não destrutiva e permite medir simultaneamente a difusividade térmica (D) e o coeficiente do índice de refração (dn/dT).

CAPÍTULO 2

MEDIDAS DELENTE TÉRMICA NA ÁGUA

Neste capítulo é apresentado o estudo das propriedades térmicas da água na presença de cromo e ferro. Estes metais são denominados elementos traços por serem essenciais para o funcionamento do organismo. No entanto, ao mesmo tempo em que eles são importantes às estruturas biológicas podem em concentrações acima das necessárias ser tóxicos.

As medidas de Lente Térmica foram realizadas em duas configurações: feixe duplo de modo descasado (configuração cruzada) e configuração otimizada.

2.1 Montagem Experimental

2.1.1 Configuração Cruzada

A Figura 2.1 mostra a montagem experimental de LT no modo descasado. Nos experimentos foi utilizado como laser de prova, um laser de HeNe (marca Oriel Instruments) em 632,8 nm com potência de aproximadamente 10 mW e como laser de bombeio um laser de Ar⁺ (marca Coherent). A montagem se dá da seguinte forma: o feixe laser de excitação é conduzido até a amostra pelos espelhos E₁ e E₂, sendo focalizado pela lente convergente L₁ de foco $f = 17,5$ cm. A amostra é posicionada no raio do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima, e ligeiramente deslocada do raio do feixe de prova. O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlado por um “chopper”, *ch*, cuja frequência é variada de acordo com o tempo de resposta da amostra (dependendo de W_e). O feixe de excitação, após passar pela amostra, é atenuado por um filtro de densidade neutra, F₂, e incide no detector D₁. Este sinal é utilizado para disparar o osciloscópio digital. O laser de HeNe é focalizado pela lente convergente L₂ de foco 20 cm, maior do que a da lente do feixe de excitação, de forma que a suas posições focais fiquem descasadas. O alinhamento é feito de maneira que o laser de HeNe cruze na cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente 1,5 graus (Andrade, 2002). Após passar pela amostra o feixe de HeNe percorre um longo caminho garantindo que apenas o centro do feixe

do laser seja detectado pelo detector D_2 . O sinal é armazenado por um osciloscópio digital (Tektronix modelo TDs 1002), que está conectado a um computador, onde é feita a aquisição e a análise dos dados. A utilização de filtros na frente dos detectores é necessária para eliminar sinais indesejáveis do laser de excitação no detector.

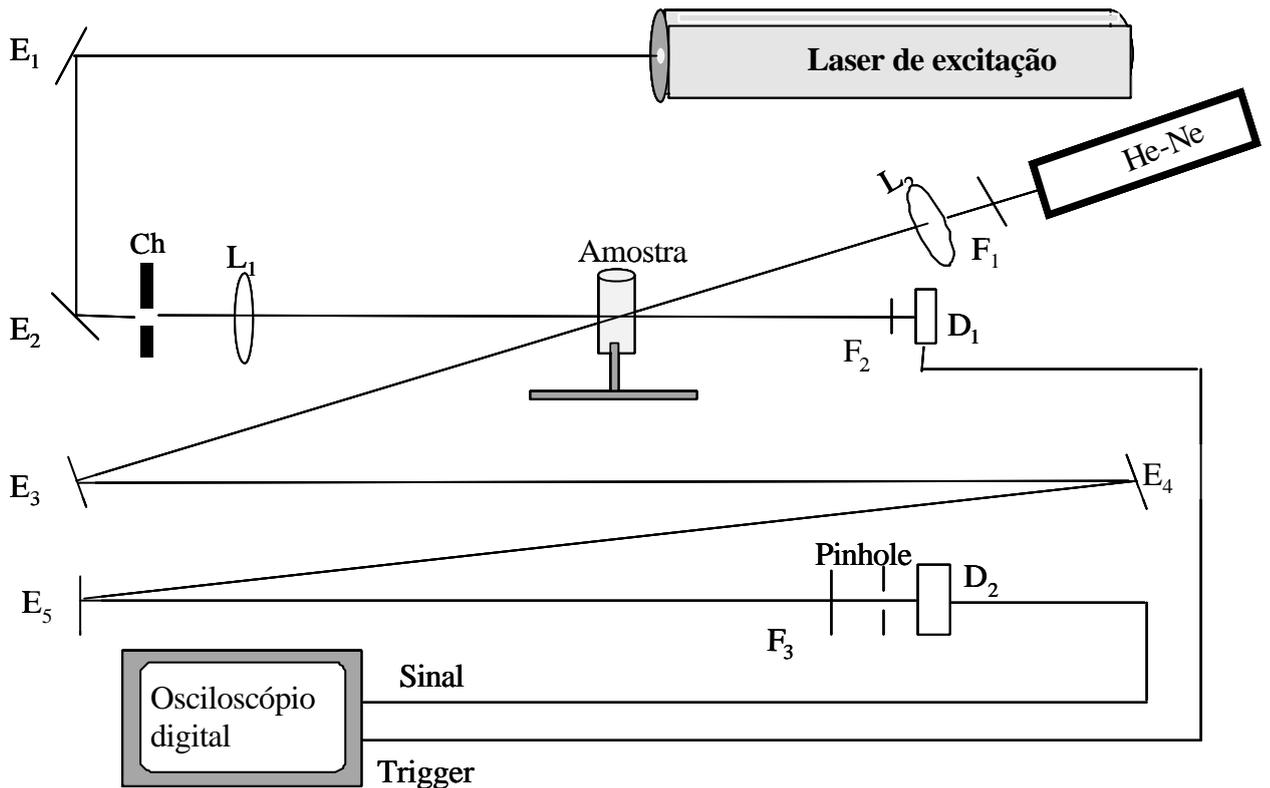


Figura 2.1- Aparato experimental do experimento de LT, onde E são os espelhos, L as lentes, F os filtros, D os detectores e ch o “chopper”.

2.1.1.1 Medida do Diâmetro do Feixe

Para determinar os parâmetros geométricos do sistema adotado é necessário conhecer o raio dos feixes de excitação e prova na posição em que a amostra se encontra.

A obtenção da posição dos raios (W_p , W_e) dos lasers de excitação e de prova é feita através de uma varredura da potência do laser utilizando um fotodiodo como

medidor de potência. Um orifício de 25 μm é colocado na frente do fotodiodo, permitindo desta forma detectar apenas o centro do feixe do laser e captar a variação da intensidade em função da distância.

Da teoria sabe-se que um feixe gaussiano TEM_{00} , tem um perfil de intensidade dado por (Shen et al., 1992):

$$I(z) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{W(Z)^2}\right] \quad (2.1)$$

O raio do feixe na posição z é dado por:

$$W^2 = W_0^2 \left(1 + \frac{Z^2}{Z_c^2}\right) \quad (2.2)$$

Sendo P a potência do feixe, z é a posição do detector utilizado para a realização da medida, w_0 é o raio do feixe no ponto de máxima intensidade, isto é, no foco e $Z_c = \pi W_0^2 / \lambda$ o parâmetro confocal do feixe.

A potência no detector pode ser expressa por:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{W(Z)^2} \quad (2.3)$$

para $\delta \ll W$, em que δ é o raio do orifício.

Substituindo z por $(z-z_0)$, as equações (2.2) e (2.3) podem ser escritas como:

$$w(Z - Z_c)^2 = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2Pd^2}{w(Z - Z_0)^2} \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.1) em (2.2) a expressão para a potência no detector como função da posição é:

$$P_{\text{det}}(z - z_0) \approx \frac{\frac{2Pd^2}{w_0^2}}{\left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right]} \quad (2.6)$$

Sendo $\frac{2Pd^2}{w_0^2}$ uma constante que depende do feixe utilizado no experimento e da área de incidência no detector. O parâmetro z_0 é a posição do raio do feixe. Um exemplo da variação da intensidade em função da distância é representado pela Figura 2.2.

Ajustando os dados experimentais com a Eq.(2.5) o parâmetro confocal (Z_c) e a posição do foco (Z_0) dos feixes lasers utilizados no experimento foram determinados.

Uma vez encontrado Z_c , foi possível obter o valor do raio dos feixes (W_0) e os parâmetros V e m utilizando as Eqs.(1.20) e (1.26).

Este procedimento foi repetido para o laser de He-Ne (632,8nm), os parâmetros estão apresentados na Tabela 2.1.

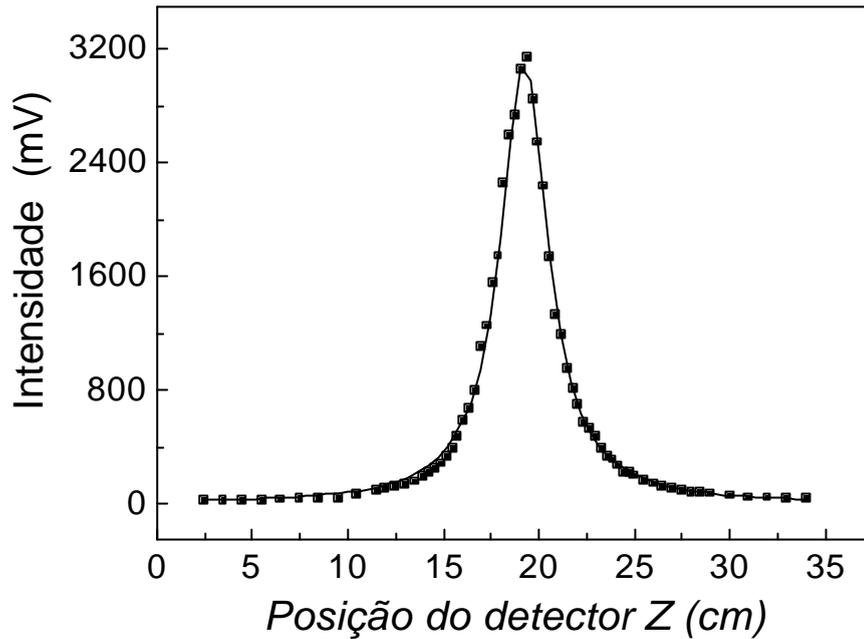


Figura 2.2- Variação da intensidade em função da distância para o laser de argônio em 514,5nm.

Tabela 2.1- Valores típicos dos parâmetros usados nos experimentos de LT.

Laser	l (nm)	Z_c (cm)	$W_o(10^{-6}m)$
He-Ne	632,8	3,87	88,3
Ar	514,5	0,56	30,3

2.1.2 Configuração Otimizada

Além da configuração de modo descasado desenvolvida por Shen e colaboradores (Shen et al., 1992) foi utilizada também uma configuração recentemente desenvolvida por Marcano e colaboradores denominada de configuração otimizada (Marcano et al., 2001). Trata-se de uma variação da configuração de feixe duplo de modo descasado (Figura 1.6), onde a grande mudança nesta nova configuração se baseia no fato de que agora o feixe de excitação é focalizado na amostra e o feixe de prova é colimado, resultando em um diâmetro constante que é duas ordens de grandeza maior do que o diâmetro do feixe de excitação. A Figura 2.3 apresenta a nova configuração de LT utilizada onde agora o feixe de prova está colimado e o feixe de excitação focalizado.

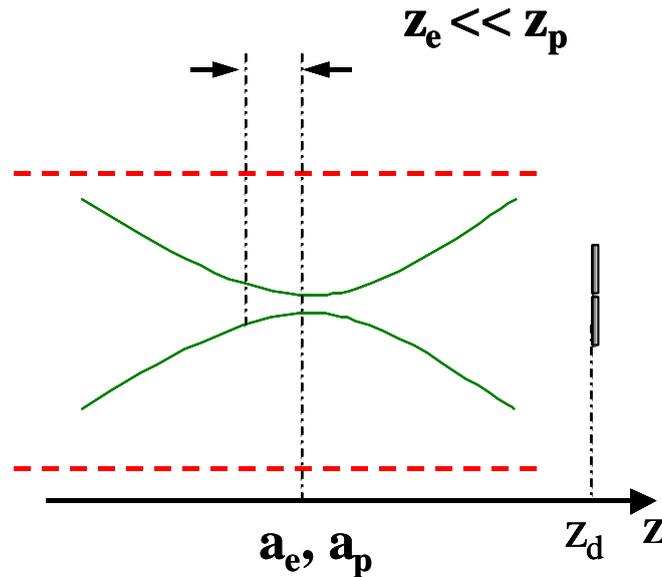


Figura 2.3 - Nova configuração de LT (otimizada) onde o feixe de prova está colimado e o feixe de excitação está focalizado na amostra. Sendo Z_e e Z_p os parâmetros confocais, a_e e a_p a posição dos raios dos feixes de excitação e de prova, respectivamente e Z_d é a posição do detector.

Marcano e colaboradores (Marcano et al., 2001) mostraram que o valor máximo do sinal de LT é obtido no estado estacionário ($t \rightarrow \infty$) se o feixe de prova estiver colimado ($Z_p \rightarrow \infty$). Usando a condição de que nos experimentos de LT $L \gg Z_e$, ou seja a distância entre o detector e a lente (L) é muito maior que o parâmetro confocal do feixe de excitação (Z_e) eles encontraram uma equação simples para determinar a amplitude do sinal de LT (Marcano et al., 2001).

$$S_{\max} = p \frac{q}{2} \quad (2.7)$$

S_{\max} é o valor máximo do sinal de LT.

A Eq.(2.7) fornece uma simples relação entre o valor máximo do sinal de LT e a amplitude da fase, θ , cujo valor é utilizado para determinar o coeficiente de absorção se os outros parâmetros forem conhecidos, veja a Eq.(1.28).

Nesta nova configuração não há a necessidade de ocorrer a interseção entre os feixes de excitação e prova, de modo que o alinhamento, a interpretação dos dados e a calibração fiquem simplificados. Marcano e colaboradores (Marcano et al., 2001) também mostraram que o sinal de LT é independente dos parâmetros confocais e da localização das cinturas dos feixes, de modo que não há mais a necessidade da determinação experimental destes parâmetros. Esta característica particular reduz a incerteza na determinação do coeficiente de absorção, dos parâmetros fototérmicos, ou ambos.

Uma outra vantagem é que esta configuração possibilita medir amostras com caminho óptico maior que o parâmetro confocal do feixe de prova (Z_p). E finalmente, a configuração com o feixe de excitação focalizado e um feixe de prova colimado proporciona o máximo de distorções na direção axial da frente de onda do feixe de prova; isto ocorre devido ao fato do raio do feixe de prova ser muito maior que o raio do feixe de excitação.

A Figura 2.4 mostra a montagem experimental para a LT na configuração otimizada. Como laser de prova, foi utilizado um laser de HeNe (marca Oriel Instruments) em 632,8 nm com potência de aproximadamente 10 mW e como laser de bombeio um laser de Ar^+ (marca Coherent). As lentes L_1 e L_2 são utilizadas para colimar o feixe de prova. A lente L_3 focaliza o feixe de excitação na amostra. O espelho E_6 conduz uma pequena parte do feixe de excitação até o detector D_2 onde é utilizado para sincronizar o sistema. Os sinais lidos nos detectores D_1 e D_2 são armazenados no sistema de aquisição. A utilização de filtro F na frente do detector D_1 é necessária para eliminar sinais indesejáveis do laser de excitação.

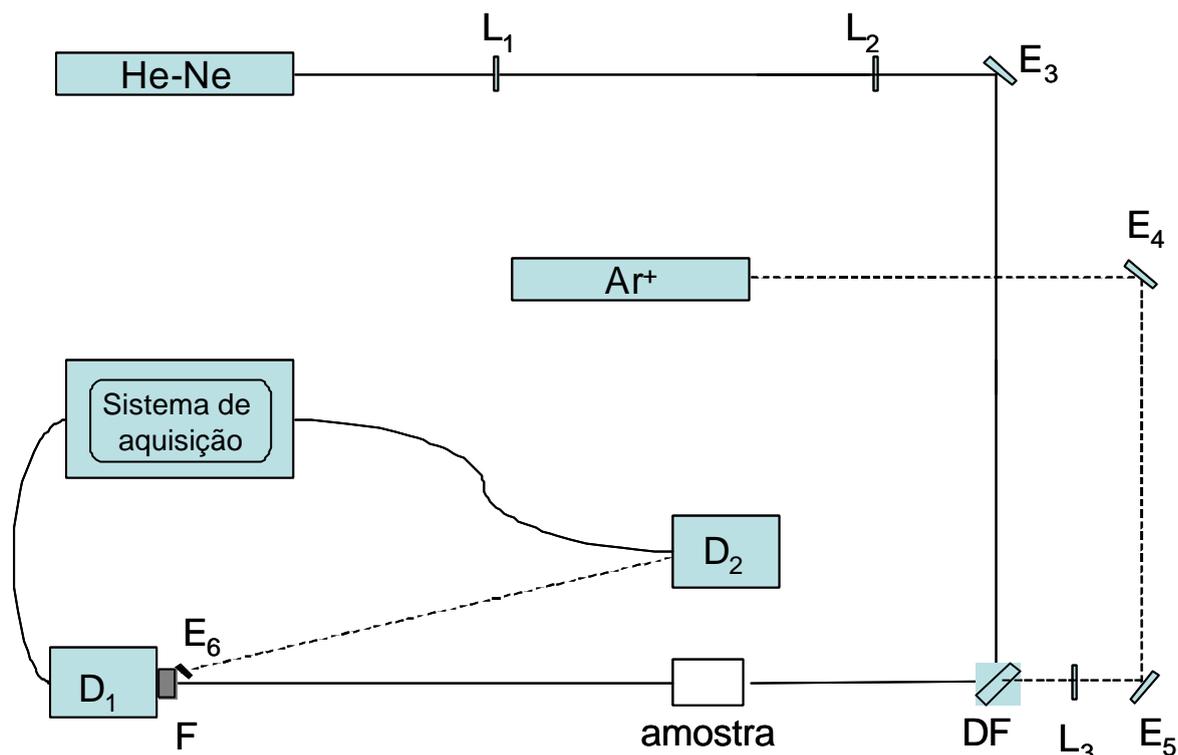


Figura 2.4 - Aparato experimental do experimento de LT na configuração otimizada. Onde E são os espelhos, L as lentes, F o filtro, DF o divisor de feixes e D os detectores.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Preparação das Amostras

Os elementos: cromo (Cr) e ferro (Fe) foram diluídos numa solução contendo água e ácido clorídrico (HCl).

As amostras foram preparadas no Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Na preparação das amostras foi utilizada água purificada de um sistema Milli-Q e soluções padrão dos metais (Merck) de 1000 ppm, armazenadas em ampolas de 50 mL. As especificações do fabricante das soluções estão listadas na Tabela 2.2. A partir das soluções padrão de 1000 ppm as diluições foram realizadas em meio ácido clorídrico, 1 N, a fim de manter um maior grau de preservação das soluções analíticas. Foram preparadas soluções de estudo nas concentrações de 0,1; 1; 5; 10 e 25 ppm para cada um dos metais. Esse intervalo de concentração foi escolhido de forma a buscar diretrizes

não só para avaliar o limite de detecção da técnica, como também para se testar a curva de proporcionalidade entre a concentração e a absorvância, nessas condições analíticas.

Tabela 2.2- Especificações das soluções padrão.

<i>Soluções</i>	<i>Especificação</i>
Ferro	Cloreto de ferro (III) em 15% de ácido clorídrico
Cromo	Cloreto de cromo(III) em 4,2% de ácido clorídrico

Utilizando os padrões de 1000 ppm, as absorvâncias das soluções foram determinadas com um espectrofotômetro UV-VIS, 1601PC da SHIMADZU. Os espectros de absorção são apresentados na Figura 2.5. Para efeito de comparação, também foi realizada a medida da absorvância da solução branco (meio reacional sem a presença do analito), Figura 2.5 (a).

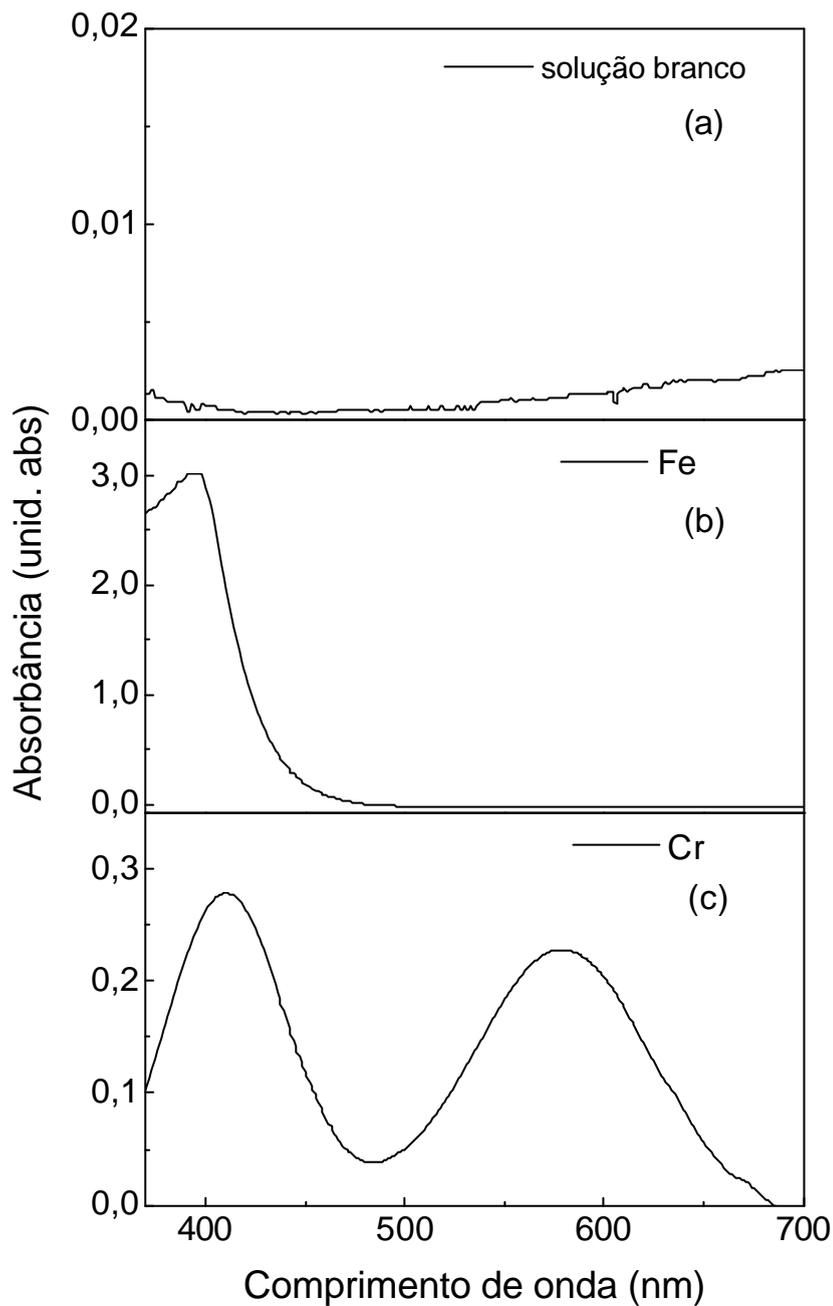


Figura 2.5 - Medida da absorbância em função do comprimento de onda da solução branco (a) e das soluções com Fe (b) e Cr (c) sob forma de cloreto nas concentrações de 1000 ppm.

Foi observada uma absorção quase nula para a solução branco na faixa do visível enquanto que, a solução com Fe apresentou um pico em torno de 400 nm e a de cromo dois picos situados em aproximadamente 400 e 590 nm.

2.2.2 Solução de Cromo

As amostras de cromo foram preparadas nas concentrações de 0,1ppm, 1ppm, 5ppm, 10ppm e 25ppm. Nas medidas de LT foi utilizado como feixe de excitação o laser de argônio em 514nm e o feixe de Hélio-neônio como feixe de prova em 632,8 nm.

A Figura 2.6 mostra o resultado de LT na configuração cruzada para a amostra de 1 ppm de cromo com um valor de potência do feixe de excitação de 492 mW. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de espessura. A linha sólida representa a curva teórica da Eq.(1.32).

Inicialmente, em $t=0$, o sinal está normalizado em 1, mas quando o feixe de excitação incide no material, a intensidade no centro do feixe de prova no detector diminui. Este comportamento mostra que $dn/dT < 0$, ou seja, o feixe de prova diverge, como acontece para a maioria dos líquidos.

Através do ajuste dos dados experimentais e da Eq.(1.32) os valores de $\theta = (0.018 \pm 0.001)$ rad e $t_c = (0.0016 \pm 0.0004)$ s foram obtidos. O tempo característico de formação da LT, t_c , está relacionado com o raio do feixe de excitação, W_e^2 pela Eq. (1.1). Através dela o valor da difusividade foi determinado, $D = (1,47 \pm 0,28) \times 10^{-3}$ cm²/s. Como esperado este valor é similar ao da água pura encontrado na literatura, $1,44 \times 10^{-3}$ cm²/s (Shen et al., 1992). Este resultado está de acordo com outros trabalhos que utilizaram a técnica de lente térmica para determinar espécies inorgânicas em soluções aquosas, como o trabalho desenvolvido por Pedreira e colaboradores. O fato da difusividade térmica ser independente da concentração de cromo é devido à quantidade de analito ser muito pequena em comparação à quantidade de água existente no meio (Pedreira et al., 2004).

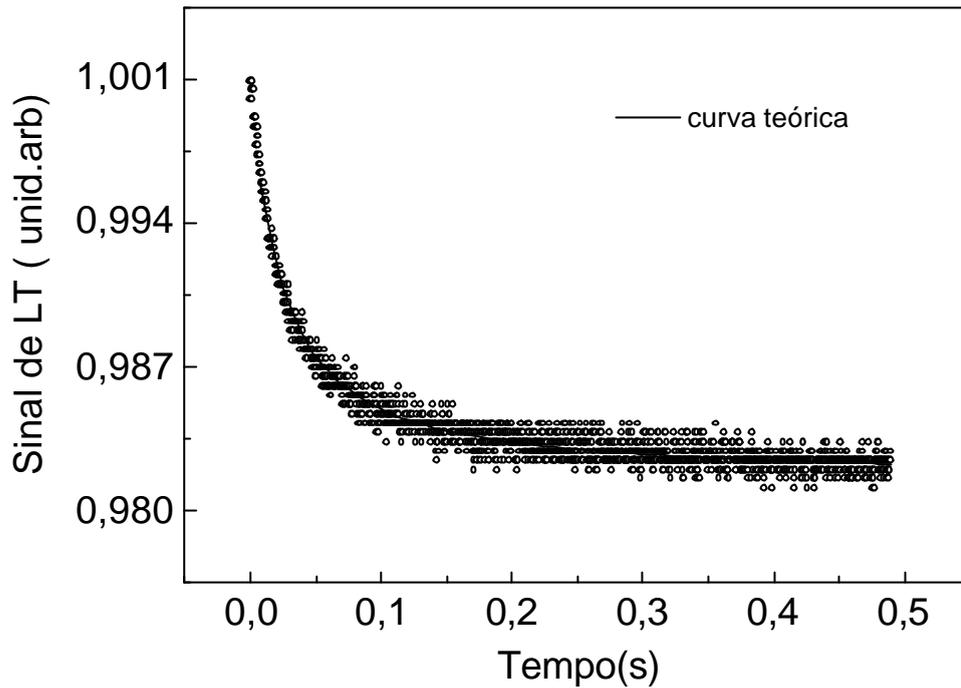


Figura 2.6 - Sinal característico da LT para a água com 1ppm de Cr sob forma de cloreto. A potência do feixe de excitação em 514,5nm era de 259 mW.

A Figura 2.7 mostra os resultados obtidos em função da potência do laser de excitação para diferentes concentrações de cromo. A linearidade entre a amplitude de fase do sinal de LT, θ , e a potência do feixe de excitação, P , foi conservada como era esperado pela Eq.(1.28). Este comportamento linear indica que no intervalo de potência utilizado não ocorreram correntes de convecção, conforme mencionado no Capítulo 1.

As correntes de convecção surgem quando uma quantidade de calor intenso é depositada na amostra. O aquecimento induz as correntes na região onde a lente térmica é formada produzindo então variações locais na temperatura e alterações no gradiente do índice de refração. Isto resulta em deformações no perfil de intensidade e mudanças de direção do feixe de prova que prejudicam as medidas (Georges, 1999).

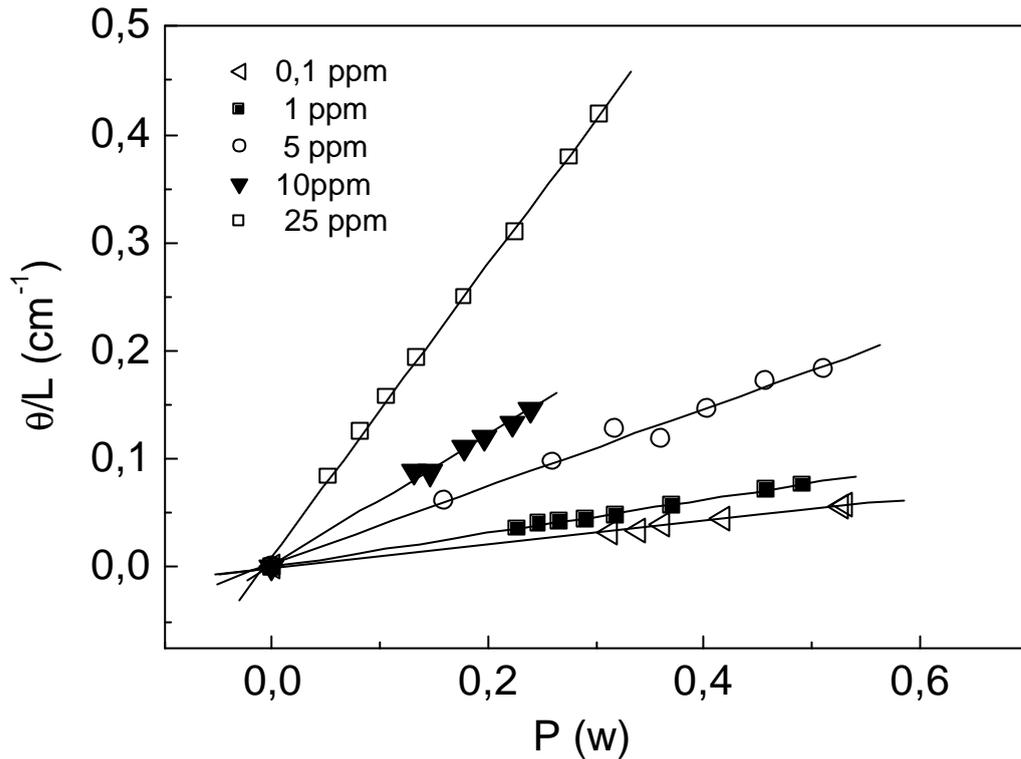


Figura 2.7 – Sinal de lente térmica normalizado pela espessura da cubeta das soluções de Cr sob forma de cloreto para diferentes valores de potência do laser de argônio em 514nm. As linhas sólidas representam os ajustes lineares.

Os dados da figura acima foram ajustados com a função linear $q/L = a + bP$, onde $b = q/PL$, obtendo as constantes a e b para cada amostra. Por exemplo, para a amostra de 5 ppm $a = 0.003 \pm 0.0003$ e $b = 0.36 \pm 0.01$.

Através da relação do sinal de LT, Eq.(1.28), foi determinado o coeficiente de absorção (A) utilizando $\lambda_p = 632,8$ nm, $L = 0,2$ cm e as propriedades térmicas da água ($K = 0,0059$ W/cm K e $dn/dT = 9,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) obtidas da literatura (Shen et al., 1992).

Embora os valores de dn/dT e K possam mudar na presença do ácido, esses parâmetros foram adotados a fim de obter uma estimativa da ordem de grandeza do coeficiente de absorção (A).

A Figura 2.8 mostra o aumento do sinal de LT, q/PL , em função da concentração do elemento cromo, como também, o coeficiente de absorção (A).

A linha sólida representa o ajuste linear do sinal de LT e a linha tracejada representa o ajuste linear do coeficiente de absorção óptico (A) estimado. A técnica de LT foi sensível para concentrações mínimas de aproximadamente 1ppm, uma vez

que, o sinal de LT da solução branco é praticamente o mesmo do sinal de LT para concentrações inferiores a 1ppm.

Esta dependência linear de q/PL ou A até 25 ppm na amostra com cromo pode estar associada a ausência de processos fotoquímicos. Esses processos costumam ocorrer na região em que a amostra está sendo iluminada pelo feixe de excitação resultando num comportamento anormal da amplitude do sinal de LT (Pedreira et al., 2004). Desta forma, as condições experimentais, tais como, a potência do laser e as escalas de tempo adotadas são determinantes na obtenção do sinal de LT livre de processos indesejáveis.

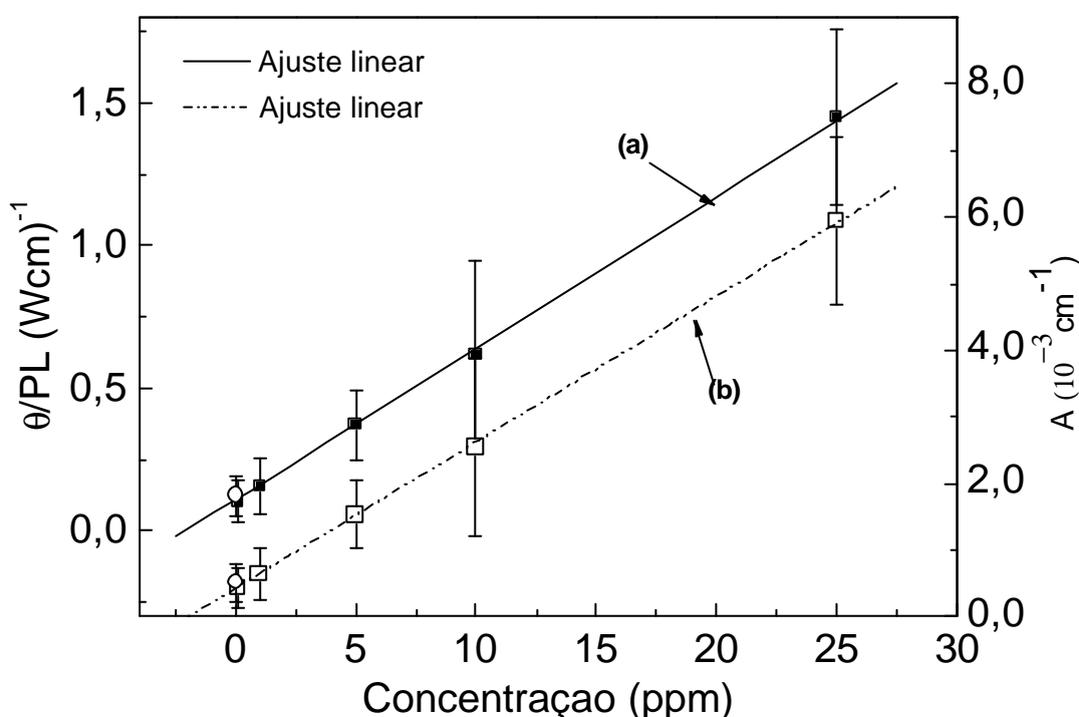


Figura 2.8 – (a) Amplitude do sinal de LT normalizada pela espessura da amostra e pela potência do feixe de excitação (θ/PL) em função da concentração de cromo sob forma de cloreto para $\lambda_e=514nm$; (b) coeficiente de absorção óptica (A) em função da concentração. O símbolo (o) representa os dados da solução branco. As medidas foram realizadas na configuração cruzada.

Também foram realizadas medidas de LT na configuração otimizada da mesma maneira que foi feita para a configuração cruzada. Isto é, o sinal de LT em função da potência foi determinado para cada uma das concentrações de cromo e depois foi construído um gráfico que mostra a amplitude do sinal de LT (θ/PL) e o

coeficiente de absorção (A) em função da concentração (Figura 2.9). Assim, como na configuração cruzada, na configuração otimizada a linearidade entre q/PL e a concentração também foi mantida.

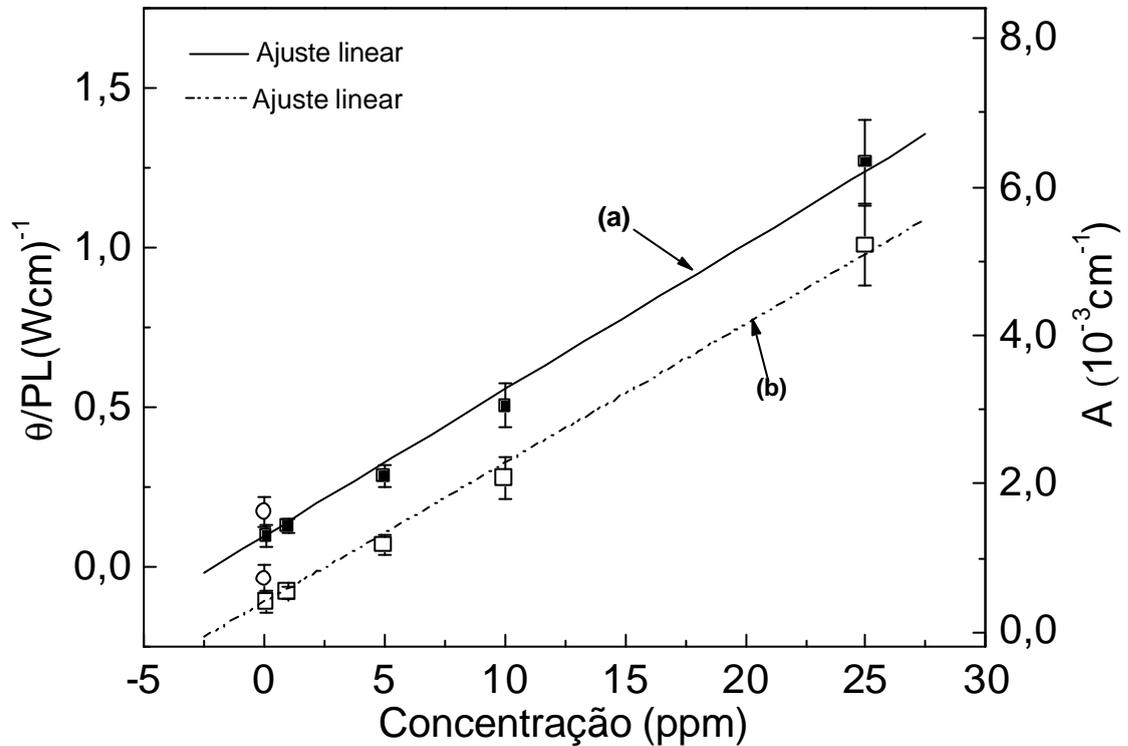


Figura 2.9 - (a) Amplitude da LT normalizada pela espessura da amostra e pela potência do feixe de excitação (θ/PL) em função da concentração de cromo sob forma de cloreto para $\lambda_e=514nm$; (b) coeficiente de absorção óptico (A) em função da concentração. O símbolo (o) representa os dados da solução branco. Medidas realizadas na configuração otimizada.

A Figura 2.10 apresenta uma comparação entre os valores de θ/PL obtidos através das duas configurações experimentais utilizadas. Como pode ser observado existe uma concordância entre elas. Este fato permitiu que ambas configurações fossem utilizadas.

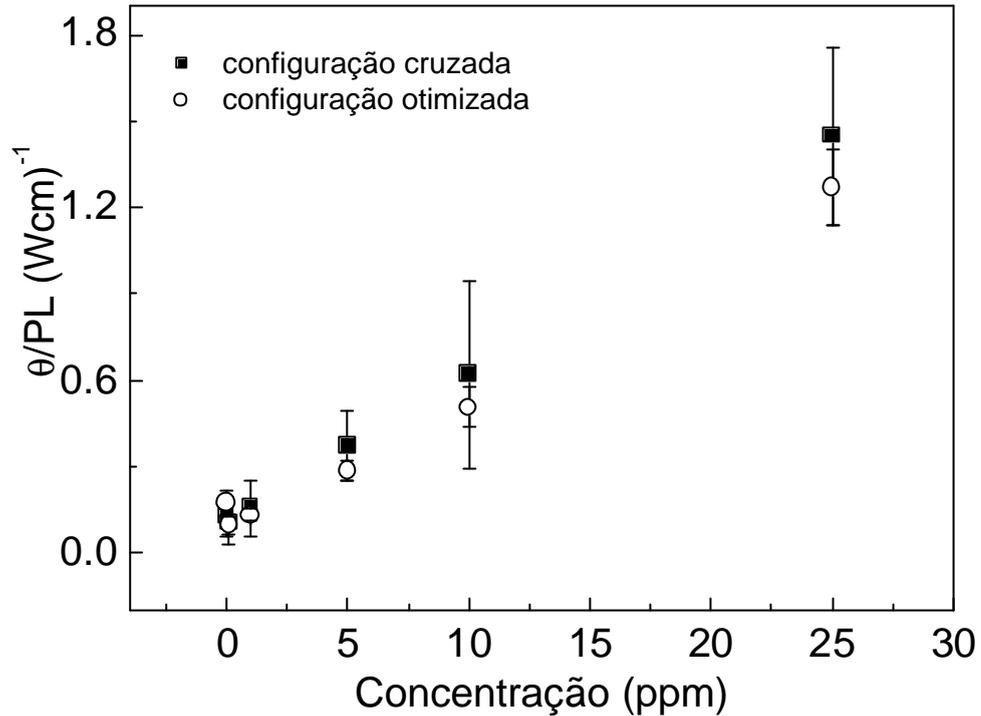


Figura 2.10 – Valores comparativos de θ/PL obtidos através das duas configurações experimentais.

A vantagem de se utilizar a configuração otimizada se dá devido à presença das seguintes características: o aumento da razão sinal ruído; a possibilidade de medidas de amostras com pequenos valores de coeficientes de absorção e com valores de “enhancement factor” (fator de aumento-E) relativamente reduzidos. Além disso, nesta nova configuração, não há necessidade da determinação dos parâmetros confocais e da localização das cinturas dos feixes o que facilita o alinhamento (Marcano et al., 2001).

Na Figura 2.11 são apresentados os transientes de LT das duas configurações. A relação sinal/ruído ($S=10.\log(S_{\text{sinal}}/S_{\text{ruído}})$) foi de aproximadamente de 3,01 na configuração cruzada, Figura 2.11 (a), enquanto que na configuração otimizada esta relação foi de aproximadamente 14,25, Figura 2.11 (b). Portanto, na configuração otimizada obteve-se uma relação sinal/ruído aproximadamente 5 vezes maior do que a obtida na configuração cruzada.

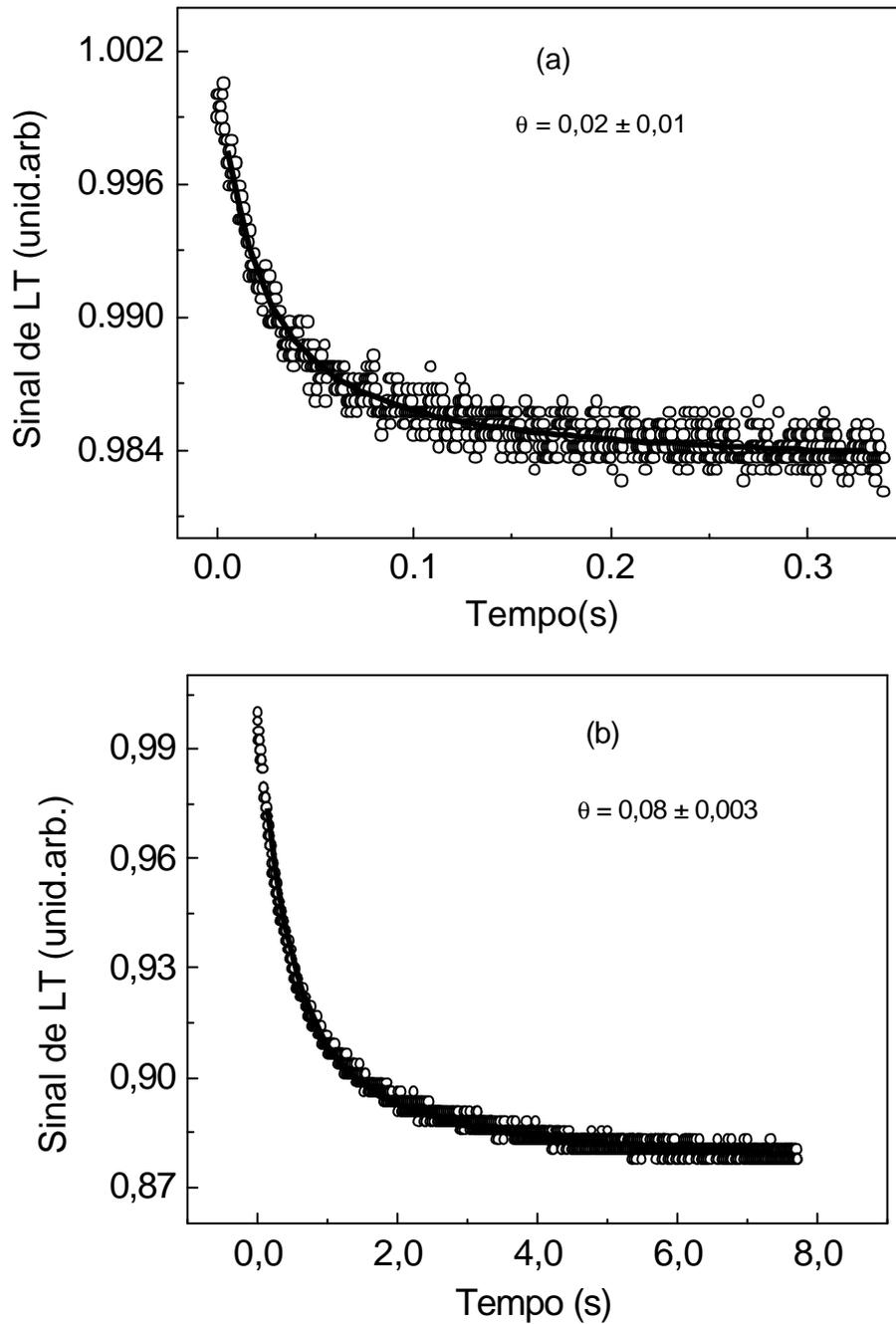


Figura 2.11 – Transientes de LT obtidos nas configurações (a) cruzada e (b) otimizada para a concentração de 10ppm na potência de 148mW. As espessuras das amostras nas configurações cruzada e otimizada foram $L=0,2\text{cm}$ e $L=1\text{cm}$, respectivamente.

O aumento relativo do sinal de LT em relação à medida de absorção por transmitância (E) é definido como a razão entre o sinal obtido através da espectroscopia fototérmica e o sinal obtido pela espectroscopia de transmissão convencional para um dado valor de potência de excitação (Dovich, 1987).

$$E = \left[\frac{P_e (dn/dT)}{I_p K} \right] \quad (4.1)$$

De acordo com a Tabela 2.3, a água possui um fator E baixo, quando comparado a outros solventes. O aumento da sensibilidade do método fototérmico está relacionado com a potência de excitação e com os valores das propriedades termo-ópticas. Assim, a água é classificada como um solvente “pobre” no que se refere a estas propriedades, ao contrário do etanol e *n*-pentano que apresentam alto valor de dn/dT e baixo valor da condutividade térmica (k).

Vale ressaltar que E não considera fatores importantes para a determinação dos limites de detecção (LODs) como absorção residual de solvente e outras fontes de ruído das medidas.

Tabela 2.3 - Parâmetros físicos de alguns solventes (Georges, 1999).

So/vente	$k (10^{-3} \text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-1})$	$10^{-5} dn/dT (10^{-5} \text{K}^{-1})$	E
Água	5,9	9,1	24,3
Etanol	1,6	39	370
<i>n</i> -pentano	1,13	55	770

Neste estudo foi possível perceber que o aumento da concentração de cromo não influenciou o valor da difusividade térmica (D) da água e que os comportamentos do sinal de LT e do coeficiente de absorção (A) da água de cromo foram linear com a concentração como esperado.

Além disso, o fato das medidas na configuração otimizada resultarem em maiores valores da razão sinal-ruído tornou os experimentos desta configuração mais fáceis de serem realizados do que os experimentos realizados na configuração cruzada.

2.2.3 Solução de Ferro

As medidas de LT nas amostras com ferro foram realizadas sob as mesmas condições experimentais utilizadas nas amostras com cromo, sendo usado como feixe de excitação, o laser de argônio no comprimento de onda (λ_e) de 476 nm.

Na configuração de feixe duplo de modo descasado (cruzada), não foi possível obter variação do sinal de LT em função da concentração. Fato que pode ser justificado pelo ruído durante as medidas, pelo baixo valor do fator E e/ou pelo baixo valor do coeficiente de absorção do ferro na região visível que dificulta a sensibilidade da técnica.

Entretanto, na configuração otimizada, a medida do sinal de LT em função da concentração pôde ser realizada. Nesta configuração, como mencionado anteriormente, a relação sinal ruído é maior, enquanto que na configuração cruzada a relação sinal ruído é muito pequena, dificultando desta forma, perceber a variação do sinal de LT.

A Figura 2.12 mostra a variação da amplitude do sinal de LT com a potência para as diferentes concentrações de ferro. Como foi visto nas medidas com cromo, o sinal de LT apresenta o mesmo comportamento linear em função da potência.

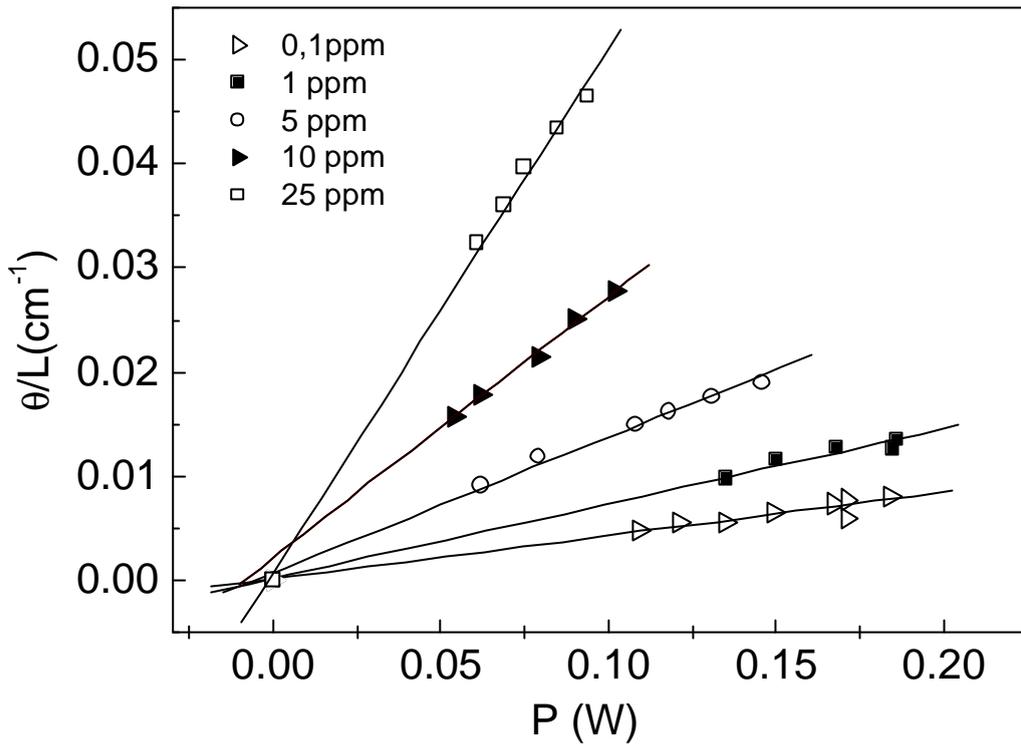


Figura 2.12 - Sinal de lente térmica normalizado pela espessura para a solução com Fe sob forma de cloreto, para diferentes valores de potência do laser de argônio em 476nm. As linhas sólidas representam os ajustes lineares. Medidas realizadas na configuração otimizada.

A Figura 2.13 mostra a amplitude do sinal de LT (θ/PL) e do coeficiente de absorção (A) em função da concentração de ferro. Para estimar o coeficiente de absorção foi utilizado o mesmo procedimento adotado para a amostra com cromo. Como pode ser observado, o coeficiente de absorção do cromo é aproximadamente duas vezes maior do que o coeficiente de absorção do ferro.

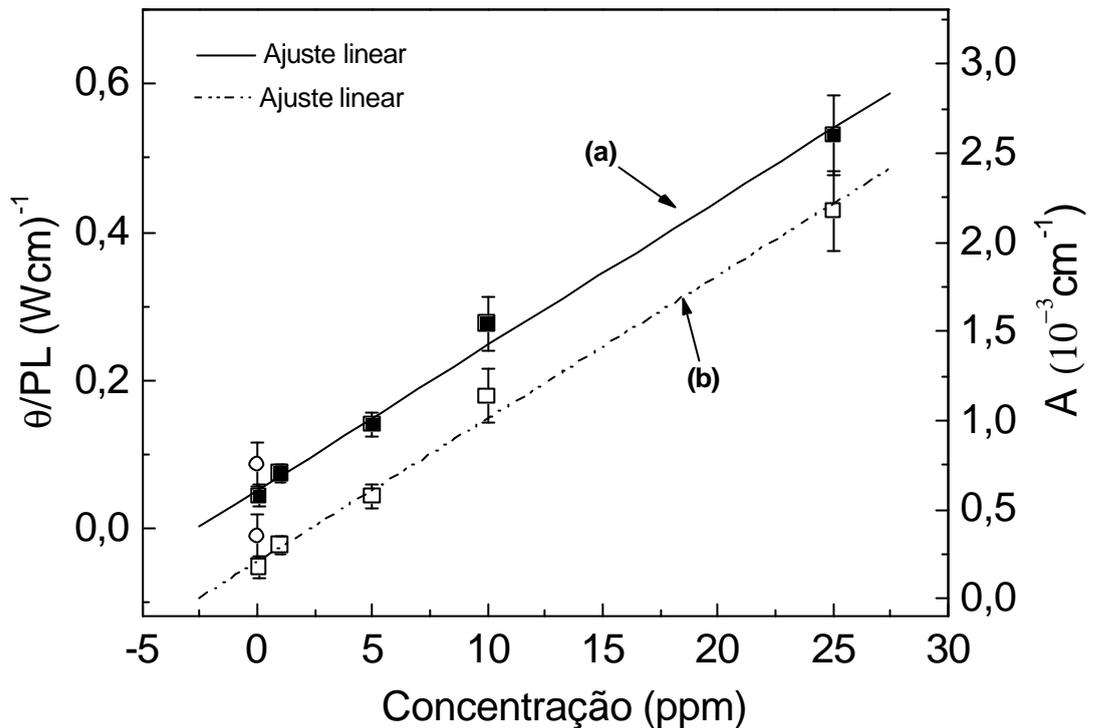


Figura 2.13 - (a) Amplitude da LT normalizada pela espessura da amostra pela potência do feixe de excitação (θ/PL) em função da concentração de ferro sob forma de cloreto para $\lambda_e=476\text{nm}$; (b) coeficiente de absorção óptica (A) em função da concentração. O símbolo (o) representa os dados da solução branco. Medidas realizadas na configuração otimizada.

Os limites de detecção alcançados neste trabalho ficaram em torno de 1 ppm para ambas amostras de ferro e cromo. Contudo, existem trabalhos na literatura que mostram limites de detecção da ordem de ppb (Pedreira et al., 2004; Franko and Tran, 1989; Sikovec et al., 1996).

Entretanto, as soluções branco utilizadas neles eram diferentes. A matriz (solução branco) é de grande relevância nos experimentos de LT. O primeiro estudo sobre os efeitos da matriz foi publicado por Phillips et al. (Phillips et al., 1986) e então mais extensivamente estudado por Franko e Tran em soluções aquosas (Franko and Tran, 1991). Estes descobriram que quando são adicionados eletrólitos numa matriz composta inicialmente por água, ocorre um aumento de sinal de lente térmica. A razão para a variação do sinal é devido a mudanças de parâmetros do solvente, especialmente do gradiente do índice de refração, dn/dT . Por exemplo, as propriedades termo-ópticas da água são melhoradas em 35% com a adição de 1M

Nal onde a contribuição do dn/dT é de aproximadamente 27% no sinal de LT (Fischer and Georges, 1996).

Vale ressaltar também que a técnica de LT é altamente sensível, porém, não é seletiva. Para melhorar a seletividade da técnica diversos trabalhos, que tem a finalidade de determinar quantidades mínimas de espécies inorgânicas em soluções complexas, utilizam a técnica de LT combinada com técnicas de separação de íons altamente seletivas tais como: cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e cromatografia de íon. Desta forma, obtém-se uma poderosa ferramenta analítica de extrema seletividade e sensibilidade que resulta em melhores limites de detecção (Sikovec et al., 1996).

2.2.4 Medidas de Lente Térmica em Função do Comprimento de Onda

2.2.4.1 Medidas de LT realizadas na solução ácida e na água pura

Como o objetivo de verificar a influência do ácido nas amostras, foram realizadas medidas de LT em função do comprimento de onda tanto para amostra de água pura (deionizada sem o ácido) como também para a solução ácida (solução branco).

A Figura 2.14 apresenta o comportamento da amplitude do sinal da LT θ/PL em função do comprimento de onda das soluções descritas acima.

Um comportamento não esperado foi observado, pois a princípio, a absorvância da matriz foi praticamente nula quando determinada pela espectroscopia de absorção óptica convencional (Figura 2.5). Portanto, a presença do ácido proporcionou um aumento no sinal de LT. Provavelmente, a razão da variação do sinal é devido a uma alteração das propriedades termo-ópticas da água após a diluição do ácido.

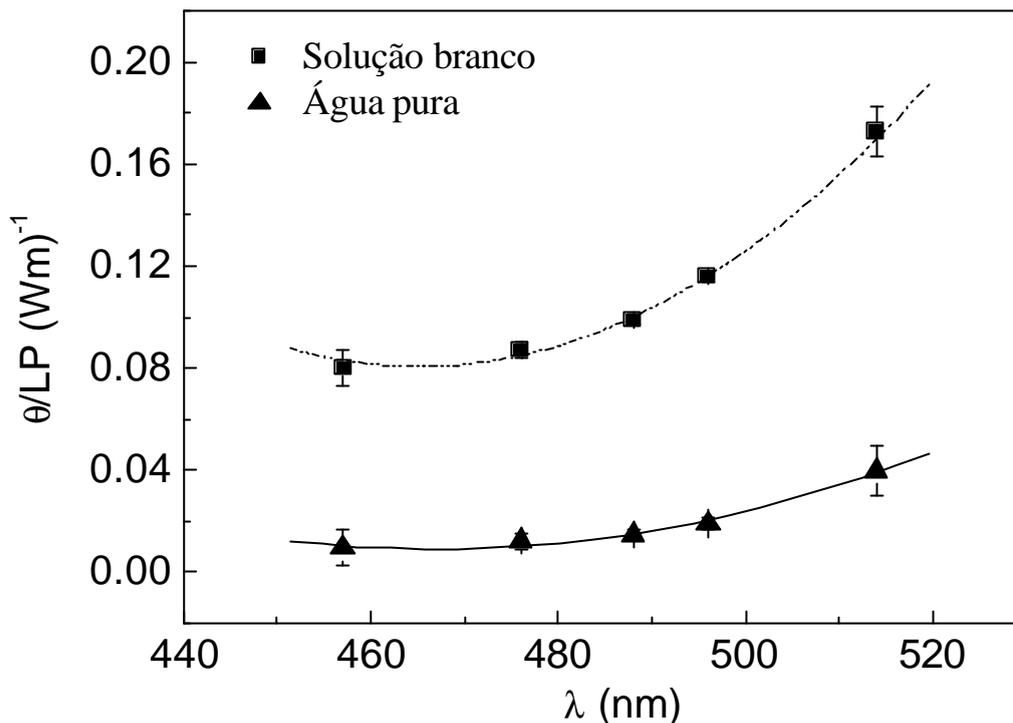


Figura 2.14 - Sinal de LT em função dos comprimentos de onda do laser de argônio. Os comprimentos de ondas das medidas foram $\lambda = 457\text{nm}$, 476nm , 488nm , 496nm e 514nm . Medidas realizadas na cubeta de 1cm utilizando a configuração otimizada.

2.2.4.2 Medidas de LT realizadas nas amostras de cromo e ferro

A maneira mais direta de se obter o espectro de absorção de uma amostra é fazer uma medida com um espectrômetro convencional. Em muitos casos, o espectro obtido fornece apenas um resultado qualitativo.

A técnica de LT foi desenvolvida como uma ferramenta espectroscópica para obter o espectro de θ/P , o qual é proporcional ao produto AL , conforme Eq.(1.28).

Na Figura 2.15 é apresentado o comportamento de θ/PL para a amostra de água com cromo na concentração de 25 ppm. As medidas foram realizadas na configuração otimizada por esta apresentar uma relação sinal-ruído maior, conforme apresentado no item 2.3.2. Isso permitiu determinar o sinal de LT em comprimentos de onda onde o valor de coeficiente de absorção da amostra é baixo. Como laser de prova foi utilizado o mesmo laser de HeNe em 632,8 nm e como fonte de excitação foram utilizados os seguintes comprimentos de onda: 457, 476, 488, 496, e 514 nm provenientes do laser de Ar^+ . Da Figura 2.15 foi possível notar que o espectro de

θ /PL acompanha a forma do espectro de absorção obtido através do espectrofotômetro convencional.

O mesmo estudo foi realizado na amostra de água com 100 ppm de ferro, veja Figura 2.16. Novamente o espectro de θ /PL acompanha a forma do espectro de absorção.

Vale ressaltar que o espectro de absorbância obtido com o espectrômetro convencional foi realizado em amostras com 1000 ppm de cromo e ferro, respectivamente. Por exemplo, na amostra de cromo, se as medidas fossem realizadas com uma concentração de 25 ppm seria praticamente impossível verificar a presença dos picos em 410 e 580 nm, Figura 2.15 (a).

Desta forma, o estudo da forma de linha da LT pode ser uma grande ferramenta na análise da contribuição no sinal de LT de metais pesados quando presentes na água em porcentagem imperceptível através de técnicas convencionais.

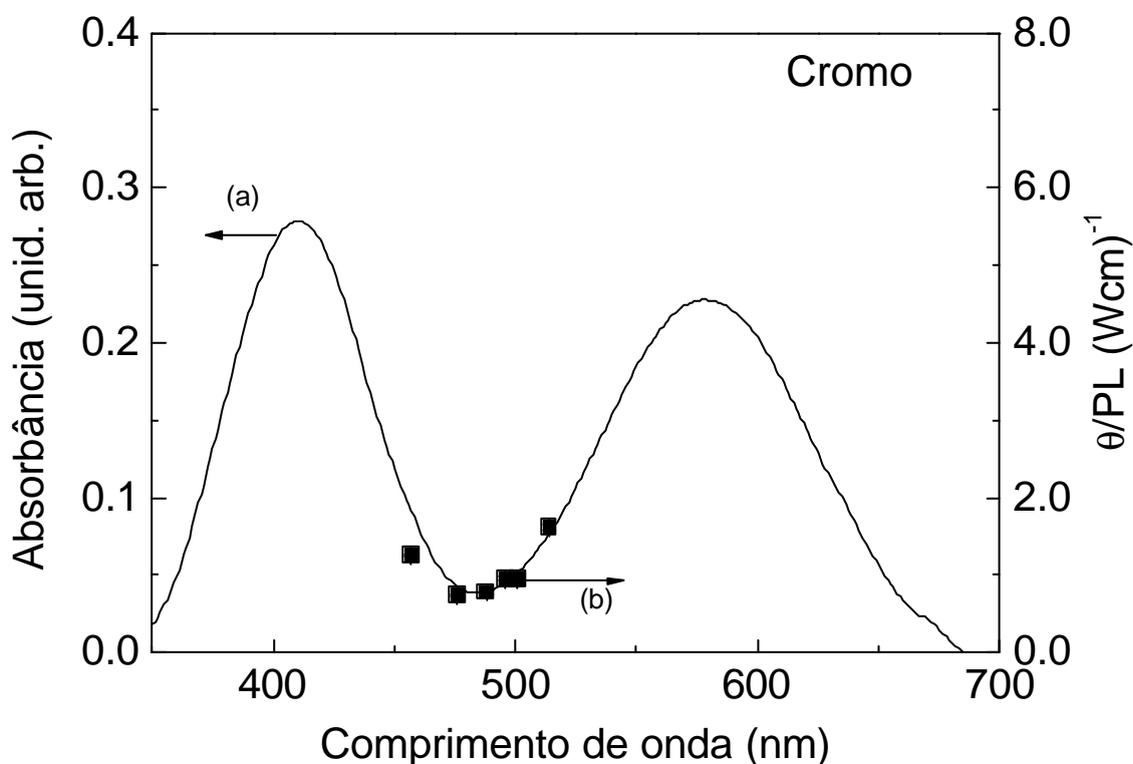


Figura 2.15 - (a) Espectro de absorbância da solução com 1000 ppm de cromo e (b) sinal θ /PL em função do comprimento de onda da solução com 25 ppm de cromo.

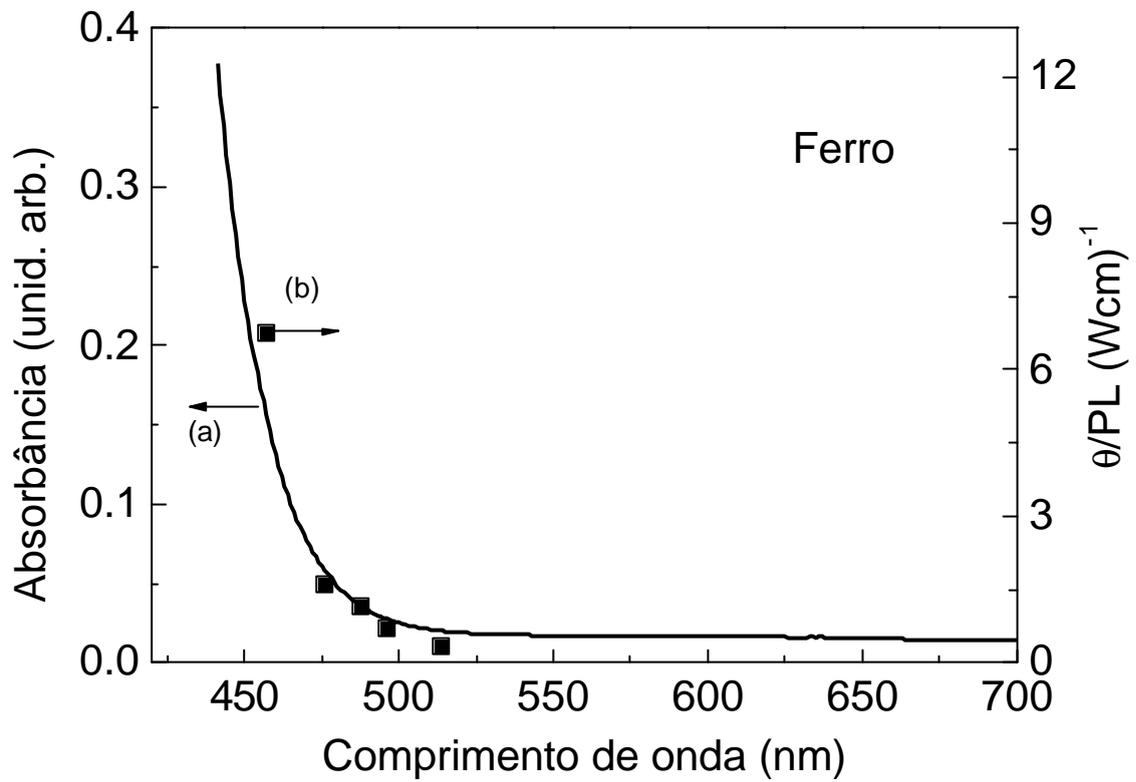


Figura 2.16 - (a) Espectro de absorbância da solução com 1000 ppm de ferro e (b) sinal θ/PL em função do comprimento de onda da solução com 100 ppm de ferro.

CAPÍTULO 3

MEDIDAS DE LT NO VIDRO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO COM Eu_2O_3

Neste capítulo são apresentados os resultados da difusividade térmica (D) e da eficiência quântica da fluorescência (η) obtidos através da técnica de LT no vidro aluminato de cálcio (LSCAS) dopado com Eu_2O_3 .

A eficiência quântica é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.

As medidas de LT foram realizadas na configuração cruzada de modo descasado. As amostras foram excitadas com um laser de Ar^+ (Spectra-Physics, Stabillite 2017) em 457,9 nm. Como feixe de prova novamente foi utilizado o laser de He-Ne em 632,8 nm. Os raios dos feixes de excitação e prova na amostra eram 218,4 μm and 49,7 μm , respectivamente. A configuração experimental utilizada está esquematizada na Figura 2.1.

Antes de apresentar os resultados obtidos, é importante lembrar que o sinal de LT é proporcional a potência do feixe laser de excitação, ao coeficiente de absorção e a espessura da amostra. Entretanto, a Eq.(1.28) é válida quando toda a energia absorvida é convertida em calor. No caso de amostras luminescentes, um fator deve ser introduzido para que se possa levar em conta a energia emitida. Assim, a Eq.(1.28) deve ser reescrita como:

$$\Theta = \frac{q}{P_e AL} = - \left(\frac{1}{kI_p} \frac{dn}{dT} \right) \quad (3.1)$$

No caso de amostras sólidas, basta trocar o termo dn/dT por ds/dT . Sendo ds/dT a variação do caminho óptico com a temperatura.

Em nossas amostras o produto $AL > 0,1$, de modo que devemos considerar uma espessura efetiva da amostra dada por $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-AL})/A$. Desta forma, o produto AL na Eq.(3.1), deve ser substituído por AL_{eff} . Em amostras com baixo coeficiente de absorção onde $AL < 0,1$, a aproximação $L \approx L_{\text{eff}}$ é válida.

O termo ϕ representa a fração de energia que é transformada em calor, sendo dada por:

$$\phi = 1 - \frac{\langle \nu_{em} \rangle}{\nu_{exc}} = 1 - \langle \nu_{em}^{-1} \rangle \nu_{exc} \quad (3.2)$$

em que ν_{exc} (Hz) é a frequência de excitação, $\langle \nu_{em} \rangle$ é a frequência média de emissão, λ_{exc} (nm) o comprimento de onda de excitação, η a eficiência quântica da fluorescência e $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ o valor médio do inverso do comprimento de onda da emissão, λ_{em} .

É comum expressar a eficiência quântica através da relação dada por:

$$h = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} \quad (3.3)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida obtido experimentalmente e τ_R o tempo de vida puramente radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt. Basicamente, esta teoria descreve as características da absorção e emissão dos íons terras raras (Pecoraro et al., 2000).

Normalmente a diferença de energia entre a excitação e a emissão é transferida para o sistema via emissão de fônons gerando calor (Figura 3.1). Na literatura o termo $h(\nu_{exc} - \nu_{em})$ é conhecido como defeito quântico, parâmetro que deve ser minimizado em lasers, uma vez que ele gera calor. Além disso, o calor gerado aumenta se a eficiência quântica do estado excitado for diferente da unidade, isto é, $\eta < 1$.

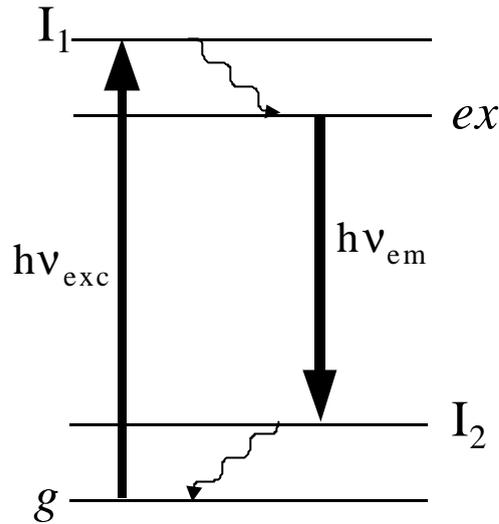


Figura 3.1 - Defeito quântico. Onde g é o estado fundamental, I_1 e I_2 estados intermediários e ex o estado excitado.

A medida de LT é feita de maneira a determinar o valor de ϕ , então o valor de η pode ser obtido pela equação Eq.(3.2) com o prévio conhecimento do valor de $\langle \tau_{em}^{-1} \rangle$. Esta é a idéia básica para determinar ϕ por qualquer método fototérmico. Em princípio, ϕ pode ser determinado a partir de θ se o fator $k^1 ds/dT$ do conhecido. Porém, $k^1 ds/dT$ geralmente não é encontrado na literatura. Para obter o parâmetro ϕ os dados experimentais, Θ_d , da amostra dopada foram comparados com os dados Θ_r de uma amostra de referência. A amostra de referência é a matriz hospedeira, isto é, sem o íon dopante. Esta amostra de referência apresenta fluorescência desprezível, conseqüentemente $\eta = 0$ e $\phi_r = 1$. No caso de amostras com baixa concentração de dopante, suas propriedades físicas (particularmente K e ds/dT) são similares aos valores da matriz hospedeira (Andrade et al., 1998). Portanto, comparando os dados da amostra dopada (Θ_d) com a amostra referência (Θ_r), é possível obter ϕ como segue (Andrade et al., 2001).

$$\frac{T_{Eu}}{T_r} = \frac{D_r}{D_{Eu}} j_{Eu} = 1 - \langle \tau_{em}^{-1} \rangle \tau_{ex} \quad (3.4)$$

Sendo D_r e D_{Eu} a difusividade da amostra de referência e dopada, respectivamente.

Os vidros estudados foram preparados pelo Prof. Dr Mauro Luciano Baesso da Universidade Estadual de Maringá. Os vidros foram dopados com duas concentrações de Eu_2O_3 (0,5wt% e 5wt%). As composições das amostras são 41,5wt% Al_2O_3 -X, 47,4wt% CaO, 7wt% SiO_2 , 4,1 wt% MgO, onde X = 0,5 e 5 wt% de Eu_2O (Baesso et al., 1998).

3.1. Resultados e Discussão

A Figura 3.2 mostra o espectro de absorção do vidro não dopado e dopado com 0,5% de Eu_2O_3 . As duas bandas na região do ultravioleta são atribuídas as transições $4f^7 (^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 (4F_j) 5d (T_{2g})$ e $4f^7 (^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 (4F_j) 5d (E_g)$ do íon Eu^{3+} (Payne and Wilke, 1991).

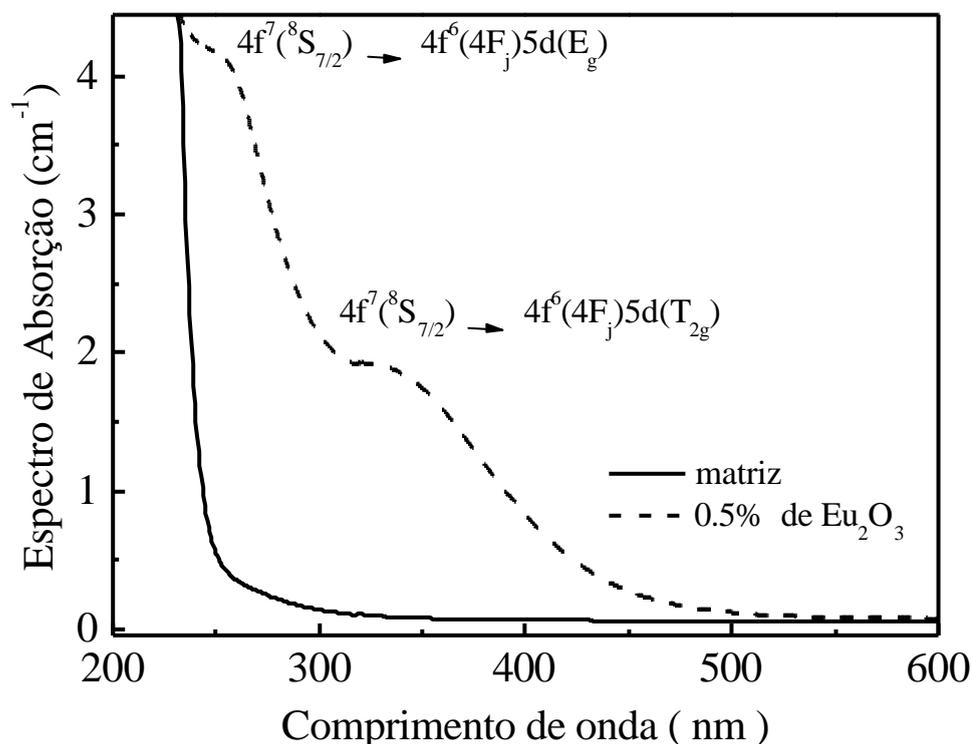


Figura 3.2 - Espectro de Absorção do vidro LSCAS não dopado e dopado com 0,5% de Eu_2O . As respectivas bandas atribuídas ao Eu^{3+} estão identificadas.

A Figura 3.3 apresenta o espectro de emissão do vidro LSCAS dopado com 0.5% Eu_2O_3 , excitando em 350 nm. O espectro apresenta uma banda larga de emissão (FWHM ~ 120 nm) do Eu^{3+} centrada em 600 nm.

Como vimos no Capítulo 1, em sólidos dopados com Eu, geralmente todos os átomos são excitados com energia maior do que o nível $^5\text{D}_0$ de onde a fluorescência é gerada, Figura 1.2. Os picos em 580 nm, 614 nm e 705 nm são devidos as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. Estas transições são atribuídas a banda de emissão do íon Eu^{3+} (Qiu et al., 1997), cuja transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é dominante.

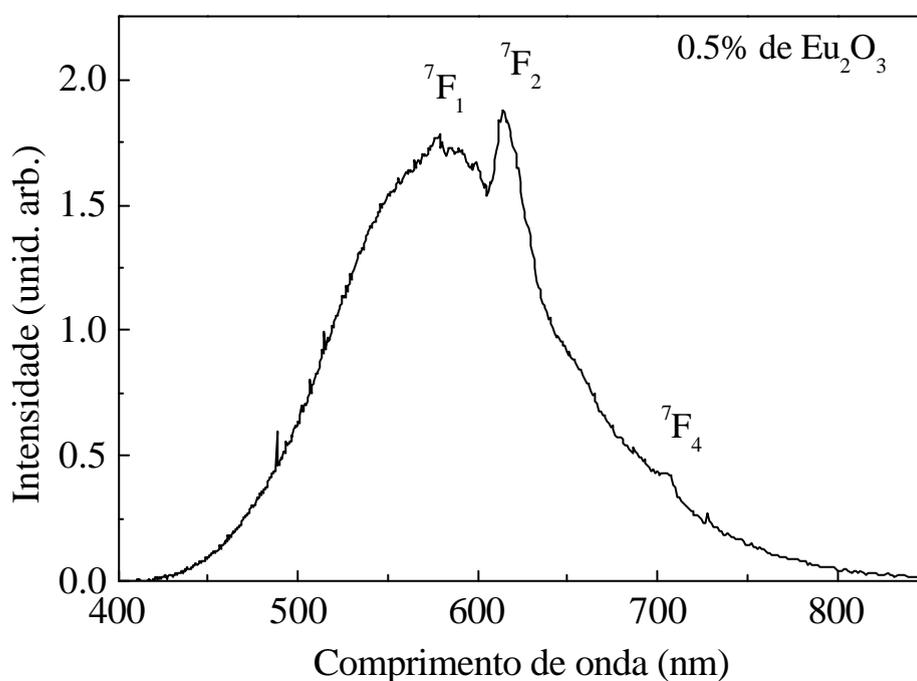


Figura 3.3 – Espectro de emissão do vidro LSCAS dopado com 0,5% de Eu_2O_3 .

A Figura 3.4 mostra o sinal de TL para o vidro LSCAS dopado com 0.5% de Eu_2O_3 . Do ajuste teórico foi obtido $\theta = (0,062 \pm 0,002)$ rad e $D_{\text{Eu}} = (4,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm^2/s . O mesmo procedimento foi usado na amostra dopada com 5% de Eu_2O_3 , de onde foi obtido $D_{\text{Eu}} = (4,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm^2/s (Andrade et al., 2006).

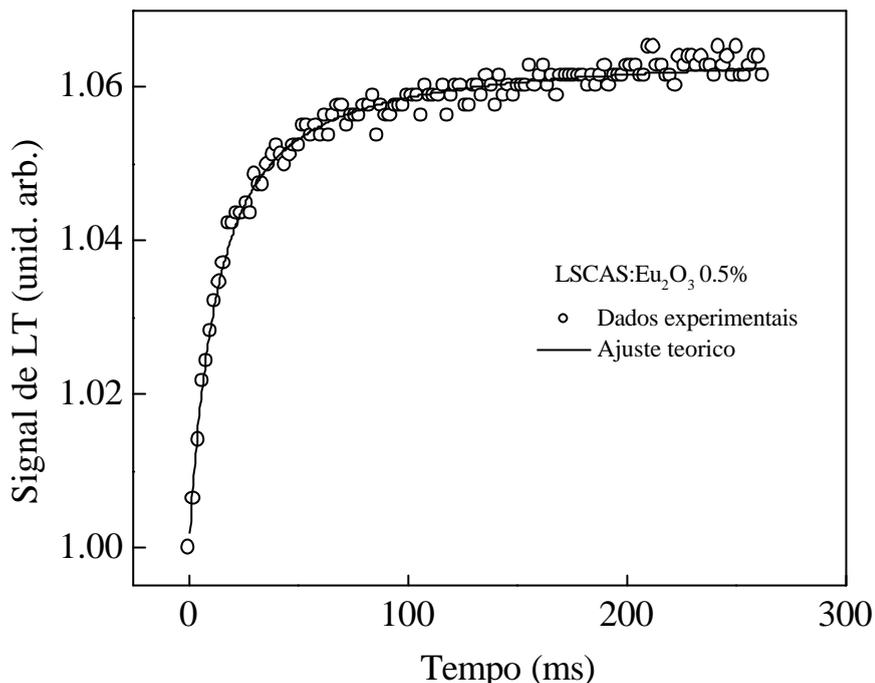


Figura 3.4 - Curva de TL para o vidro LSCAS dopado com 0.5% de Eu_2O_3 . Potência do feixe de excitação 16 mW e comprimento de onda de excitação 457.9 nm.

A fim de obter a eficiência quântica de fluorescência, η , o parâmetro Θ_{Eu} para cada amostra foi determinado. Como exemplo, para a amostra dopada com 0,5% de Eu_2O_3 , foi encontrado $\Theta_{\text{Eu}} = (8,81 \pm 0,05) \text{ W}^{-1}$. Dividindo este valor pelo valor da amostra de referência $\Theta_r = (11,5 \pm 0,6) \text{ W}^{-1}$ (Andrade et al., 2003), e usando $D_r = (5,5 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Baesso et al., 1997) e $\langle I_{em} \rangle = 614 \text{ nm}$, o valor da eficiência quântica encontrado foi de $\eta = 0,48 \pm 0,07$. No caso da amostra dopada com 5% de Eu_2O_3 , foram obtidos $\Theta_{\text{Eu}} = (10,7 \pm 0,3) \text{ W}^{-1}$ e $\eta = 0,25 \pm 0,10$.

Os resultados mostram que com o aumento da concentração de íons, a interação entre os pares de íons de Eu afeta a eficiência quântica. Um decréscimo geralmente é observado no tempo de vida da luminescência com o acréscimo da concentração. Este efeito é chamado de supressão da luminescência (Miniscalco, 1993). Uma vez que $\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$, (com τ_{exp} sendo o tempo de vida experimental) o decréscimo em τ_{exp} pode ser interpretado como um decréscimo no valor de η .

Os resultados mostram que a difusividade térmica é independente da concentração de Eu_2O_3 . Mostram também que o valor de η decresce de 0,48 para 0,25 quando a concentração aumenta de 0,5 para 5 wt% (Andrade et al., 2006). Este forte decréscimo em η é atribuído a interação entre os pares de íons de Eu que é privilegiada pelo aumento da concentração (Andrade, 2002).

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades termo-ópticas de soluções aquosas constituídas por ácido clorídrico (HCl) na presença de cromo e ferro e um estudo das propriedades termo-ópticas do vidro aluminato de cálcio dopado com o íon európio utilizando a técnica de LT.

Para investigar as propriedades da água foram utilizadas a configuração de feixe duplo no modo descasado (configuração cruzada) e a configuração otimizada.

Os resultados obtidos mostraram algumas vantagens da configuração otimizada em relação à configuração cruzada. Primeiramente, na configuração otimizada o sinal é independente de parâmetros experimentais, como as distâncias confocais e as localizações das cinturas dos feixes de excitação e de prova que intensificam as incertezas na determinação do coeficiente de absorção (A) e das propriedades fototérmicas. Além disso, nesta configuração os ruídos são minimizados, o que permite obter o sinal de LT até mesmo em amostras com baixos valores de coeficiente de absorção. Por exemplo, ao estudar as amostra com ferro, não foi possível medir a variação do sinal de LT com a concentração na configuração cruzada, enquanto que na configuração otimizada esta variação foi observada.

De acordo com os resultados obtidos no estudo das propriedades termo-ópticas das soluções com o elemento cromo, o valor da difusividade térmica de $4,7 \times 10^{-3}$ foi praticamente o mesmo valor da água pura e independente do analito no intervalo de concentração estudado neste trabalho. Desta forma, as propriedades termo-ópticas da água puderam ser adotadas a fim de estimar o coeficiente de absorção da água, a ordem de grandeza do coeficiente de absorção foi de 10^{-3} . Nas amostras com cromo, como também nas amostras com ferro, o valor do coeficiente de absorção permaneceu linear com o aumento da concentração, indicando que no intervalo de potência utilizado, não ocorreram processos fotoquímicos que pudessem alterar o sinal de LT.

A linearidade do sinal de LT em função da concentração nas soluções com cromo e ferro indica que não ocorreram processos, como correntes de convecção,

que provocam deformações no perfil de intensidades e na direção de propagação do feixe de prova que alteram o sinal de LT.

Ao comparar o sinal de LT em função do comprimento de onda entre a água pura e a solução branco, foi observado um aumento do sinal de LT na solução branco. O sinal de LT está relacionado às propriedades termo-ópticas, o que indica que a presença do ácido pode ter alterado as propriedades do meio, como por exemplo, dn/dT ou o coeficiente de absorção (A).

Como perspectiva futura propõe-se que técnicas auxiliares, como por exemplo a interferometria óptica, possam ser utilizadas a fim de investigar as propriedades que variaram ou não com a presença do ácido e buscar novas soluções para que as propriedades da água sejam de fato preservadas. Propõe-se também, a utilização da configuração otimizada como ferramenta no estudo de amostras que possuem absorções muito baixas. Além de ser mais sensível ela se destaca por apresentar erros experimentais menores em relação à configuração cruzada e por permitir que medidas de LT sejam realizadas em amostras com fatores de aumento (E) reduzidos.

No estudo do vidro LSCAS foi observado que a difusividade térmica é independente da concentração de Eu_2O_3 e que o valor da eficiência quântica de fluorescência η decresce de 0,48 para 0,25 quando a concentração aumenta de 0,5 para 5 %. Este forte decréscimo em η é atribuído à interação entre os pares de íons de Eu que é privilegiada pelo aumento da concentração. Em sólidos dopados com íons terras raras, a técnica de LT parece ser um método alternativo aos métodos convencionais para medir a eficiência quântica de fluorescência. Como perspectiva futura, é sugerida uma mudança da matriz em que os íons são incorporados e a posterior análise do comportamento de suas propriedades térmicas e ópticas.

Referências Bibliográficas

- Andrade, A. A., T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. Cassanho and H. P. Henssen (1998). "Time-resolved study of thermal and electronic nonlinearities in Nd³⁺ and Cr³⁺ doped solids." *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*. 13(1): 1-4.
- Andrade, A. A., T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez and M. L. Baesso (2001). "Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd³⁺-doped fluoride glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 284(1-3): 255-260.
- Andrade, A. A. (2002). *Aplicações das técnicas de lente térmica e z-scan ao estudo de sólidos dopados*. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada). São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, 155p.
- Andrade, A. A., S. M. Lima, V. Pilla, J. A. Sampaio, T. Catunda and M. L. Baesso (2003). "Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique." *Review of Scientific Instruments* 74(1): 857-859.
- Andrade, A. A., M. F. Coutinho, M. P. P. de Castro, H. Vargas, J. H. Rohling, A. Novatski, N. G. C. Astrath, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, S. L. Oliveira and L. A. O. Nunes (2006). "Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu₂O₃ by thermal lens spectrometry." *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(32-35): 3624-3627.
- Baesso, M. L., A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio and S. Gama (1997). "Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 219: 165-169.

- Baesso, M. L., A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda and S. Gama (1998). "Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids." *Physical Review B* 57(17): 10545-10549.
- Baesso, M. L., A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra (1999). "Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties." *Journal of Applied Physics* 85(12): 8112-8118.
- Baptista, M. S. (1999). "Ultrasensitive analytical methods: Thermal lens and related techniques." *Quimica Nova* 22(4): 565-573.
- Bartholomew, R. F., B. G. Aitken and M. A. Newhouse (1995). "Praseodymium-Doped Cadmium Mixed Halide Glasses for 1.3 μ -M Amplification." *Journal of Non-Crystalline Solids* 184: 229-233.
- Becker, N. (1999). "Cancer mortality among welders exposed to fumes containing chromium and nickel." *Occupational Environmental Medicine* v.41(n.4): p.294-303.
- Bialkowski, S. E. (1996). *Photothermal spectroscopy for chemical analysis*. A Wiley-Interscience publication, New York, 584 p.
- Brasil (2006). MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Recursos Hídricos. Plano Nacional de Recursos Hídricos: panorama e estado dos recursos hídricos no Brasil. <http://pnrh.cnrh-srh.gov.br/>, em 4/02/07.
- Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger (1959). *Conduction of heat in solids*. London, 510p.
- Demas, J. N. and G. A. Crosby (1971). "Measurement of Photoluminescence Quantum Yields - Review." *Journal of Physical Chemistry* 75(8): 991-1024.
- Dovich, N. J. (1987). "Thermooptic Spectrophotometries in Analytical-Chemistry." *Crc Critical Reviews in Analytical Chemistry* 17(4): 357-423.

- Fischer, M. and J. Georges (1996). "Sources of errors in the use of calorimetric references for photothermal spectroscopic methods." *Analytica Chimica Acta* 334(3): 337-344.
- Franko, M. and C. D. Tran (1989). "Water as a Unique Medium for Thermal Lens Measurements." *Analytical Chemistry* 61(15): 1660-1666.
- Franko, M. and C. D. Tran (1991). "Thermal Lens Effect in Electrolyte and Surfactant Media." *Journal of Physical Chemistry* 95(17): 6688-6696.
- Georges, J. (1999). "Advantages and limitations of the thermal lens spectrometry over conventional spectrophotometry for absorbance measurements." *Talanta* 48: 501-509.
- Gordon, J. P., R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery (1965). "Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples." *Journal of Applied Physics* 36(1): 3-&.
- Grabner, F. R., D. R. Siebert and G. W. Flynn (1972). "Laser-Induced Time-Dependent Thermal Lensing Studies of Vibrational Relaxation - Translational Cooling in CH_3F ." *Chemical Physics Letters* 17(2): 189-194.
- Hu, C. and J. R. Whinnery (1973). "New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods." *Applied Optics* 12(1): 72-79.
- Lesiecki, M. L. and J. M. Drake (1982). "Use of the Thermal Lens Technique to Measure the Luminescent Quantum Yields of Dyes in PMMA for Luminescent Solar Concentrators." *Applied Optics* 21(3): 557-560.
- Marcano, A. O., C. Loper and N. Melikechi (2001). "Highly-sensitivity absorption measurement in water and glass samples using a mode-mismatched pump-probe thermal lens method." *Applied Physics Letters* 78(22): 3415-3417.
- Maximov, N. A. (1929). *The plant in relation to water. A study of the physiological basis of drought resistance.* London, 562p.

- Miniscalco, W. J. (1993). Optical and Electronic Properties of Rare Earth ions in Glasses. Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. Marcel Dekker, California.
- Munoz, J. A., J. O. Tocho and F. Cusso (1998). "Experimental determination of the luminescent quantum efficiency of the laser emitting level of Nd³⁺ ions in lithium niobate." *Europhysics Letters* 43(2): 159-164.
- Nobel, P. S. (1999). Physicochemical and environmental plant physiology. 2ed. Department of Organismic Biology, Ecology, and Evolution, Los Angeles, 474p.
- Payne, S. A. and G. D. Wilke (1991). "Transient Gratings by 4f- 5d Excitation of Rare-Earth Impurities in Solids." *Journal of Luminescence* 50(3): 159-168.
- Pecoraro, E., L. A. D. Nunes, J. A. Sampaio, S. Gama and M. L. Baesso (2000). "Spectroscopic study of calcium aluminate-based glasses with Nd³⁺." *Quimica Nova* 23(2): 161-166.
- Pedreira, P. R. B., L. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento and M. L. Baesso (2003). "Temperature dependence of the thermo-optical properties of water determined by thermal lens spectrometry." *Review of Scientific Instruments* 74(1): 808-810.
- Pedreira, P. R. B., L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. E. Rollemberg and M. Franko (2004). "Observation of laser induced photochemical reaction of Cr(VI) species in water during thermal lens measurements." *Chemical Physics Letters* 396(4-6): 221-225.
- Phillips, C. M., S. R. Crouch and G. E. Leroi (1986). "Matrix Effects in Thermal Lensing Spectrometry - Determination of Phosphate in Saline Solutions." *Analytical Chemistry* 58(8): 1710-1714.
- Pimentel, C. (2004). A relação da planta com a água., Seropédica, RJ, 200p.

- Punz, W. (1993). *The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals*. Environmental and Experimental Botany. v.33: p.85-98.
- Qiu, J. R., Y. Shimizugawa, N. Sugimoto and K. Hirao (1997). "Photostimulated luminescence in borate glasses doped with Eu^{2+} and Sm^{3+} ions." Journal of Non-Crystalline Solids 222: 290-295.
- Roberto, J. (2001). Estudo da polarizabilidade eletrônica e da difusividade térmica em cristas líquidos liotrópicos através do efeito de lente térmica. Tese (Doutorado em Ciências). Campinas, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 109p.
- Rosencwaig, A. and E. A. Hildum (1981). " Nd^{3+} Fluorescence Quantum-Efficiency Measurements with Photo-Acoustics." Physical Review B 23(7): 3301-3307.
- Sampaio, J. A. (1997). Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras. Dissertação (Mestrado em Física). Campinas, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 103.
- Setti, A. A., Lima E.F.W, Chaves A.G.M. and P. I.C. (2000). Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, Brasília, 207p.
- Sheldon, S. J., L. V. Knight and J. M. Thorne (1982). "Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model." Applied Optics 21(9): 1663-1669.
- Shen, J. and R. D. Snook (1989). "Thermal Lens Measurement of Absolute Quantum Yields Using Quenched Fluorescent Samples as References." Chemical Physics Letters 155(6): 583-586.
- Shen, J., R. D. Lowe and R. D. Snook (1992). "A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry." Chemical Physics 165(2-3): 385-396.

- Shiklomanov, I. A. (1997). Comprehensive Assessment of the Freshwater Resources of the World, Assessment of Water Resources and Water Availability in the World,. WMO/SEI,, 85p.
- Siegman, A. E. (1971). Introduction to lasers and masers. 2ed. McGraw-Hill, New York.
- Sikovec, M., M. Novic and M. Franko (1996). "Application of thermal lens spectrometric detection to the determination of heavy metals by ion chromatography." Journal of Chromatography A 739(1-2): 111-117.
- Snook, R. D. and R. D. Lowe (1995). "Thermal Lens Spectrometry - a Review." Analyst 120(8): 2051-2068.
- Thomas, I. M., S. A. Payne and G. D. Wilke (1992). "Optical-Properties and Laser Demonstration of Nd-Doped Sol-Gel Silica Glasses." Journal of Non-Crystalline Solids 151(3): 183-194.
- Uhlmann, E. V., M. C. Weinberg, N. J. Kreidl and A. A. Goktas (1993). "Glass-Forming Ability in Calcium Aluminate-Based Systems." Journal of the American Ceramic Society 76(2): 449-453.
- Verdeyen, J. T. (1981). Laser Electronics. Prentice -Hall, Inc.Inglewood Cliffs, N. J. USA.