

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA UTILIZANDO O LASER
DE CASCATA QUÂNTICA AO ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE TRAÇOS DE
AMÔNIA EM ZEÓLITA NATURAL

MILTON BAPTISTA FILHO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
FEVEREIRO DE 2007

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA UTILIZANDO O LASER
DE CASCATA QUÂNTICA AO ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE TRAÇOS DE
AMÔNIA EM ZEÓLITA NATURAL

MILTON BAPTISTA FILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais

Orientador: Prof. Marcelo Gomes da Silva

Co-Orientador: Prof. Helion Vargas

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO DE 2007

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA UTILIZANDO O LASER
DE CASCATA QUÂNTICA AO ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE TRAÇOS DE
AMÔNIA EM ZEÓLITA NATURAL

Aprovada em 15 de Fevereiro de 2007

Comissão Examinadora:

Marisa Bezerra de Mello Monte (D.Sc.) - CETEM

Prof. Fernando José Luna de Oliveira (D.Sc.)- LCQUI/UENF

Prof. Marcelo Silva Sthel (D.Sc.) - LCFIS/UENF

Prof. Helion Vargas (D.Sc.) - LCFIS/UENF
(Co-Orientador)

Prof. Marcelo Gomes da Silva (D.Sc.) - LCFIS/UENF
(Orientador)

“...there are rays coming from the sun...invested with a high power of heating bodies, but with none of illuminating objects(...). The maximum of the heating power is vested among the invisible rays(...). It may be pardonable if I digress for a moment and remark that the foregoing research ought to lead us on to others(...”

Sir William Herschel, 1800

DEDICATÓRIA

À minha família, aos meus avós, tios e primos.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus, por toda sua obra,

À minha família, que sempre me apoiou e me deu condições para chegar até aqui,

Aos meus avós, que quando em vida sempre valorizaram meu potencial, e de quem sinto muita falta,

Aos professores Marcelo Gomes e Helion Vargas pela oportunidade e incentivo desde a iniciação científica,

Ao professor Fernando Luna, por colaborar com o desenvolvimento do projeto e no preparo das amostras,

Aos professores Fernando Souza Barros e Marisa Monte, por colaborar com o desenvolvimento do projeto e pelo fornecimento do concentrado zeolítico e do quartzo,

Ao professor Marcelo Souza, pelas aulas durante a graduação e principalmente pelo seu maior ensinamento: a luta por dignidade e justiça,

Aos amigos Milena, Vanessa e Francisco pelo companheirismo, amizade e juntos formamos a inesquecível turma "*sub judice*",

Ao professor Marcelo Stel, pela motivação permanente,

Aos técnicos do Laboratório de Ciências Físicas, Luiz Antonio, Israel Esquef e Sergio, pela infinita boa vontade e ajuda fundamental no ajuste, manutenção e solução de problemas em todo o laboratório,

A todos os alunos do Laboratório, em especial ao Paulo Sergio, Gustavo, Guilherme, Willy, Ronaldinho, Leonardo, Carla, Lúcio, Ana Paula, Sávio e Talita,

A todos os professores do laboratório,

Ao Professor András Miklós, pela oportunidade em acompanhá-lo durante sua estadia no Brasil, em nosso laboratório,

Aos meus grandes amigos, Rennan e Jorge, pela ótima convivência e paciência,

A todos os amigos da universidade, aos quais sempre procuro compartilhar todas as minhas alegrias,

À CAPES, pelo fomento concedido na forma de bolsa,

Resumo

Os fertilizantes nitrogenados são extremamente importantes para a agricultura, entretanto sua aplicação intensiva no solo tem levado a criação de problemas ambientais: a liberação de amônia gasosa para a atmosfera por meio da volatilização do fertilizante e a lixiviação dos nutrientes do solo pela ação da chuva ou da irrigação o que contribui para contaminação do lençol freático, rios e lagos. Uma alternativa para reduzir ambos os problemas pode ser o emprego de concentrado zeolítico, o qual a principal propriedade é reter algumas espécies químicas, liberando-as lentamente no solo. No Brasil, existem depósitos minerais de zeólita natural que poderiam ser usados na agricultura. A aplicação deste concentrado zeolítico quando misturado com fertilizantes nitrogenados pode aumentar a vida útil (tempo de permanência) da espécie química nitrogenada, aumentando a eficiência da aplicação do fertilizante e reduzindo a perda de nutrientes por volatilização e lixiviação. Atualmente, a espectroscopia fotoacústica é uma das mais importantes técnicas de detecção aplicadas a detecção de traços de gases, tendo alta sensibilidade e seletividade. Esta técnica permite trabalhar em campo e em tempo real. Ao presente momento, os mais recentes avanços da espectroscopia fotoacústica têm seguindo a tendência de problemas ambientais, utilizando lasers do estado sólido como o laser de cascata quântica e novos modelos de célula fotoacústica, como a célula diferencial. Estes novos aparatos provêm maior sensibilidade e robustez para a técnica fotoacústica.

Este trabalho consiste no emprego de um novo arranjo experimental baseado na técnica fotoacústica, focando-se no monitoramento da concentração de traços de amônia gasosa liberadas por um concentrado zeolítico natural o qual foi misturado e agitado em uma solução aquosa de sulfato de amônio. Como sensor foi utilizado uma célula fotoacústica, e como fonte de excitação um laser de cascata quântica. Este laser tem uma característica especial de emissão em uma região espectral que engloba três linhas de absorção da amônia e a vantagem de operar em temperatura ambiente. De fato, para medir a taxa de emissão de amônia, as amostras foram submetidas a cinco diferentes temperaturas (25, 30, 40, 50 e 60 °C) durante as medidas. Amostras de quartzo natural foram utilizadas para contrastar a capacidade de retenção do concentrado zeolítico.

Palavras-chave: Amônia, Espectroscopia fotoacústica, laser de cascata quântica, Zeólita natural, traços de gases

Abstract

The nitrogen fertilizers are extremely important for agriculture; however its intensive use in the soil has been resulting in environmental problems: the release of the ammonia gas into the atmosphere by nitrogen fertilizer volatilization and the leaching of water-soluble plant nutrients from the soil by rain and irrigation which contributes to groundwater, rivers and lakes contamination. One alternative to reduce both problems could be the use of zeolite concentrates, which the main property is to hold some chemical species, releasing it slowly into the soil. In Brazil, there are mineral deposits of natural zeolite that could be use in agriculture. The application of this zeolite concentrated when mixed with nitrogen fertilizers can increase the lifetime (the release time) of the nitrogen chemical specie, increasing the efficiency of the fertilizer application and reducing the loss of nutrient by volatilization and leaching. The photoacoustic spectroscopy is nowadays one of the most important detection techniques applied to trace gas detection, having high sensitivity and selectivity. That technique allows to work in real time and in loco. At the present time, the most recent developments in photoacoustic spectroscopy have followed environmental problem tendencies, using solid-state lasers like the quantum cascade laser and new designs of photoacoustic cells, as the differential photoacoustic cell. Those new devices bring more sensitivity and robustness for the photoacoustic technique.

This work is concerned with the employment of a new experimental set-up based on the photoacoustic technique, aiming the monitoring of ammonia trace gas concentration released from natural zeolite concentrate saturated in a solution of ammonium sulfate. The samples were prepared by mechanically agitated the zeolite concentrate with an aqueous solution of ammonium sulfate. As ammonia detector and excitation source a differential photoacoustic cell and a quantum cascade laser was used respectively. This laser has the special property of emitting in a spectral range covering three absorption lines of ammonia and it has also the advantage of working at room temperature. In order to measure the ammonia emission rate, the samples were submitted to five different temperatures (25, 30, 40, 50 and 60 °C) during the measurements. Natural quartz samples were used to contrast the ammonia retaining capacity of the zeolite concentrate.

Keywords:Ammonia, photoacoustic spectroscopy, quantum cascade laser, natural zeolyte, trace gas detection

Lista de Figuras

3.1	Diagrama dos processos físicos que ocorrem no gás começando pela excitação e terminando na detecção do som por microfones. [76].	20
3.2	Esquema dos modos acústicos longitudinal, azimutal e radial em uma cavidade ressonante e cilíndrica. Somente oscilações na frequência de ressonância destes modos são amplificadas e trarão significativo ganho de energia. [58] .	23
3.3	Diagrama plano da Célula fotoacústica diferencial.	26
4.1	A) A linha ondulada indica a transição 3-2 da emissão do laser. As ondas na horizontal representam o módulo quadrado das funções de onda relevantes ao processo [34]. B) Porção da estrutura da banda de condução sob um um campo elétrico [39].	29
4.2	Diagrama da banda de condução de dois períodos. Minibandas de elétrons estão em cinza, e o módulo quadrado das funções de onda relevantes são os vetores. [24]	31
4.3	Vista superior do bombeamento óptico do a) laser Fabry-Perot, e b) laser <i>DFB</i> . [7]	32
7.1	Determinação do sinal fotoacústico para uma amostra de amônia diluída em 100 ppmV em nitrogênio em diferentes larguras de pulso, e tempo de descanso fixo em 2,5 μ s.	39
7.2	Variação do tempo de descanso do diodo de 400 kHz a 1 MHz, com largura de pulso fixa em 20 ns. O aumento do valor do ciclo de performance acompanha o aumento do valor do tempo de descanso.	40
8.1	Arranjo experimental utilizando o LASER cascata quântica.	42
8.2	Dependência do sinal do elemento pirolétrico em função da corrente aplicada ao diodo LASER.	43

8.3	Resposta do elemento piroelétrico a luz de um LASER de CO_2	44
8.4	Sinal fotoacústico de amostra de CO_2 99,9% a um fluxo de 83 sccm. Dentro do espectro do LASER, foram localizadas quatro linhas das quais identificamos o número de onda utilizando o banco de espectro HITRAN.	45
8.5	Correlação entre os números de onda e as temperaturas aplicadas ao diodo laser.	46
8.6	Curva de ressonância da célula fotoacústica. Sinal fotoacústico versus frequência de modulação da célula.	47
8.7	Nas letras A e C, temos o background feito com nitrogênio. Na letra B, um fluxo de amônia 5 ppmV a 83 sccm foi utilizado até atingir a saturação do sinal. E na letra D, uma amostra considerável de água destilada foi posta no porta amostra utilizando um fluxo de 83 sccm de nitrogênio.	48
8.8	Nas letras A e C, são exibidos o background feito com nitrogênio antes de fluir amônia pela célula fotoacústica(B), e pelo dedo frio seguido da célula fotoacústica(D), respectivamente.	49
9.1	Espectro de absorção da amônia na faixa de número de onda entre 1046 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} . Os pontos representam os dados experimentais e a linha sólida o espectro simulado.	53
9.2	Curva de calibração demonstrando a dependência linear do sinal FA para concentrações de amônia da ordem de ppmV.	54
9.3	Curva de calibração demonstrando a dependência linear do sinal FA para concentrações de amônia da ordem de ppbV. O sinal de background também é indicado.	55
10.1	Arranjo experimental utilizado nas amostras de concentrado zeolítico e quartzo.	58
10.2	Ensaio sobre a emissão de amônia de concentrado zeolítico em diferentes massas.	59
10.3	Espectro teórico de absorção da amônia numa concentração de 100 ppmV entre 1046 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} . O espectro foi obtido através do banco de dados HITRAN [47]	60
10.4	Espectro de absorção da amônia liberada pela concentrado zeolítico nas diferentes temperaturas.	61

10.5	Monitoramento no tempo da emissão de amônia da concentrado zeolítico e da quartzo nas diferentes temperaturas. Ambos os procedimentos foram realizados em três repetições.	62
10.6	Determinação do sinal fotoacústico para a solução de sulfato de amônio. Foi utilizada uma amostra de 10 mL de solução colocada dentro do porta amostras. A seta no gráfico indica o momento em que foi colocada a solução no porta amostras.	63
A.1	Sinal fotoacústico na Modução Convemcional padrão e utilizando o Bias-T. Na parte A, temos amônia 100 ppmV. Na parte B, o background para ambas as metodologias.	69
A.2	Montagem experimental para a WM-IM.	71
A.3	Sinal fotoacústico em função da variação do comprimento de onda do laser para a amônia em 100 ppmV em ar sintético utilizando a modulação em comprimento de onda. Em A, temos a parte X do sinal e em B, a parte Y do sinal.	72
A.4	Componente X do sinal fotoacústico para um tempo de descando de 600 kHz, variando a amplitude da senóide de 0,5 V a 0,68 V.	73

Lista de Tabelas

9.1	Valores de fluxo utilizados na diluição de amônia 5 ppmV em nitrogênio.	52
10.1	Taxa de emissão média de amônia do concentrado zeolítico para as diferentes temperaturas.	63

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivos	18
3	Espectroscopia Fotoacústica	19
4	Laser de Cascata Quântica	27
4.1	Introdução	27
4.2	Princípios básicos	28
4.3	Configurações de região ativa do laser	28
5	Emissão antropogênica da amônia no ambiente	33
6	Zeólita Natural e sua aplicação na agricultura	35
7	Modulação do LASER em Amplitude	38
8	Montagem Experimental	41
8.1	LASER de Cascata Quântica	42
8.1.1	Modo de funcionamento	42
8.1.2	Calibração da Potência	43
8.1.3	Calibração dos comprimentos de onda	44
8.2	Célula Fotoacústica Diferencial	46
9	Curva de calibração e limite de detecção	51
10	Análise e monitoramento do concentrado zeolítico	57
11	Conclusão	65

12 Perspectivas	67
A Outros métodos de modulação do laser	68
A.1 Modulação por corrente de baixa frequência	68
A.2 Modulação por comprimento de onda e Intensidade	70
B Trabalhos publicados	74
B.1 Artigos Científicos em Periódicos	74
B.2 Resumos em Anais de Congresso	74

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de tecnologias visando monitorar a emissão de gases ao nível de traços tem tido grande destaque no cenário científico . A Espectroscopia Fotoacústica (EFA) está incluída nesta gama de desenvolvimentos e vem sendo largamente utilizada na detecção de traços de gases [53]. Análises ao nível de partes por trilhão, com alta seletividade são algumas das vantagens que se encontra nesta técnica. A sua grande aplicabilidade para análises em tempo real vem fazendo da EFA uma ótima opção para o monitoramento de emissões antropogênicas e naturais [83][28][14].

A Espectroscopia fotoacústica é uma técnica oriunda de uma grande família de técnicas fototérmicas baseadas na absorção de luz e conseqüente geração de calor, ou seja, fenômeno fototérmico. As técnicas fototérmicas têm grande aplicabilidade em diversas linhas de pesquisa entre elas a análise de propriedades térmicas de materiais sólidos e líquidos, além da caracterização e detecção de traços de gases.

A detecção de traços de gases pela EFA é antiga, datando da década de 1930 os primeiros arranjos experimentais [78]. Devido a limitações técnicas, a EFA não se apresentou muito viável à época. A partir do desenvolvimento de aparatos eletrônicos mais refinados, e da produção de fontes de radiação do tipo laser, a EFA tornou-se uma técnica viável.

Inicialmente, foram utilizados variados tipos de laser em EFA, em geral, na região do infravermelho. Por muitos anos, os laser de CO_2 , CO e seus isótopos foram utilizados como fonte de excitação, obtendo-se níveis de alta sensibilidade, chegando a detecção de poucas partes por trilhão [83]. Porém para montagens de tamanho compacto, de fácil operação, estabilidade e altíssima resolução espectral, estas fontes deixaram de ser tão interessantes.

Atualmente, nos mais recentes avanços, a EFA tem recebido melhorias tanto nas fontes laser quanto nos detectores [20, 26]. As melhorias que surgiram para os laser semicondutores possibilitaram a produção de laser mais compactos que emitem na faixa do infravermelho, com maior resolução espectral, ou seja, mais apropriados a detecção de traços de gases. Em especial, um horizonte de possibilidades abriu-se após o desenvolvimento dos laser monomodo chamados laser de Cascata Quântica [31]. Neste tipo de laser, diferentemente do laser diodo convencional, não se utiliza da combinação de um elétron e um buraco de onde é liberado um fóton de energia igual ao "gap" entre a banda de condução e a banda de valência dos semicondutores. Elétrons atravessam uma região constituída por uma sequência de poços quânticos seguidos por barreiras, de forma que a cada permanência em um poço e ultrapassagem de barreira os elétrons liberam fótons, estando a energia destes fótons relacionada as dimensões do poços quânticos e das barreiras. Esta característica permite definir a faixa dentro do infravermelho de comprimentos de onda de emissão do laser de acordo com a impressão digital da molécula.

No diodo laser de cascata quântica, um campo elétrico externo leva os elétrons a movimentarem-se longitudinalmente através de uma região ativa. Esta região ativa é composta por uma série de poços quânticos formados de heterojunções[86], separados adjacientemente por barreiras, as quais os elétrons tunelam. Estes poços estão constituídos em uma cascata de níveis de energia, de forma que os elétrons ao ingressarem nos poços passam a ocupar um estado de energia dentro do poço quântico, e em seguida, ao decair a níveis inferiores emitem fótons, tunelando em seguida sobre a parede dos poços num processo permanente de ingresso em poço e tunelamento de barreira por sucessivas regiões ativas [50]. Cada região ativa é separada da outra por uma região chamada região de injeção. Nesta região de injeção, grupos de elétrons são formado e levados a ingressar na região ativa adiante. Este processo não envolve a interação de elétrons com lacunas. Uma das grandes vantagens deste mecanismo é a sua grande versatilidade em produzir diferentes regiões de comprimento de onda, utilizando apenas dois tipos de semicondutores, tal que, variando sua espessura, pode-se alterar as dimensões dos poços e barreiras quânticas formadas no interior do diodo. Já existem laser de cascata quântica que emitem desde de infravermelho próximo até o longínquo [31, 30, 32, 40, 21, 34, 39].

A espécie química avaliada neste trabalho, a amônia NH_3 , representa uma das

principais substâncias do ciclo do nitrogênio. À temperatura e pressão ambiente apresenta-se na fase gasosa. Podemos enumerar diversas fontes naturais de emissão de amônia, entre elas, a depuração de esgoto, putrefação de matéria orgânica, fertilizantes, indústria química, microorganismos etc. Devido a esse grande número de fontes de emissão de amônia, o seu monitoramento e controle, a nível de traços, mostra-se extremamente importante.

A molécula da amônia possui grande momento de dipolo, o que, entre outros fatores, lhe confere uma forte tendência à adsorção em superfícies. Esta propriedade dificulta a sua detecção. Assim o desenvolvimento de um aparato que possa detectar amônia de forma eficiente a nível de traços mostra-se muito interessante para o estudo de diversos mecanismos relacionados ao ciclo do nitrogênio.

A assimilação de nitrogênio pelos vegetais é muito prejudicada pela volatilização da amônia dissociada dos fertilizantes nitrogenados. Este fato traz à agricultura, enormes perdas econômicas, além do impacto ambiental. A amônia volatilizada polui a atmosfera, podendo ainda produzir poluentes de natureza secundária, os aerossóis. Outra consequência da ineficiência da aplicação direta dos fertilizantes solúveis, está na lixiviação de amônia, sais de amônio e de materiais fosfatados, que leva a eutrofização de lagos.

Uma alternativa para o problema da volatilização da amônia seria o emprego das zeólitas naturais brasileiras. A zeólita é conhecida como peneira molecular, por possuir a capacidade de reter em canais internos à sua estrutura, certas moléculas. Este poder de retenção, pode aumentar a vida útil de fertilizantes nitrogenados, via liberação lenta do nutriente, o que reduziria em boa parte o impacto ambiental bem como os custos da aplicação de fertilizantes na agricultura.

Neste trabalho, inicialmente foi montado e otimizado um sistema de detecção de traços de amônia baseando-se num laser de cascata quântica e uma célula fotoacústica diferencial. Ou seja, uma configuração final com o melhor alinhamento e o melhor modo de funcionamento do LCQ foi obtido. Para fins práticos, o limite de detecção da montagem experimental foi determinado em 66 ppb. Numa segunda etapa, analisou-se a emissão de amônia de concentrados minerais, oriundas da Bacia do Parnaíba, Maranhão, Brasil, misturadas e agitadas em solução de água destilada e sulfato de amônio. Os ensaios foram feitos para diferentes temperaturas da amostra e em comparação com amostras de quartzo natural de altíssima pureza.

Capítulo 2

Objetivos

Existe uma grande demanda pelo desenvolvimento de aparatos capazes de determinar concentrações de gases a exemplo da amônia, ozônio e etileno, à níveis de partes por bilhão. A utilização de novas fontes laser do estado sólido tem-se mostrado extremamente vantajosa no que se refere à característica de seletividade, portabilidade e sincronicidade. De forma geral, este trabalho pretende traçar caminhos ao aprimoramento da detecção de traços de amônia, buscando o melhoramento das condições de montagem.

O laser utilizado neste trabalho possui linhas com largura variando de 0,09 a 0,15 cm^{-1} , e faixa espectral variando de 1045 cm^{-1} a 1052 cm^{-1} , podendo assim ser aplicada na detecção da espécie química amônia. Entre os vários tipos de célula fotoacústica para detecção de gases, foi empregada a célula fotoacústica diferencial, que possui maior razão sinal-ruído quando comparada às células convencionais [12, 59].

Com a aplicação do laser de Cascata Quântica e a célula fotoacústica foi aferido o limite inferior de detecção quantitativa para a amônia. Realizou-se o monitoramento da taxa de emissão de amônia de amostras de concentrado zeolítico misturados e agitadas em soluções de sulfato de amônio. Este monitoramento foi realizado com o concentrado zeolítico em diferentes temperaturas na faixa entre 25°C e 60°C (temperatura média de solos em regiões tropicais). Tal análise trouxe resultados importantes sobre a capacidade de retenção da amônia no concentrado zeolítico.

Capítulo 3

Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é atualmente, uma das técnicas espectroscópicas que vem mais se destacando na área de detecção de traços de gases . Nos últimos anos, com o desenvolvimento dos laser de cascata quântica, abriu-se um novo horizonte ao desenvolvimento desta e de outras técnicas espectroscópicas na região do infravermelho [83]. A espectroscopia fotoacústica destaca-se por diversos fatores entre eles seu baixo custo de implementos e montagem, sensibilidade e seletividade altas, e excelente portabilidade, o que pode oferecer a possibilidade de se construir equipamentos que operem no campo de trabalho [80]. Uma montagem fotoacústica básica consta de uma fonte de radiação, geralmente um laser, uma célula fotoacústica, sensores de potência e alguma forma de análise, amplificação e seleção em frequência do sinal , onde comumente tem se utilizado amplificadores síncronos *lock in*.

O fenômeno fotoacústico consiste basicamente da absorção de luz e consequente liberação localizada desta energia na forma de calor, o que leva o gás a sofrer um gradiente de pressão. Em geral, dois aspectos são considerados quanto a geração do sinal fotoacústico (Figura 3.1): i) o calor gerado no gás pela absorção de radiação; ii) segundo, a geração resultante de ondas acústicas. O primeiro aspecto consiste do processo de absorção levando as moléculas de um gás para estados ro-vibracional excitados, em seguida, por desexcitação, parte da energia é transferida para a energia translacional das molécula do gás. Considerando o caso mais simples de um gás absorvendo radiação, num sistema de dois níveis energéticos (excitado e fundamental), tendo assim uma densidade de população total N , uma densidade de população de estado fundamental $N - N_1$ e a densidade de estados excitados, N_1 , temos então que a taxa de variação da população de estados excitados no tempo é dada por:



Figura 3.1: Diagrama dos processos físicos que ocorrem no gás começando pela excitação e terminando na detecção do som por microfones. [76].

$$\frac{dN'}{dt} = (N - N')\Phi\sigma - N'(\Phi\sigma + \frac{1}{\tau}) \quad (3.1)$$

Onde a letra Φ representa o fluxo de fótons incidentes, σ a secção de choque de absorção, e τ o tempo de relaxação do estado excitado. A equação 3.1 relaciona o fluxo líquido de densidade de partes não excitadas, subtraída do fluxo líquido das partes excitadas, adicionada a fração das partes excitadas decaídas num período τ . O tempo de relaxação envolve duas formas particulares: as relaxações radiativas e não radiativas.

$$\tau^{-1} = \tau_{nr}^{-1} + \tau_r^{-1} \quad (3.2)$$

Para estados excitados na região do infravermelho, onde a excitação de estados vibracionais das moléculas do gás está envolvida, o tempo de decaimento vibracional-translacional, τ_{nr} , é da ordem de $10^{-6} - 10^{-9}s$, enquanto que o tempo de decaimento radiativo está entre $10^{-1} - 10^{-3}s$. Logo, a mínima contribuição de τ_r pode ser suprimida pelas contribuições oferecidas por τ_{nr} .

$$\tau \approx \tau_{nr} \quad (3.3)$$

O fluxo de fótons Φ é mantida pequena o suficiente para não saturar opticamente a transição, tal que a densidade de população de estados excitados sempre seja muito menor que a densidade de população de estado fundamental ($N' \ll N$). Para experimentos com concentrações muito baixas de gases trabalhamos com baixa densidade, e por conseguinte pequena absorção. Isto reduz a equação 3.1 a:

$$\frac{dN'}{dt} = N\Phi\sigma - \frac{N'}{\tau} \quad (3.4)$$

Ou seja, os termos $N\Phi\sigma$ considerados desprezíveis. Considerando a luz modulada no tempo, com frequência angular ω , e a forma cilíndrica do feixe:

$$\Phi(r, t) = \Phi_0(r) \exp[i\omega t] \quad (3.5)$$

Substituindo a equação 3.5 na equação simplificada da taxa de variação da densidade da população de estados excitados, obtem-se:

$$\frac{dN'}{dt} = N\Phi_0(r)\sigma \exp i\omega t - \frac{N'}{\tau} \quad (3.6)$$

Tendo como solução para N' :

$$N'(r, t) = \tau \frac{N\Phi_0(r)\sigma}{[1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{1}{2}}} \exp[i(\omega t - \arctan[\omega\tau])] \quad (3.7)$$

A taxa de produção de calor localizado em função da densidade populacional de estados excitados e a energia térmica média da desexcitação de estados é dada por:

$$H(r, t) = \frac{N'(r, t)E'}{\tau_{nr}} \quad (3.8)$$

Considerando N' :

$$H(r, t) = \frac{N\Phi_0(r)\sigma\tau E'}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \exp[i(\omega t - \arctan[\omega\tau])] \quad (3.9)$$

E' corresponde a energia de excitação $h\nu$, onde h é a constante de *Planck* e ν a frequência da radiação incidente. Partindo do fato que a intensidade da radiação depende exclusivamente do número de fótons presentes e de sua energia:

$$I_0 = \Phi_0(r)h\nu \quad (3.10)$$

Invertendo as posições na equação 3.10 de Φ e I_0 , obtem-se que em termos de I_0 , a amplitude de $H(r)_0$ será:

$$H_0(r) = \frac{N\sigma I_0(r)}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad (3.11)$$

Na hipótese de termos $\omega\tau \ll 1$, o termo $\sqrt{1 + (\omega\tau)^2} \rightarrow 1$ e o termo de fase $\arctan[\omega\tau]$ vai a zero, ou seja, até frequências de modulação da ordem de alguns kHz , a equação 3.11 se torna:

$$H_0(r) = N\sigma I_0(r) = \alpha I_0(r) \quad (3.12)$$

Onde α é o coeficiente de absorção. A expressão final para $H(r, t)$ torna-se:

$$H(r, t) = \alpha I_0(r) \exp[i(\omega\tau)] \quad (3.13)$$

[Taxa de produção de calor]

Numa primeira etapa, foi definido o termo fonte da produção de calor (Equação 3.13). Agora vamos tratar da relação desta fonte de produção de calor localizada com as ondas de pressão, conseqüentemente geradas. Segundo modelo proposto por Morse e Ingard, a equação da onda de pressão é dada por:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{\gamma - 1}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (3.14)$$

[Ondas de pressão]

Onde p é a pressão, H a fonte de calor, c a velocidade do som e γ a razão dos calores específicos do gás a pressão e volume constante. Esta equação representa a variação da pressão dentro de um certo volume. Ela relaciona a absorção da luz à produção de calor e geração de ondas sonoras. Considerando um ressonador cilíndrico e seguindo a simetria do feixe de luz, tem-se como solução a série de Fourier-Bessel, tendo como expressão para amplitude da pressão sob os modos normais acústicos $p_k(r)$:

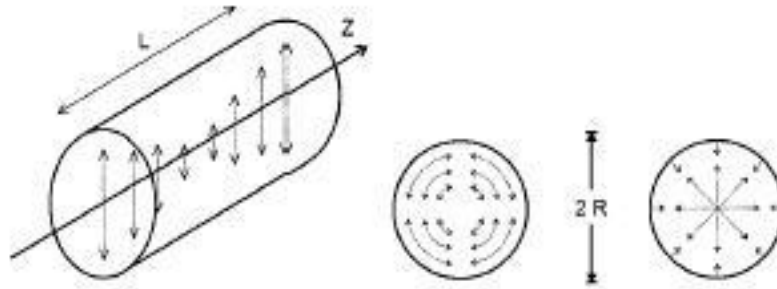


Figura 3.2: Esquema dos modos acústicos longitudinal, azimutal e radial em uma cavidade ressonante e cilíndrica. Somente oscilações na frequência de ressonância destes modos são amplificadas e trarão significativo ganho de energia. [58]

$$p(r, \omega) = \sum_k A_k(\omega) p_k(r) \quad (3.15)$$

Da Série de Fourier-Bessel, resta-nos determinar $A_k(\omega)$. Este termo pode ser obtido utilizando-se das condições de ortonormalidade das autofunções p_k [78]. Em geral, utilizamos os primeiros modos, por sua maior amplitude.

$$A_k(\omega) = -\frac{i\omega(\gamma - 1)}{(\omega_k^2 - \omega^2 - \frac{i\omega\omega_k}{Q_k})V_0} \int_V p_k H dV \quad (3.16)$$

V_0 é o volume da célula, $Q_k = \frac{\omega_k}{\Delta\omega_k}$ é o fator de qualidade do correspondente modo acústico p_k , $\Delta\omega_k$ é a largura da faixa de ressonância ω_k . A integral é tomada sobre todo volume do ressonador fotoacústico, o qual passaremos a chamar de célula fotoacústica. Na integral da equação descrevemos o acoplamento geométrico entre o feixe da radiação laser e o modo acústico característico das ondas estacionárias de pressão. Se a frequência de modulação é igual a uma destas autofrequências da cavidade, a energia de muitos ciclos de modulação é acumulada, trabalhando o sistema como um oscilador acústico forçado.

Em geral, células ressonantes possuem um volume maior que as não ressonantes. As células ressonantes possuem a vantagem de suprimir grande parte do ruído externo, desta forma, sendo mais adequadas para o uso *in situ*. Na prática, a potência do laser tem dependência radial, exibindo perfil gaussiano. Considerando fraca absorção, pode-se desprezar a dependência da pressão ao longo da direção Z,

$$p_1(r, \omega) = \frac{(\gamma - 1)N\sigma GPLQ_1 p_1(r)}{\omega_1 V_0} \quad (3.17)$$

Esta pressão é detectada por um ou mais microfones colocados na posição apropriada ao estilo de célula, $r = r_{\text{mic}}$ [80]. Agrupando alguns termos constantes em 3.17, quando $\omega = \omega_1$, podemos chegar a uma expressão para amplitude aplicada sobre o microfone, na posição $r = r_{\text{mic}}$. A constante da célula, C , é dada por:

$$C = \frac{(\gamma - 1)GLQ_1 p_1(r_{\text{mic}})R_{\text{mic}}}{\omega_1 V_0} \quad (3.18)$$

Onde R_{mic} é a sensibilidade do microfone, em milivolts por pascal. A constante da célula, C , em $\frac{V \cdot cm}{W}$, não é geralmente determinada pela equação 3.18, mas determinada com a ajuda da equação 3.19 através da execução de medidas de calibração sob condições muito bem definidas.

$$S = CPN\sigma \quad (3.19)$$

Com base nas equações 3.19 e 3.12, temos a expressão para o menor coeficiente de absorção detectável, α_{min} [78]

$$\alpha_{\text{min}} = \frac{S_{\text{min}}}{CP} \quad (3.20)$$

Onde S_{min} é o sinal limite do microfone sob a limitância do ruído. Retornando a equação 3.19, nós encontramos a concentração mínima detectável $c_{\text{mín}}$ de uma espécie com seção de choque de absorção σ , diluída em um gás inerte, numa densidade total de número de moléculas N_{Total}

$$c_{\text{mín}} = \frac{1}{N_{\text{Total}}} \frac{\alpha_{\text{min}}}{\sigma} = \frac{S_{\text{min}}}{N_{\text{Total}} CP \sigma} \quad (3.21)$$

No caso de misturas de muitos gases, podemos expandir a equação 3.19 para o sinal fotoacústico para várias moléculas:

$$S(\lambda_i) = CP_i N_{\text{Total}} \sum_{j=1}^n C_j \sigma_{ij} \quad (3.22)$$

[Sinal Fotoacústico]

Com $i = 1, \dots, m$; $j = 1, \dots, n$; e $m \geq n$. λ refere-se ao comprimento de onda utilizado, que correspondera a uma potência específica. Os termos indicados $C_j \sigma_{ij}$,

estão relacionados diretamente as diversas espécies em estudo. A expressão para concentração fica então,

$$c_j = \frac{1}{CN_{\text{Total}}} \sum_{j=1}^n (\sigma_{ij})^{-1} \left(\frac{S_i}{P_i} \right) \quad (3.23)$$

Moléculas polares apresentam níveis discretos de energia rotacional e vibracional, atribuindo a cada molécula uma impressão digital ¹. Estes níveis de energia estão na faixa do infravermelho próximo e médio. Quando aplicamos determinado grupo de comprimentos de onda, selecionado em função dos níveis de energia rotacional e vibracional, temos a garantia que somente aquela molécula absorverá a radiação.

Existem duas modalidades de célula fotoacústica: as ressonantes e as não-ressonantes. As células ressonantes quando pulsadas à frequência específica de ressonância², amplificam a onda sonora gerada, aumentando a magnitude do sinal captado pelos microfones. Normalmente estas frequências são da ordem de kHz . Já as células não-ressonantes trabalham com frequências da ordem de Hz .

Uma parte crucial de um sistema fotoacústico de detecção de traços de gases é a célula fotoacústica, na qual o sinal fotoacústico é gerado e detectado. Uma das primeiras células desenvolvidas na fotoacústica era constituída de uma pequena cavidade cilíndrica com uma janela transparente. O microfone ficava acoplado a superfície interna da célula. Estes sensores podiam ser produzidos de forma fácil, além de serem baratos. Uma vez que o sinal fotoacústico é inversamente proporcional ao volume da célula e à frequência de modulação, altos níveis de sinal fotoacústico podem ser obtidos tendo se um pequeno volume ($< 10cm^3$) e baixa frequência de modulação. Entretanto, fontes de ruído (ruído intrínscico ao microfone, ao amplificador, e ruído acústico externo) mostram uma dependência em $1/f$, reduzindo a taxa de sinal-ruído do microfone [59].

A relação sinal-ruído da célula pode ser aumentada utilizando altas frequências de modulação (na região de quiloHertz) e amplificação do sinal fotoacústico. Por esta razão, as células ressonantes operando nos modos longitudinal, azimutal e radial de ressonância foram desenvolvidas. Recentemente, uma célula diferencial, especialmente desenvolvida para suprimir ruído externo, devido ao fluxo (turbulência) e ab-

¹Finger print

²Ressonância segundo uma cavidade conhecida como cavidade de Helmholtz, também chamada frequência de Helmholtz. Geralmente trabalha-se com o primeiro modo de ressonância

sorção nas janelas ópticas foi introduzida [59, 46].

A figura 3.3 apresenta um modelo de célula fotoacústica diferencial. Ela foi desenvolvida para rápida resposta no tempo, baixo ruído acústico e elétrico e alta sensibilidade. Em seu interior existem dois tubos ressonadores acústicos (tubos cilíndricos de 5,5 cm de comprimento), precedidos por um conjunto de quatro atenuadores acústicos para redução do ruído ambiente. O gás flui através dos dois tubos produzindo praticamente o mesmo ruído em ambos. Entretanto, a luz laser irradia somente um dos tubos. Procedendo desta forma, tem-se uma forma de reduzir ruído proveniente da absorção de radiação pelas janelas.

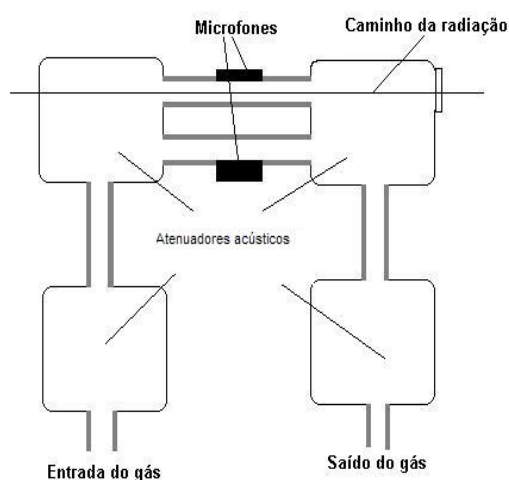


Figura 3.3: Diagrama plano da Célula fotoacústica diferencial.

Capítulo 4

Laser de Cascata Quântica

4.1 Introdução

Os Laser de Cascata Quântica (LCQ) têm sido muito empregados atualmente em diversas técnicas espectroscópicas. Devido ao seu tamanho e funcionamento à temperatura ambiente apresentado como uma excelente alternativa para montagens experimentais compactas e versáteis. O LCQ difere dos laser convencionais justamente na forma de interação particular. Por exemplo, nos diodo laser convencionais, a interação de um elétron da banda de condução com um buraco da banda de valência produz a emissão de um fóton. Assim a energia deste fóton depende do "gap" de energia entre essas bandas que, por sua vez, está limitado ao tipo de material semicondutor utilizado no laser. Já no laser de cascata quântica, também chamado de diodo laser unipolar, não há a interação de um elétron com um buraco.

Outro aspecto importante é que a energia do fóton emitido é resultado da largura da barreira dos poços, ou seja da espessura das camadas depositadas. Logo, utilizando apenas dois tipos de semicondutores, é possível construir-se laser com diferentes comprimentos de onda de emissão, não estando assim mais limitado ao *gap* óptico dos semicondutores. Atualmente existem diodos laser de cascata quântica cobrindo uma faixa no infravermelho desde 2 a 22 μm , permitindo assim ao experimentador escolher um faixa livre da influência da água, ou seja, faixas assim denominadas de janelas atmosférica.

4.2 Princípios básicos

Existem muitas limitações associadas aos diodos laser convencionais produzidos a partir de junções p-, as quais podem ser atribuídas ao fato de ser utilizado o mesmo material para ambas regiões p e n. Em geral, uma minoria dos portadores injetados são livres para difundir, limitando a distribuição espacial da região de recombinação, levando assim a redução de seu ganho. Existem poucas vias de guia e confinamento de onda eletromagnética, visando à amplificação. Ambos problemas podem ser amenizados utilizando-se de multicamadas de semicondutores para formar a parte ativa do laser [86], ou seja, a configuração do LCQ.

A figura 4.1 mostra um modelo para a estrutura de banda do LCQ, sob condição de uma diferença de potencial aplicada entre os contatos externos do diodo LCQ. O diodo laser apresenta várias regiões do tipo ativa e injetora. A região ativa é composta por uma série de poços quânticos de largura diferente localizados adjacientemente. As diversas regiões ativas são separadas por uma região não ativa, chamada região injetora. Como resultado da diferença de potencial aplicada, elétrons são forçados a tunelar da região injetora para a região ativa, ingressando num primeiro poço quântico, constituindo nele um nível de energia definido (nível 3) 4.1. Em seguida, os elétrons decaem do nível 3 para um nível inferior (nível 2), emitindo fótons. Do nível 2, os elétrons seguem para o nível 1 na forma de fônons por via de transferência de momento, de onde os elétrons tunela a barreira que separa este poço do próximo ou próxima região ativa, caso esteja no final da região ativa. O tempo de decaimento do nível superior 3 ao nível 2 é muito superior ao tempo de transferência dos fônons dos níveis 2 e 1 [21][40], tal que torna-se possível a inversão de população entre os estados 3 e 2. Ao final da região ativa, estes elétrons levados pelo campo elétrico, entram na próxima região ativa, suprindo o nível 3 da nova região ativa, reiniciando o ciclo na próxima região ativa. Geralmente, estes laser são constituídos de 20 a 30 estágios intercalados de região ativa e região injetora [40].

4.3 Configurações de região ativa do laser

Em 1971, Kazarinov e Suris propuseram um modelo sobre a possibilidade de amplificar-se ondas eletromagnéticas em um semicondutor com uma super rede. Neste

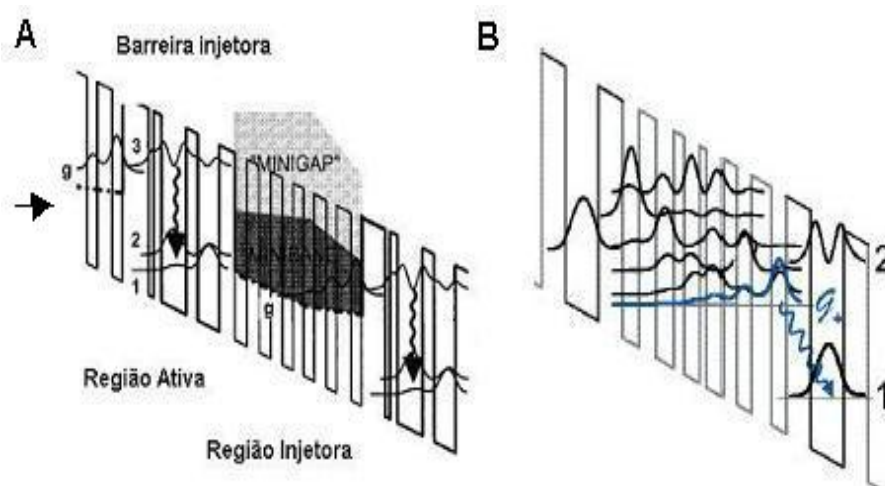


Figura 4.1: A) A linha ondulada indica a transição 3-2 da emissão do laser. As ondas na horizontal representam o módulo quadrado das funções de onda relevantes ao processo [34]. B) Porção da estrutura da banda de condução sob um campo elétrico [39].

modelo, um semiconductor é submetido a uma diferença de potencial de período muito maior que o período da rede cristalina, produzindo divisões dentro da banda de condução, também chamadas de minibandas. Um elétron movido ao longo de um campo externo periódico unidimensional está discretizado, provendo um valor de momento no plano perpendicular ao período. Os elétrons são então forçados a tunelar de um sítio ao seguinte, seguido de uma transferência de momento através das vibrações da rede ou movimento transversal devido a espalhamento, existindo desta forma uma corrente elétrica. Este modelo permaneceu inviável até o início da década de noventa, quando o desenvolvimento na técnica de crescimento de camadas por epitaxia de feixe molecular (MBE) permitiu a construção de camadas de material da ordem de nanômetros, necessárias à construção do modelo proposto.

Desde sua criação, muitas configurações de região ativa tem sido trabalhadas no laser de cascata quântica, e podem ser caracterizadas pelo seus números de poços quânticos na região ativa, extensão espacial e número de funções de onda na região ativa [40]. O caminho descrito acima para os elétrons que "passam" linearmente através dos três estados, na realidade pode ser mais complexo envolvendo outros caminhos de espalhamento que influenciarão a corrente limite de operação como correntes de fuga.

Para evitar espalhamentos que limitariam a operação do laser, por exemplo, na

chamada transição vertical de três poços, um poço fino é inserido entre a região injetora e uma região ativa. O poço adicional promove uma significativa redução do espalhamento de elétrons da região injetora diretamente ao estado fundamental 2 e até o 1. A vantagem desta configuração é a de evitar uma inicial queda do laser devido a supressão de tunelamento ressonante [40].

Outra estrutura proposta para reduzir perdas por espalhamento foi baseada na transição vertical e trabalha com os estados iniciais e finais centrados no mesmo poço. Isto pode proporcionar aumento na qualidade do espectro e assim redução do limite de operação, tal que o esquema de emissão de fônons ressonantes é suficiente para obter uma inversão de população, de forma que os elétrons no estado superior possam ser inibidos a escapar para o contínuo [32].

Os comprimentos de onda dos laser baseados em transições verticais são fortemente dependentes da voltagem aplicada, e como consequência, também da temperatura. Por outro lado, a coexistência das funções de onda no mesmo poço leva a um comparável grande elemento de matriz dipolo, mas respectiva redução dos tempos de espalhamento dos elétrons [33, 19].

Na configuração em super rede, a ação laser tem lugar entre minibandas, de preferência entre subbandas de poucos poços na região ativa. Laser de cascata quântica em super rede são excelentes por seu alto ganho, grande capacidade de corrente de carregamento e fraca sensibilidade à temperatura. Na figura 4.2, é apresentado um diagrama de energia de uma configuração em super rede. Super redes tem sido empregados em alguns dos melhores laser de cascata quântica desenvolvidos atualmente. Entretanto, eles podem somente ser utilizados para grandes faixas de comprimento de onda tal como as largas minibandas, que proporcionam mais espaço em energia que simples subbandas [84, 70, 25, 73].

As configurações de transição vertical em três poços e super redes tem em comum a localizabilidade das funções de onda envolvidas na geração de luz, sobre o mesmo poço quântico [19]. A minibanda é desenvolvida de forma que sob aplicação de um campo adequado, G_+ é espacialmente localizado próximo a região injetora. A energia do fóton emitido é controlado pela espessura das camadas da região injetora na vizinhança imediata da barreira de injeção e pelo campo aplicado [60, 9].

Outra configuração utilizada é aquela de transição diagonal. Nesta configuração, a transição do nível 3 para o nível 2 acontece em poços quânticos adjacentes, ou seja,

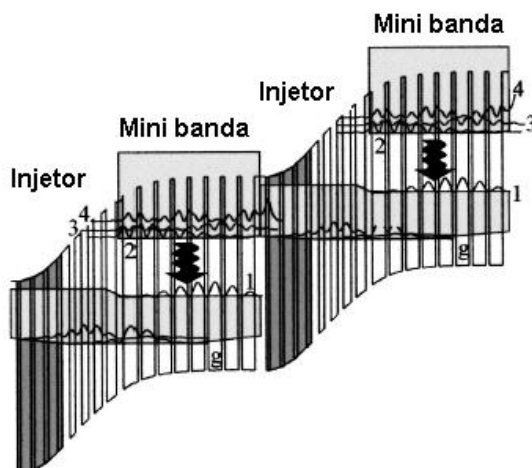


Figura 4.2: Diagrama da banda de condução de dois períodos. Minibandas de elétrons estão em cinza, e o módulo quadrado das funções de onda relevantes são os vetores. [24]

o elétron emite um fóton (no nível 3), enquanto tunela a barreira ao próximo poço. Os laser nesta configuração, apresentam desvio para o azul frente ao aumento da temperatura. Esta tendência é contrária à configuração de transição vertical a qual exibe desvio para o vermelho nas mesmas condições.

De modo geral para todas as configurações citadas, sob operação pulsada, estes laser exibem uma relativa largura de linha ($10 - 20\text{cm}^{-1}$), comportamento multimodo, como esperado para dispositivos baseados em cavidades Fabry-Perot (figura 4.3). Após a incorporação de redes de difração na estrutura do laser cascata quântica, foi demonstrado uma operacionalização com *DFB*¹ do laser, operando à temperatura ambiente [35].

Em laser *DFB*, a constante de acomplamento κ quantifica o acomplamento entre as ondas viajantes no sentido de ida e volta na cavidade [35]. O comprimento de onda λ_B é determinado pela condição de reflexão de *Bragg*, $\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda$, onde n_{eff} é o índice de refração efetivo e Λ é o período da rede de difração.

Os laser *DFB* exibem, em geral, melhor rendimento em modo único, pois a perda da degenerescência de componente foi elevada entre dois modos em cada lado da banda de parada [35]. O incremento nas configurações cascata quântica com *DFB* pôde prover maior seletividade em espectro, devido a dependência ao comprimento de onda pela rede de difração, podendo ainda prover modos de filtragem espectral e

¹Frequentemente, temos esta expressão na literatura como *Tunable Distributed Feedback*(DFB)

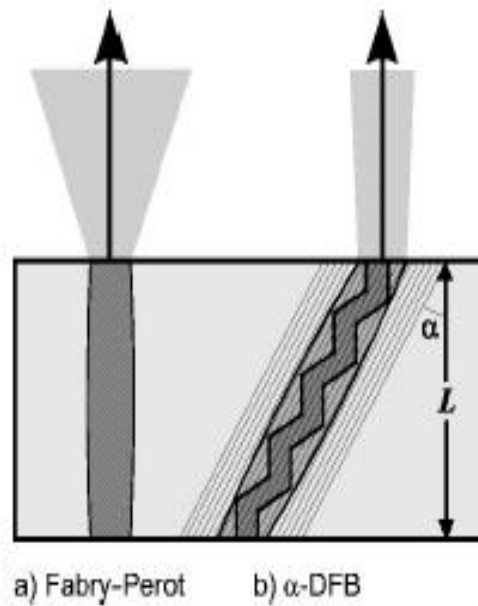


Figura 4.3: Vista superior do bombeamento óptico do a) laser Fabry-Perot, e b) laser *DFB*. [7]

espacial para a largura da área de região ativa (Ver a figura 4.3) [7].

A implementação do sistema *DFB* sob a configuração Cascata Quântica, constituiu um dos muitos implementes adicionados a esta tecnologia. Desde sua implementação, vem-se buscando a sua operacionalidade à temperatura ambiente com espectro interessante à espectroscopia. Sua dependência da potência óptica versus corrente elétrica com a temperatura de operação ainda é grande, mas recentes avanços vem sendo observados [48]. Estes laser ainda possuem a vantagem de cobrir diferentes e distantes regiões do infravermelho [52].

Capítulo 5

Emissão antropogênica da amônia no ambiente

A amônia é uma das substâncias mais abundantes pertencentes ao ciclo do nitrogênio. É um gás incolor de odor altamente irritante e muito solúvel em água. A amônia foi a primeira molécula complexa a ser identificada no espaço interestelar, tendo sido observada em nuvens de poeira galáctica na Via Láctea. Ela é muito utilizada como componente de fertilizantes, em geral nitrato de amônio, ácido nítrico manufaturado, hidrato de hidrazina, uréia, refrigerante, combustível para foguetes, etc [41].

Na hidrosfera e no solo, o nitrogênio, em várias formas, é um nutriente essencial para a manutenção da vida de vegetais e animais. Muitas espécies químicas participam do ciclo do nitrogênio, fomentando o balanço de nitrogênio na biosfera. Mas concentrações excessivas de certas espécies orgânicas podem contribuir para formação de ácidos orgânicos, levando a eutrofização de lagos e reservatórios de água parada [61, 38].

A amônia, a temperatura e pressão ambiente, é um gás que participa ativamente de diversos processos da cadeia dos compostos nitrogenados. As emissões de amônia na atmosfera originam-se principalmente da agricultura, especialmente das fazendas onde há cultura de animais, na aplicação de fertilizantes, explosivos e materiais poliméricos além dos utilizados em limpeza doméstica. A amônia pode ser encontrada naturalmente em pequenas quantidades na atmosfera, originando-se da putrefação de matéria nitrogenada animal e vegetal [49, 15, 16].

Os problemas de emissão extensiva na agricultura têm recentemente recebido

atenção de entidades de saúde pública devido aos consequentes efeitos destas emissões no odor e na qualidade do ar. As emissões oriundas da agricultura são significativas no tocante aos seguintes poluentes: N_2O (48%), CH_4 (45%) e NH_3 (97%), contribuindo, por conseguinte, de modo importante para os problemas ambientais da alteração climática, da acidificação e da eutrofização. [1].

A amônia é considerada um importante poluente devido ao seu papel como precursor na formação de material particulado (com efeitos nocivos à saúde) e impacto no balanço ecológico do nitrogênio [88, 90]. Os efeitos primários da deposição de amônia são a acidificação e a eutrofização. A acidificação pode causar mudanças no balanço de nutrientes e na liberação de alumínio do solo em concentrações tóxicas. A eutrofização ocorre como resultado de alta oferta de nutrientes em meios aquíferos, o que causa mudanças na estrutura de ecossistemas [2].

Como mencionado inicialmente, a amônia é a espécie básica presente na atmosfera responsável pela neutralização de ácidos poluentes tais como, o óxido de enxofre e de nitrogênio, assim atenuando os efeitos diversos da chuva ácida. Ou seja, os poluentes ácidos na atmosfera reagirão muito rapidamente com a amônia presente a altas concentrações resultando na formação de aerossóis, sais de amônio, que aumentam a opacidade da atmosfera local.

A reação de amônia com óxido de enxofre e óxido de nitrogênio induz à formação de partículas que podem ser transportadas e depositadas a quilômetros de distância da fonte. Porém em geral, a amônia é somente transportada a curtas distâncias da fonte de emissão, por causa da absorção da água e da vegetação. Sais de amônio, por outro lado, são transportados por grandes distâncias [89, 68].

Capítulo 6

Zeólita Natural e sua aplicação na agricultura

As zeólitas constituem um grupo de minerais cuja organização básica é um arcabouço hidratado de tectossilicatos contendo cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente o sódio, potássio e cálcio. Esses cátions, em geral disponíveis para troca com outros cátions, alojam-se numa estrutura cristalina aberta, onde cavidades e poros de diversas formas e dimensões compõem um sistema de canais formados por diferentes combinações de anéis interligados de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 [69].

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade, um grande volume de espaços vazios quando desidratada, alta estabilidade da estrutura cristalina, canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados, propriedades catalíticas e de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ [36]. A alta eficiência de adsorção as zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica [62] [3] [56].

Atualmente, o papel da agricultura no despejo antropogênico de gases na atmosfera é bem evidenciado. A emissão de gases oriundos de lavouras e criatórios de

animais tem sido alvo intenso de estudo [16, 1, 81, 42, 29, 64]. Algumas alternativas vem sendo estudadas em todo mundo acerca dessa emissão. A União Européia já vem aplicando planos visando a redução da emissão de amônia na agricultura. Na Europa, a emissão de amônia concentra-se em criatórios de animais em cativeiro, também estando muito presente na aplicação extensiva de fertilizantes [2, 1].

No Brasil, ainda não existem medidas efetivas de redução de amônia na agricultura. Alguns estudos evidenciam para um número considerável de emissão de amônia oriunda da aplicação de fertilizantes em monoculturas como a cana-de-açúcar [85]. Paralelo ao problema da poluição, a questão econômica aparece junto a grande aplicação de fertilizantes fosfatonitrogenados. Boa parte desta aplicação perde-se volatilizada ou é lixiviada. A aplicação destes fertilizantes é acompanhada de uma grande ineficiência, levando a aplicação de quantidades exageradas de fertilizantes no solo.

O uso de condicionadores do solo representa uma alternativa para aumentar a capacidade de retenção de água e nutrientes dos solos. O conceito de condicionadores envolve a aplicação de materiais aos solos para modificar favoravelmente propriedades físicas adversas, como baixa capacidade de retenção de água e excessiva permeabilidade. A natureza deste material é muito variável e engloba desde material natural orgânico e inorgânico, até produtos sintéticos industrializados [82].

Dentre os condicionadores naturais, as zeólitas podem ser utilizadas para aumentar a capacidade de retenção de água em solos sujeitos à déficit hídrico. As três propriedades principais destes minerais, que são a alta capacidade de troca de cátions, alta capacidade de retenção de água livre nos canais, e a alta habilidade na captura de íons, conferem-lhes grande interesse para uso na agricultura [10].

O aspecto ambiental relacionado a aplicação de zeólitas ainda engloba remoção de nitratos contidos em urinas de animais, remoção de metais pesados em efluentes oriundos da mineração e de metalurgia, tratamento de esgoto, abrandamento de águas industriais e domésticas e purificação de gases e efluentes industriais [56].

As propriedades principais destes minerais conferem-lhes grande interesse para uso na agricultura. A zeólita tem sido utilizada também no cultivo zeopônico de plantas em substrato artificial composto por minerais zeolíticos misturados a rochas fosfáticas, o qual funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas [18].

Nesta temática, a zeólita natural, presente em depósitos na Bacia do Parnaíba,

Maranhão, mostra-se muito interessante para esta aplicação. A zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes através do aumento da disponibilidade de fósforo da rocha fosfática, no melhor aproveitamento do N(NH_4^+ e NO_3^+) e redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (especialmente K^+) [11].

Capítulo 7

Modulação do LASER em Amplitude

O LASER utilizado neste trabalho opera no modo pulsado, com duração de pulso podendo ser escolhida entre 20 e 50 ns. Devido a corrente, a duração do pulso será diretamente responsável pela temperatura média final de funcionamento do LASER. Assim a mudança na largura do pulso implica em diferentes regimes de aquecimento periódico. Na prática, constata-se que em função do regime de aquecimento periódico, ocorre uma distorção espectral da radiação emitida pelo LASER.

A figura 7.1 mostra o espectro fotoacústico da amônia para a faixa espectral de 1045,5 a 1050,44 cm^{-1} para três diferentes durações de pulso: 20, 40 e 50 ns. Para a faixa espectral considerada, uma estrutura de dois picos de absorção é esperada [47]. Essa estrutura é observada para pulsos com duração de 20 ns, porém para 40 e 50 ns, um total de quatro picos são observados. Obviamente como o espectro da amônia é independente da duração do pulso, conclui-se da decovolução dos espectros mostrados na figura 7.1, para pulsos de 40 e 50 ns, com a estrutura real de dois picos para a amônia, que o LASER está emitindo simultaneamente duas linhas que se diferem em número por aproximadamente $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Na prática, a utilização da menor largura de pulso garante maior fidelidade ao espectro esperado da molécula, além de menor largura de picos. Entretanto, ao trabalhar-se com larguras de pulso menores, temos imediatamente uma potência menor. Modificando a frequência de repouso do diodo¹, podemos balancear o ciclo de performance, ou seja, razão entre o tempo que a corrente passa através do diodo LASER pelo tempo que nenhuma corrente passa por cada ciclo. Em geral, o ciclo de perfor-

¹período de tempo que não temos corrente no diodo

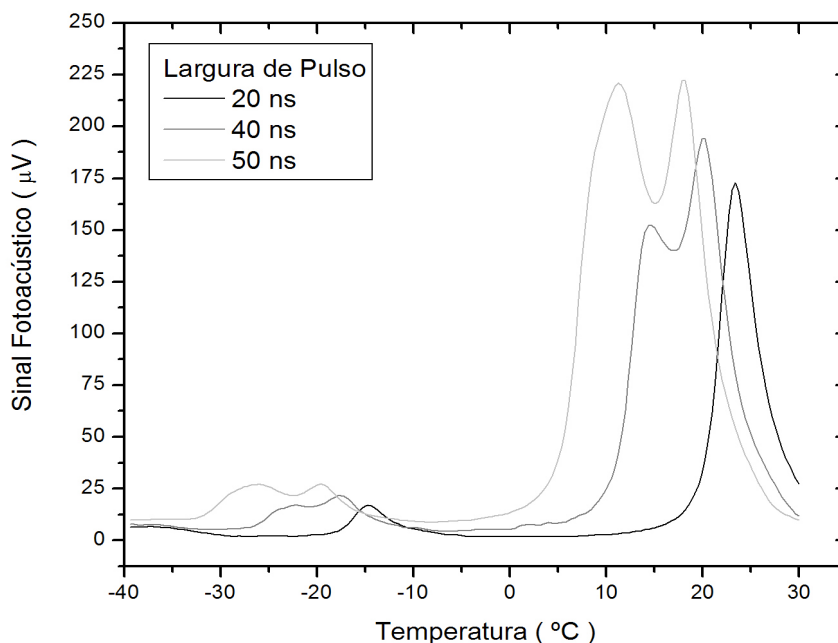


Figura 7.1: Determinação do sinal fotoacústico para uma amostra de amônia diluída em 100 ppmV em nitrogênio em diferentes larguras de pulso, e tempo de descanso fixo em $2,5 \mu s$.

mance² define a razão entre o tempo de efetivo trabalho e o tempo de ociosidade, ou seja, um ciclo de performance maior implica em um regime de trabalho mais intenso, do contrário, um regime de trabalho mais leve. O ciclo de performance é definido como:

$$DC = 100 \times \frac{\text{Largura do Pulso}}{\text{Tempo de descanso do diodo}}$$

A variação do tempo de descanso em função da largura de pulso fixo, pode prover ao diodo diferentes taxas de ciclo de performance. Para o LASER utilizado, a largura de pulso de 20 ns provem a melhor clareza espectral. O gerador de pulso utilizado pode operar tempos de descanso desde $2,5 \mu m$ a $1 \mu m$. Estes valores nos levam a ciclo de performance de 0,8 % a 2 %, respectivamente. Fixando a largura de pulso e reduzindo o tempo de descanso do diodo pode-se aumentar a potência sem perder a estrutura espectral (Figura 7.2) e potência elevada. A potência está relacionada diretamente ao sinal fotoacústico, o que corresponde uma maior precisão do equipamento.

Na figura 7.2, podemos observar um tendência de inclinação do espectro para

²Duty cycle

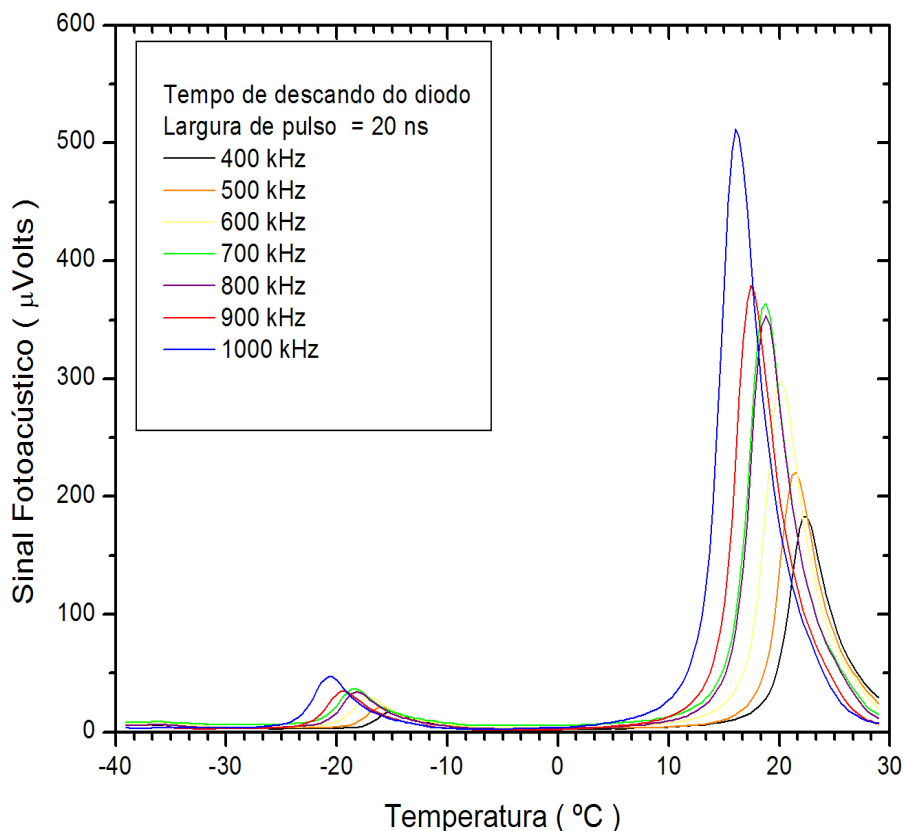


Figura 7.2: Variação do tempo de descando do diodo de 400 kHz a 1 MHz, com largura de pulso fixa em 20 ns. O aumento do valor do ciclo de performance acompanha o aumento do valor do tempo de descanso.

a esquerda ao passo que o ciclo de performance foi aumentado. Pode-se observar também a formação de um ombro à direita dos centros das linhas. Acredita-se que este fenômeno esteja relacionado a efeitos de aquecimento e mudança no regime de oferta de elétrons no diodo [31].

Observando a figura 7.2, também vemos que há um aumento significativo do sinal fotoacústico, à medida que reduzimos o tempo de descanso. Isto mostra que reduzindo ao limite extremo o tempo de descanso do diodo, e ao mesmo tempo mantendo fixa a largura do pulso, podemos operar o diodo em sua máxima otimização em rendimento.

Capítulo 8

Montagem Experimental

Para detecção da amônia um espectrômetro fotoacústico foi montado no laboratório. A figura 8.1 mostra a montagem experimental, onde um diodo LASER de cascata quântica teve seu feixe alinhado dentro da cavidade da célula fotoacústica através de uma lente de germânio (foco = 30,7 mm e diâmetro \approx 10,35 mm) cobertas por uma camada de material anti-refletor. No lado da célula oposto ao LASER, foi colocado um medidor de potência (elemento piroelétrico). Durante o funcionamento, o LASER foi modulado em amplitude a uma frequência de 3,7 kHz (ressonância da célula) através de um sinal TTL¹ fornecido pelo amplificador síncrono *lock in*. O sinal fotoacústico gerado pelos microfones dentro da célula fotoacústica foi monitorado e amplificado pelo amplificador síncrono *lock in Amplifier*(SR850, Stanford Research Systems), utilizando constante de tempo de 300 ms.

Para a alimentação e operação do diodo LASER, foi utilizada uma fonte de corrente contínua (Tektronis, modelo PS280 DC Power supply). O LASER funciona em modo pulsado utilizando um gerador de pulso. O gerador de Pulso é o aparato responsável pela operação e sincronização do diodo LASER. Ele foi ligado também em série com a fonte CC. Através do gerador de pulso podemos definir o pulso de corrente e o tempo de descanso do diodo. O gerador de pulso utilizado, fabricado pela Alpes LASERs [4] pode trabalhar com pulsos de duração de 20 a 50 ns, e tempos de descanso de duração 2,5 μ s a 1 μ s.

A temperatura do diodo LASER é controlada por um elemento Peltier que está em contato direto com o diodo. Um banho térmico (MQBMP - 01, Microquímica equipamentos LTda), conduz um fluxo de água que entra em contato com uma superfície

¹Transistor-transistor logic

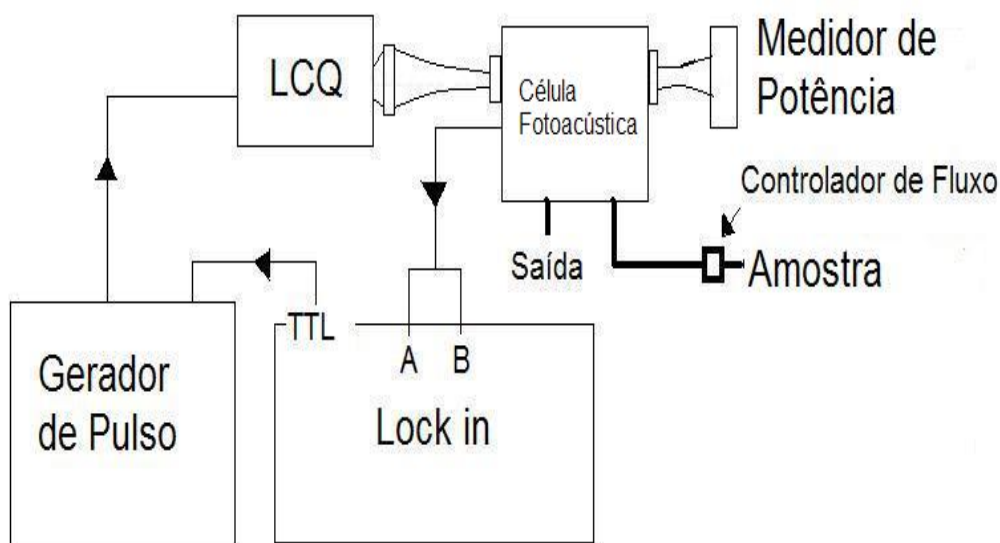


Figura 8.1: Arranjo experimental utilizando o LASER cascata quântica.

metálica que está em contato com a outra face do peltier, permitindo a ele resfriar e aquecer, respectivamente o diodo, de temperaturas entre -40°C a 35°C . Esta variação de temperatura permite ao diodo emitir luz entre 1052 cm^{-1} e 1046 cm^{-1} .

Durante a medida, a amostra gasosa foi mantida a um fluxo constante através da célula fotoacústica. Para esse fim, fluxômetros eletrônicos (Brooks Instruments) foram empregados. Um total de 4 fluxômetros foram utilizados tendo cada um o fluxo máximo controlável de 83 sccm^2 e precisão de $0,08\text{ sccm}$.

8.1 LASER de Cascata Quântica

8.1.1 Modo de funcionamento

Os primeiros passos na utilização do LASER seguiram-se em determinar as condições de funcionamento do LASER. A dependência da potência em função da corrente no diodo LASER é uma informação importante para definir o regime de trabalho do diodo. Para isso, promoveu-se uma variação de tensão elétrica sobre o diodo observando a corrente, juntamente com a informação sobre a potência emitida. Para determinar a potência de emissão do LASER, utilizou-se um elemento piroelétrico. Este elemento piroelétrico foi calibrado junto a um medidor de potência comercial (OPHIR

²Standart cubic centimeter per minute. 1 sccm - 1 mL/min

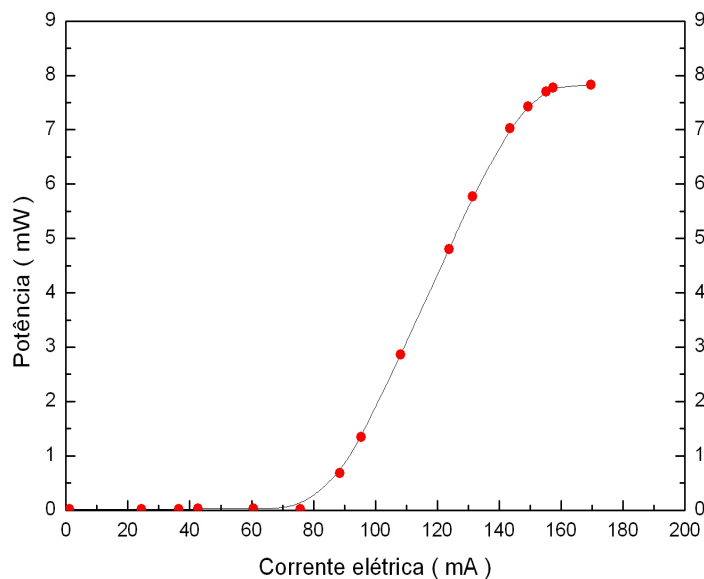


Figura 8.2: Dependência do sinal do elemento piroelétrico em função da corrente aplicada ao diodo LASER.

Optronics, 30A-SH) utilizando um LASER de CO_2 (LASER LTG, modelo 150626G). Após atingirmos a corrente limite para a emissão do LASER, é importante definirmos uma tensão de trabalho para o diodo que concilie segurança do equipamento e ao mesmo tempo a otimização de uma maior potência de emissão. A resposta linear do elemento piroelétrico nos garantiu grande confiabilidade no seu sinal em tensão quando exposto a radiação do LASER diodo.

8.1.2 Calibração da Potência

A figura 8.2 mostra a dependência da corrente e da potência do laser em função da tensão aplicada. O modo de funcionamento do laser para essas medidas foi o de amplitude pulsada com duração de pulso de 50 ns e taxa de repetição de 400 KHz (ciclo de performance 2,0 %). Como típico para dispositivos eletrônicos do tipo diodo, uma dependência não linear em função da tensão é observada (figura 8.3). Para a determinação do comportamento característico da potência do laser com a tensão aplicada, inicialmente a potência do laser foi indiretamente determinada através de um sensor piroelétrico. A figura 8.2 mostra que para tensões inferiores à 20 V (≈ 80 mA) praticamente nenhuma emissão emana do laser. Ou seja, a tensão de "limiar" para

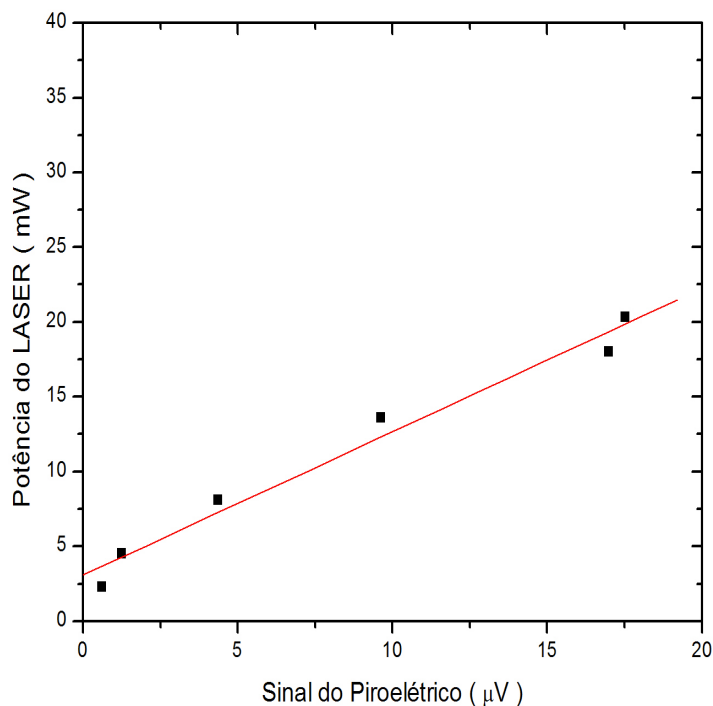


Figura 8.3: Resposta do elemento piroelétrico a luz de um LASER de CO_2 .

emissão ocorre para valores superiores a 20 V. Aumentando a tensão, observou-se um aumento quase que linear do sinal gerado no piroelétrico até atingir-se um máximo onde ocorre a saturação. Por recomendação do fabricante (AlpesLaser), o valor máximo de tensão utilizado foi aquele correspondente a 50 % do limiar de saturação, ou seja, durante as medidas uma tensão de 22 V foi utilizada

A fim de calibrar o piroelétrico, uma curva de resposta do piroelétrico a diversas potências de um LASER de CO_2 foi obtida (figura 8.3). Observa-se, para baixas potências, uma dependência linear do sinal do piroelétrico à potência. Desta forma, após o elemento piroelétrico estar calibrado, temos meios seguros de determinar a potência de saída do LASER de cascata quântica.

8.1.3 Calibração dos comprimentos de onda

O diodo LASER de cascata quântica utilizado pode ter o seu número de onda sintonizado a qualquer valor dentro de uma faixa com largura de aproximadamente $5,6 \text{ cm}^{-1}$, fixando a sua temperatura de funcionamento. Ou seja, a variação da tem-

peratura do diodo leva a dilatação ou contração de suas dimensões, influenciando suavemente as dimensões de cada poço quântico, conseqüentemente a energia relacionada a cada um influenciando os fótons emitidos. A fim de determinar a relação entre a temperatura e o número de onda, uma amostra pura de dióxido de carbono (99,9 % de CO_2 - White Martins, *Praxis air Inc.*) foi introduzida, a um fluxo constante de 83 sccm, na célula fotoacústica.

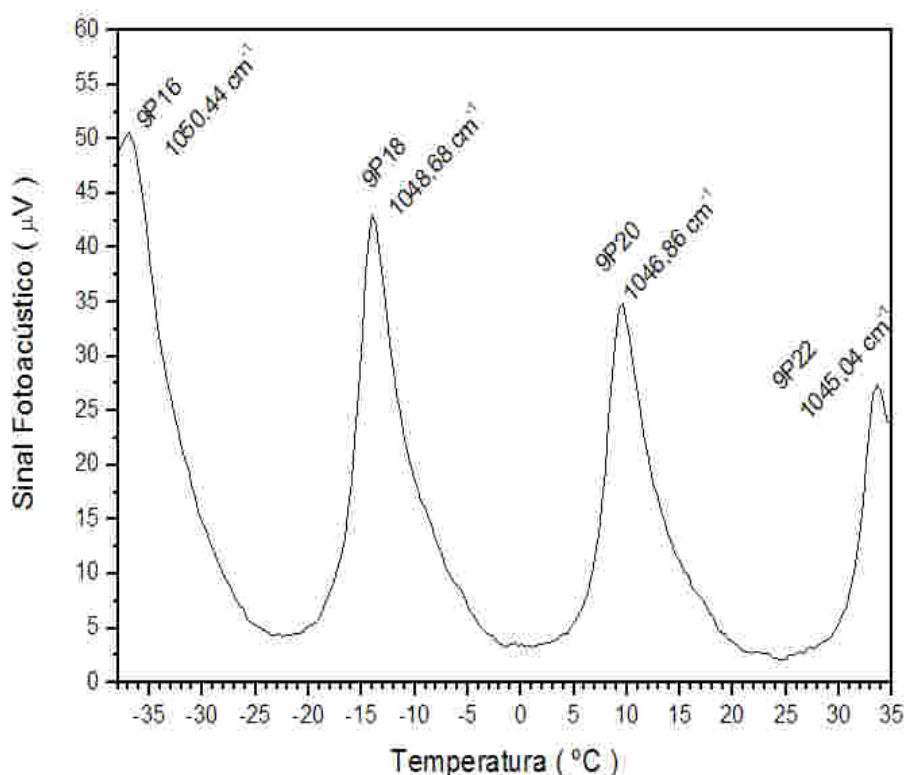


Figura 8.4: Sinal fotoacústico de amostra de CO_2 99,9% a um fluxo de 83 sccm. Dentro do espectro do LASER, foram localizadas quatro linhas das quais identificamos o número de onda utilizando o banco de espectro HITRAN.

Operando o LASER na condição de pulso com duração de 20 ns e taxa de repetição de 1000 KHz (ciclo de performance de 2 %) e produzindo o sinal fotoacústica pela modulação da amplitude a uma freqüência de 3,7 KHz (ressonância da célula), o espectro fotoacústico obtido para o CO_2 é mostrado na figura 8.4. Nesse espectro, com a variação da temperatura entre $-40^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$, uma estrutura espectral de 4 picos foi determinada. Sabendo por parte do fabricante que o LASER emite à temperatura ambiente em torno de 1046 cm^{-1} , os quatro picos foram identificados, como sendo as

linhas 9P16 ($-37,34^{\circ}\text{C}$), 9P18 ($-13,94^{\circ}\text{C}$), 9P20 ($9,54^{\circ}\text{C}$) e 9P22 ($33,71^{\circ}\text{C}$) do ramo 9P da transição rotovibracional $00^0_1 \leftarrow 02^0_0$ do CO_2 . Para tais transições, temos respectivamente os correspondentes números de onda: $1050,44\text{ cm}^{-1}$, $1048,68\text{ cm}^{-1}$, $1046,86\text{ cm}^{-1}$ e $1045,4\text{ cm}^{-1}$ [47].

A figura 8.5 plota os números de onda em função das temperaturas. Uma excelente relação de linearidade é obtida entre número de onda e a temperatura. Utilizando a reta ajustada a esses pontos ($\bar{\nu} = 1047,62 + T \times -0,0766$), de agora em diante nesta dissertação, os espectros fotoacústicos a serem apresentados serão plotados em função do número de onda.

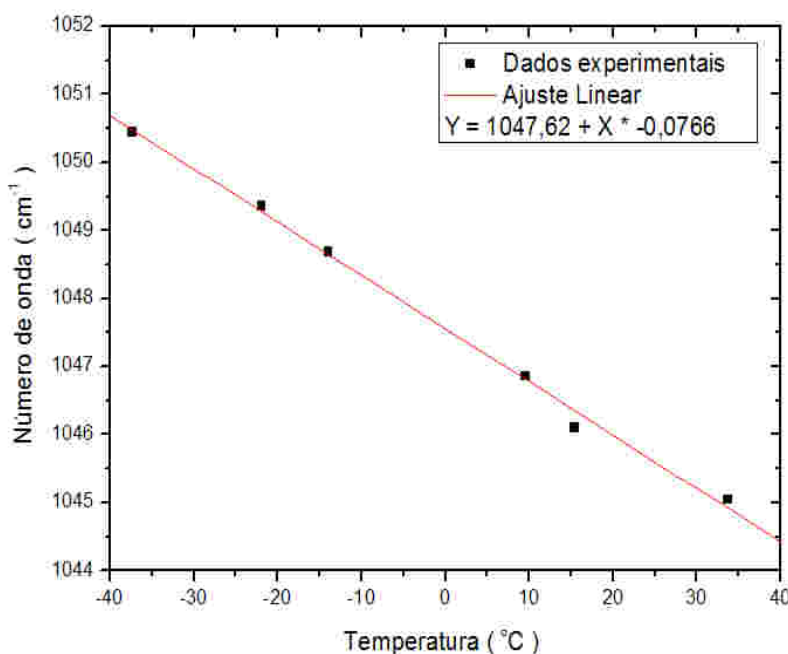


Figura 8.5: Correlação entre os números de onda e as temperaturas aplicadas ao diodo laser.

8.2 Célula Fotoacústica Diferencial

Como sensor fotoacústico foi utilizada a célula fotoacústica diferencial. Esta célula foi desenvolvida na Alemanha no grupo de pesquisas do professor Peter Hess (Instituto de Físico-Química, Universidade Ruprecht-Karlst, Heidelberg). Em particular ela pode ser utilizada até num fluxo máximo de 500 sccm. Em sua superfície interior, um recobrimento de politetrafluoroetileno (PTFE) foi depositado para proporcionar pro-

teção a adsorção de moléculas polares como a amônia.

A frequência de ressonância da célula fotoacústica foi determinada experimentalmente. Em geral, uma célula fotoacústica apresenta diversos modos de ressonância, porém é adotado o modo de maior amplitude visando a maior amplificação do sinal fotoacústico.

Para determinar a frequência de ressonância, foi realizado um experimento utilizando amônia na concentração de 5 ppmV em ar sintético e fixando a temperatura do LASER para a emissão do comprimento de onda de maior absorção possível da amônia para este LASER ($1046,5 \text{ cm}^{-1}$). A amônia foi utilizada num fluxo de 83 sccm. Após certificado que a célula estava saturada, foi-se modificando a frequência de modulação do LASER através do sinal TTL enviado do amplificador síncrono para o gerador de pulso. Na figura 8.6, apresentamos a curva de ressonância determinada para a célula fotoacústica.

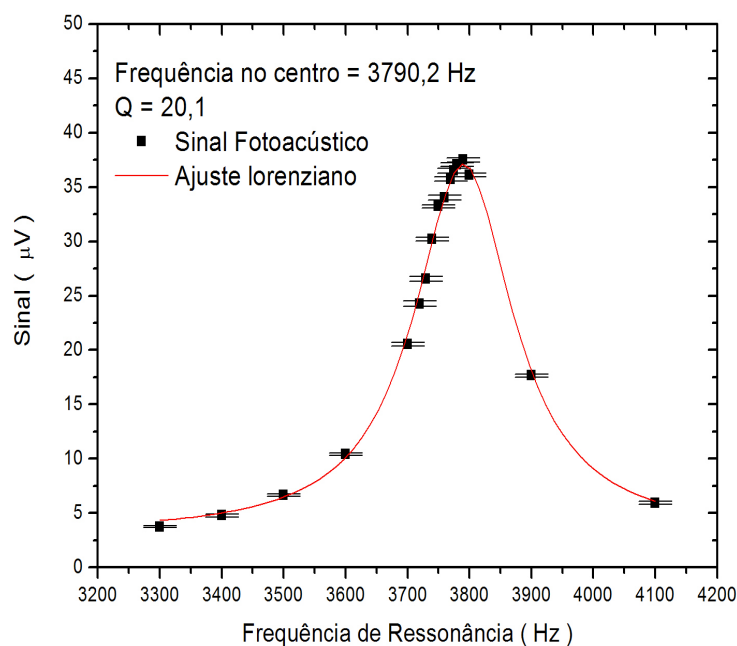


Figura 8.6: Curva de ressonância da célula fotoacústica. Sinal fotoacústico versus frequência de modulação da célula.

A linha sólida mostra o bom ajuste de uma curva do tipo lorentziano aos dados experimentais. A frequência de ressonância foi determinada em 3790,2 Hz, para um fator de qualidade $Q = 20,1$. Podemos encontrar na literatura outras células fotoacústicas

com fator de qualidade maior, porém com pico de ressonância estreito. Optando-se pelo caminho de um pico estreito, corre-se o risco de se perder facilmente a frequência de ressonância da célula por diversos fatores, entre eles, mudança brusca de temperatura, problemas com sintonia, etc. Para a célula utilizada, optou-se pelo caminho de um menor fator de qualidade, em consonância com um pico de ressonância mais largo.

Os ensaios consistiram em realizar medidas consecutivas do sinal fotoacústico para o fundo quando um fluxo de 83 sccm de nitrogênio (99,98 % WhiteMartins) é mantido através da célula fotoacústica, do sinal fotoacústico para o fluxo de uma mistura com 5 ppmV de amônia em nitrogênio, novamente o fundo com nitrogênio e, por último, do sinal fotoacústico quando o fluxo de nitrogênio é feito passar por um reservatório de água destilada, à temperatura ambiente, promovendo assim um fluxo umido de nitrogênio através da célula fotoacústica.

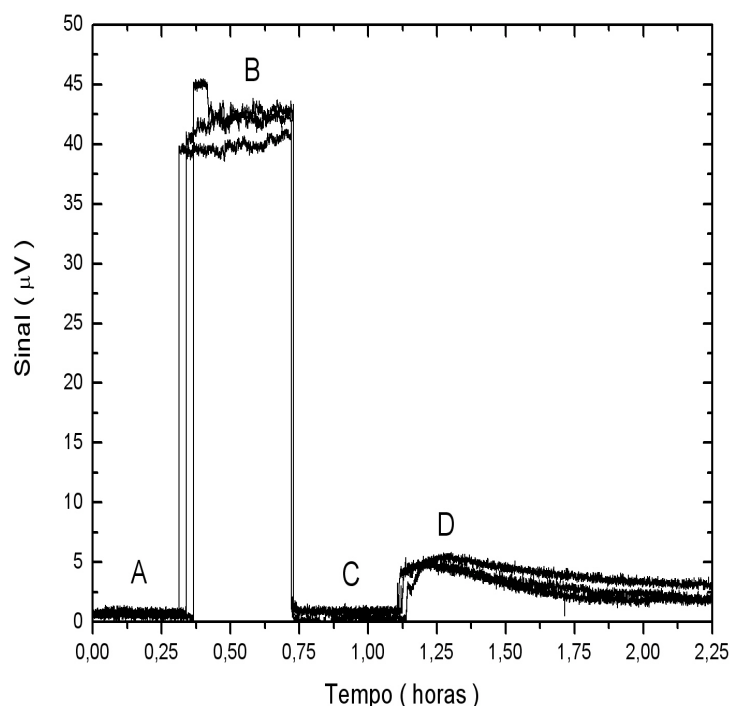


Figura 8.7: Nas letras A e C, temos o background feito com nitrogênio. Na letra B, um fluxo de amônia 5 ppmV a 83 sccm foi utilizado até atingir a saturação do sinal. E na letra D, uma amostra considerável de água destilada foi posta no porta amostra utilizando um fluxo de 83 sccm de nitrogênio.

A figura 8.7 mostra para três ensaios o sinal fotoacústico, onde o trecho A corre-

sponde ao fundo com nitrogênio, o trecho B corresponde a amostra de 5 ppmV de amônia, o trecho C novamente ao fundo com nitrogênio e o trecho D ao fundo com nitrogênio úmido. Podemos observar que para os trechos A e C obtemos praticamente o mesmo sinal fotoacústico, ou seja, o mesmo sinal de fundo. Porém quando nitrogênio úmido flui através da célula fotoacústica, o sinal fotoacústico aumenta atingindo um máximo seguido por diminuição assintótica. Como o comprimento de onda utilizado está livre de absorção por parte da água, é garantido que o sinal fotoacústico medido provem da amônia que provavelmente se desprende das paredes internas da célula fotoacústica e dos tubos de gases devido a presença da água. Ou seja, aparentemente a água, por ser também polar, compete com amônia pelos sítios de adsorção sobre a paredes internas da célula fotoacústica [77, 55, 71, 57, 45, 44].

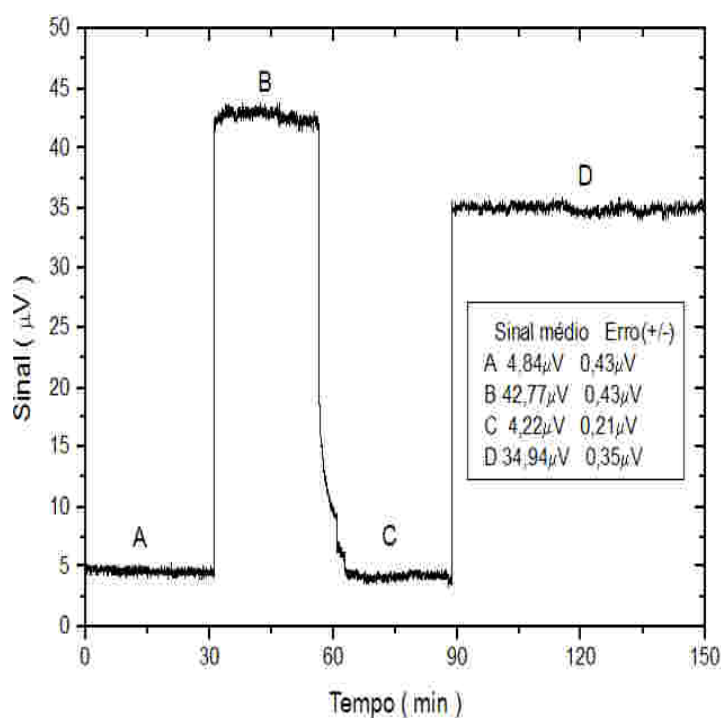


Figura 8.8: Nas letras A e C, são exibidos o background feito com nitrogênio antes de fluir amônia pela célula fotoacústica(B), e pelo dedo frio seguido da célula fotoacústica(D), respectivamente.

Tendo sido constatada a participação efetiva da água no processo de dessorção de amônia, provavelmente das paredes dos tubos e das paredes da célula fotoacústica, passou-se a utilizar um dedo frio ³. O dedo frio é muito utilizado em análises de traços

³Peça de vidro em contato com uma peça de alumínio ligada por fios de cobre a um volume N_2 líquido.

de gases de sistemas biológicos [63][27].

Para viabilizar a utilização do dedo frio, foram realizados ensaios experimentais para determinar a quantidade de amônia que pode ser em média retida pelas paredes internas do próprio dedo frio. Esses ensaios consistiram em medir o sinal fotoacústico para a amostra padrão de 5 ppmV de amônia em nitrogênio sob duas condições: uma sem a utilização do dedo frio e outra com a utilização dele. A figura 8.8 apresenta um desses ensaios. Os trechos A e C representam os sinais fotoacústicos de fundo passando o nitrogênio puro, e os trechos B e D os sinais fotoacústicos obtido com os 5 ppmV de amônia nas condições de sem e com dedo frio, respectivamente.

Conforme pode ser constatado, ocorre uma redução do sinal fotoacústico a uma quantidade de aproximadamente 20 %. Assim, em termos quantitativos os resultados experimentais devem então ser corrigidos no valor de mais 20 % quando o dedo frio é empregado. Essa adsorção sobre a superfície do dedo frio é esperada, uma vez que a amônia por ser uma molécula polar, apresenta forte interação com superfícies, com graus diferentes de interação dependendo da composição química da superfície.

Capítulo 9

Curva de calibração e limite de detecção

Para a calibração do espectrômetro fotoacústico, assim como aferimento do seu limite inferior de detecção, foram utilizadas duas amostras gasosas padrões de amônia em nitrogênio. Essas amostras foram fornecidas pela firma White Martins (*Praxis Air Inc.*). O gás foi conduzido em fluxo constante através da célula fotoacústica por tubos de poliuretano com 2 mm de diâmetro. O fluxo foi controlado utilizando quatro fluxômetros eletrônicos (Brooks Instruments - 5850S, limite máximo 5 L/h \pm 0,1%) montados em paralelo, sendo três utilizados para o fluxo de nitrogênio. Com a amostra padrão de 100 ppmV (\pm 5 %) de amônia em nitrogênio, outras misturas gasosas contendo alguns ppmV de amônia foram produzidas adicionando ao fluxo do gás padrão. Já para as amostras com concentrações inferiores a 1 ppmV, foi utilizada uma mistura padrão de 5,01 ppmV (\pm 5 %) de amônia em nitrogênio.

A tabela 9.1 exemplifica, para concentrações de ppbV, as proporções de fluxo de amônia e nitrogênio utilizadas; a primeira e segunda coluna da tabela, respectivamente. A terceira coluna representa a concentração resultante obtida da razão do fluxo de amônia (primeira coluna) pelo fluxo total (soma da primeira com a segunda coluna). Para reduzir a influência da adsorção da amônia na superfície interna da célula fotoacústica, foi utilizado um tempo mínimo de espera de 15 minutos. Pela saturação do sinal, este tempo mostrou-se suficiente para garantir o equilíbrio dinâmico entre os processos de adsorção e desorção em todas as superfícies internas envolvidas. Apenas para medidas com fluxo total de 83 sccm, o tempo de espera foi maior, cerca de 30 minutos.

Após a saturação, o valor do sinal fotoacústico para cada concentração de amônia foi calculado da média de dados experimentais adquiridos para cada patamar de du-

ração de 15 min (cerca de 1800 pontos para a taxa de aquisição de 2 Hz). O desvio médio padrão para os 1800 pontos experimentais foi utilizado como erro experimental.

Fluxo de NH_3 sccm	Fluxo de N_2 (sccm)	Concentração de NH_3 em N_2 (ppbV)
83	0	5000,00
83	83	2500,00
83	166	1666,66
83	249	1250,00
41,5	249	714,00
16,6	249	312,50
8,3	249	161,30
4,98	249	98,04
3,32	249	65,79
0	249	0

Tabela 9.1: Valores de fluxo utilizados na diluição de amônia 5 ppmV em nitrogênio.

Para reduzir a influência da adsorção da amônia na superfície interna da célula fotoacústica, foi utilizado um tempo mínimo de 15 min de saturação com fluxo constante. Este tempo de saturação foi suficiente para equilibrar os processos de adsorção e desorção em todas as superfícies envolvidas.

O gás foi conduzido até a célula fotoacústica através de tubos de poliuretano de 2 mm de diâmetro. As diluições foram conduzidas manualmente pelos fluxômetros, e foram obtido patamar de sinal para cada concentração com tempo médio de duração 15 min.

A figura 9.1 mostra para uma amostra gasosa de 100 ppmV de amônia em nitrogênio o espectro fotoacústico da amônia para o modo de funcionamento por modulação em amplitude. O espectro foi obtido variando a temperatura do diodo LASER entre $-40^{\circ}C$ e $30^{\circ}C$. O pulso de corrente do LASER foi configurado em 20 ns de duração, e a taxa de repetição em 400 kHz dando um ciclo de performance de 0,8 % e potência de 2 mW.

Uma simulação foi feita utilizando o banco de espectro HITRAM [47, 72]. O espectro fotoacústico (Figura 9.1) foi monitorado a pressão de 1 bar. Sobre esta condição espera-se um alargamento de $0,19\text{ cm}^{-1}$ do perfil originalmente gaussiano das linhas de absorção da amônia, resultando em um contorno Lorentziano com $0,25\text{ cm}^{-1}$ de

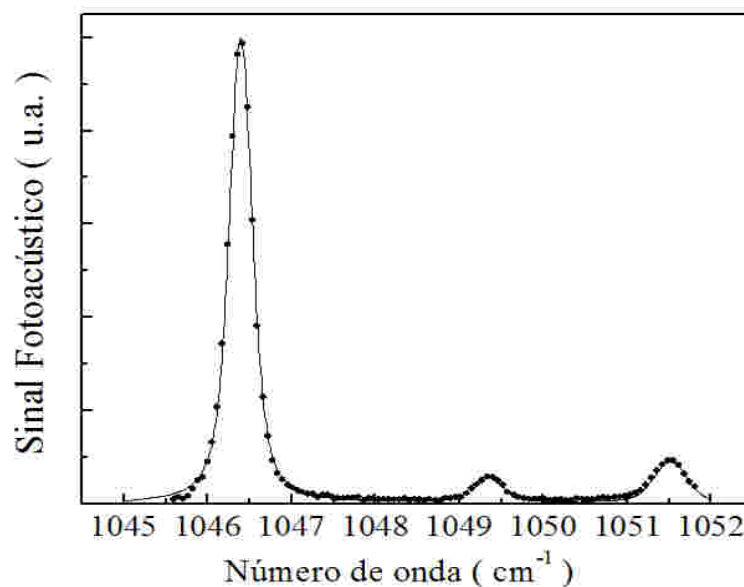


Figura 9.1: Espectro de absorção da amônia na faixa de número de onda entre 1046 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} . Os pontos representam os dados experimentais e a linha sólida o espectro simulado.

largura a meia altura no espectro simulado da amônia. Para comparar o espectro simulado ao espectro obtido experimentalmente (pontos na figura 9.1), ambos foram normalizados considerando a intensidade da linha de maior absorção (linha situada em $1046,5\text{ cm}^{-1}$) sendo igual a unidade. O espectro simulado foi obtido convoluindo o espectro Hitran com uma curva de perfil gaussiano representando a linha de emissão do laser de cascata quântica. O melhor ajuste obtido (linha contínua da figura 9.1) foi considerando que a largura a meia altura da curva gaussiana de representação da linha do laser variasse linearmente na faixa espectral estudada. Ou seja, para os números de ondas de $1046,5\text{ cm}^{-1}$, $1049,3\text{ cm}^{-1}$ e $1051,5\text{ cm}^{-1}$ os valores de largura a meia altura do perfil de linha do laser foram $0,09\text{ cm}^{-1}$, $0,13\text{ cm}^{-1}$ e $0,15\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Com esses valores, o espectro fotoacústico simulado para a amônia coincidiu relativamente bem com o espectro experimental, fornecendo respectivamente largura de pico a meia altura de $0,33\text{ cm}^{-1}$, $0,40\text{ cm}^{-1}$ e $0,41\text{ cm}^{-1}$.

A linha de maior absorção da banda fundamental ν_2 da amônia, a $1046,5\text{ cm}^{-1}$, pertencente à transição espectroscópica $(0\ 1\ 0\ 0\ s) - (0\ 0\ 0\ 0\ a)$. Esta linha é emitida pelo LASER para uma temperatura de $+15^\circ\text{C}$, fazendo deste equipamento extremamente viável para medidas em campo. Para determinar as concentrações de amônia,

o laser foi sintonizado para a emitir em $1046,5 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, na linha de maior absorção da amônia. Para aumentar a potência do laser e assim o sinal fotoacústico, um ciclo de performance do laser de 2 % foi utilizado (duração do pulso de 50 ns e tempo de descanso de $2,5 \mu \text{ s}$) e a corrente elétrica foi de 61 mA . Desta forma, as medidas seguintes foram feitas utilizando esta temperatura do diodo. Para obter-se o maior ganho de potência o LASER foi operado com ciclo de performance de 2% com duração de pulso de 50 ns e tempo de descanso de $2,5 \mu \text{ s}$, e corrente elétrica de 61 mA .

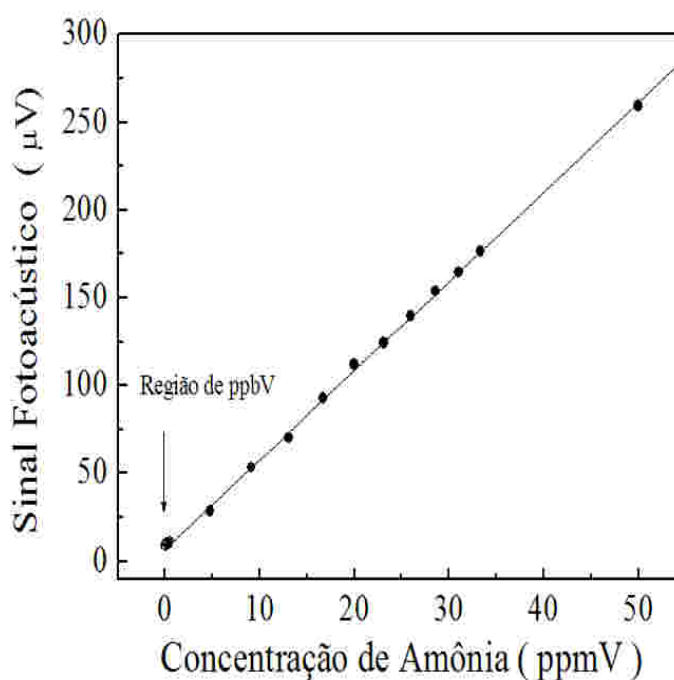


Figura 9.2: Curva de calibração demonstrando a dependência linear do sinal FA para concentrações de amônia da ordem de ppmV.

Inicialmente, uma mistura padrão de 100 ppmV de amônia foi diluída em nitrogênio puro (Figura 9.2). A concentração foi mudada reduzindo-se o fluxo de amônia mantendo-se o fluxo de nitrogênio fixo. A figura 9.2 mostra o comportamento do sinal fotoacústico em função da concentração de amônia, começando com uma diluição de 50 % (50 ppmV), até a mais baixa concentração $\approx 4,76 \text{ ppmV}$. As medidas com concentrações mais baixas foram da ordem de ppbV. Elas foram obtidas diluindo uma segunda mistura de 5 ppmV em nitrogênio. Este procedimento resultou numa curva de calibração expandida (Figura 9.3), a qual inclui somente as concentrações de amônia menores

que 500 ppbV. Esta curva mostra claramente a relação linear esperada entre a concentração de amônia e o sinal fotoacústico. O limite de detecção foi estimado do sinal de fundo utilizando nitrogênio puro. O sinal de fundo de $8,8 \mu V$ corresponderia ≈ 30 ppbV de amônia, e assim o limite de detecção foi estimado em 30 ppbV para uma razão sinal-ruído igual a 1 ($s/n = 1$).

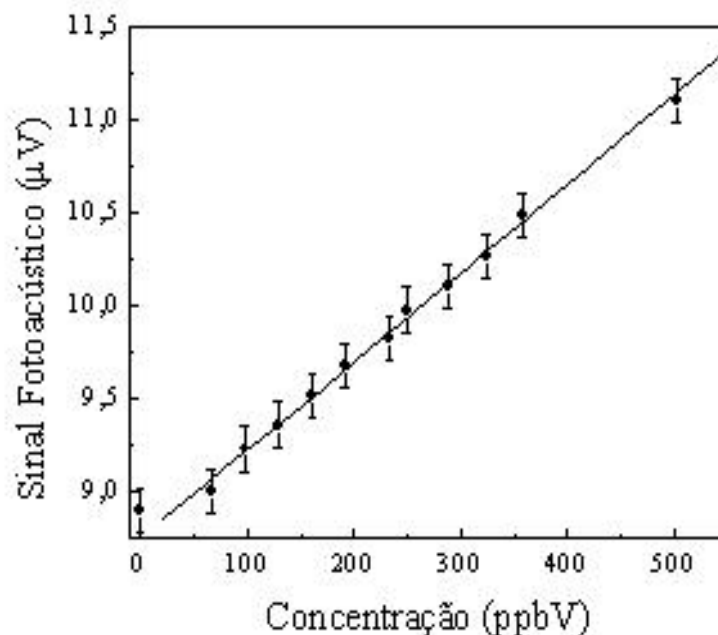


Figura 9.3: Curva de calibração demonstrando a dependência linear do sinal FA para concentrações de amônia da ordem de ppbV. O sinal de background também é indicado.

Levando em consideração o ruído equivalente da detecção limite de 30 ppbV, obteve-se uma sensibilidade de $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. De forma que a performance do detector fotoacústico, definido pelo produto do coeficiente de absorção detectável pela potência do LASER foi igual a $4,7 \times 10^{-9} \text{ W.cm}^{-1}$, próximo de valores ótimos apresentados anteriormente [26][58].

O mesmo diodo laser de cascata quântica foi utilizado para medidas de ozônio [26]. Uma comparação das posições em número de onda da linha de absorção de maior intensidade da do ozônio com aquela de maior intensidade para as medidas de amônia indica que os picos estão bem separados. Conseqüentemente, o mesmo diodo laser de cascata quântica pode ser aplicado para monitorar as concentrações de ambas espécies químicas simultaneamente. Como pode também ser visto na figura

9.3, variações menores do que 25 ppbV podem ser detectadas para concentrações superiores a 100 ppbV. Ou seja, pequenas variações da concentração de NH_3 , assim com de O_3 , podem ser detectadas em ar ambiente. Deve-se salientar que para a janela espectral utilizada, a absorção de 1 % de vapor de água em ar ambiente, por exemplo, corresponde a 0,2 ppbV de amônia ou 25 ppbV de ozônio.

Com base na alta sensibilidade do efeito fotoacústico, dois sensores comerciais de amônia com sensibilidade de sub-ppbV vem sendo desenvolvido nos últimos anos para detecção ambiental e aplicações em indústria [65, 66, 74]. Porém a alta sensibilidade desses sensores é devido ao uso de um laser de CO_2 que tem potência na faixa de watt, uma vez que o sinal fotoacústico é proporcional à potência do laser.

Utilizando diodos laser que emitem no infravermelho próximo, comercialmente - disponíveis para telecomunicação, medidas de amônia estão recentemente reportadas na literatura [22, 87, 54]. A sensibilidade obtida foi significativamente inferior aquela obtida para o laser de CO_2 devido a sua baixa potência e o baixo valor do coeficiente de absorção da amônia para o infravermelho próximo. Mais performance tem sido obtida combinando o diodo laser de emissão no infravermelho próximo com um amplificador de luz [88]. Neste caso, a potência do laser é aplicada até valores dentro faixa de 50 à 500 mW, e assim, a sensibilidade da detecção fotoacústica pôde ser aumentada significativamente.

Os resultados aqui mostrados indicam que os lasers à gás podem ser trocados pelos mais versáteis e compactos lasers de cascata quântica, quando a potências destes se tornarem mais alta (por exemplo, cerca de 100 mW). Pois, considerando a baixa potência usada e alta sensibilidade atingida, os resultados claramente mostram que facilmente uma sensibilidade de sub-ppbV seria atingida se o laser de cascata quântica tivesse a potência de 100 mW para a linha $1046,5\text{ cm}^{-1}$. Assim, com uma montagem experimental relativamente simples, diodos LCQ, combinados com a célula fotoacústica diferencial, permitiriam o desenvolvimento de sensores portáteis de aplicação no monitoramento *in situ* de amônia na agricultura [65, 74, 87, 22].

Capítulo 10

Análise e monitoramento do concentrado zeolítico

Esta propriedade confere-lhe uma grande utilização em processos onde se exige retenção seletiva de substâncias e liberação controlada. Neste trabalho, nós buscamos investigar alguns aspectos deste processo para amostras de concentrado zeolítico natural.

As amostras de concentrado zeolítico são provenientes da Bacia do Parnaíba, Maranhão, apresentando cerca de 65 % de teor de zeólita e capacidade de troca catiônica (CTC_T) de $2,55 \frac{meq}{g}$ [67]. Soluções de sulfato de amônio e água destilada foram preparadas e agitadas junto a massas de concentrado zeolítico ou quartzo, separadamente. As amostras foram agitadas durante três horas a velocidade constante, e em seguida submetidas à análise e monitoramento. Após agitação o sólido foram filtradas em filtros de papel, em seguida analisado. O padrão para a mistura foi seguido por 1250 mg de concentrado zeolítico e ou quartzo, 900 mg de sulfato de amônio e 125 mL de água destilada. Amostras de sólido de 950 mg foram separadas do filtro e utilizadas nas análises.

O porta amostras é composto de um tubo de vidro rosqueado e uma tampa com entrada e saída por onde passa o gás de arraste. Antes de entrar na célula fotoacústica, o gás de arraste passa por um dedo frio para reter a água proveniente da solução. Um termopar entra pela tampa do porta amostra e em contato com a amostra medindo sua temperatura.

O gás emitido pelas amostras foi carregado por nitrogênio puro (fornecido pela White Martins, Praxair Inc.), a um fluxo constante de 83 sccm para o interior do de-

teor, ao ser misturada e agitada junto a solução, espera-se que ocorra uma grande troca iônica da solução com concentrado zeolítico, iniciando na dissociação do sulfato de amônio em amônio (a) e íon sulfato (a), seguida da alocação da amônia pelo concentrado zeolítico.

Na figura 10.1, é apresentado o arranjo experimental utilizado na análise das amostras de concentrado zeolítico e quartzo. Acompanhando o porta amostra, foi montado um sistema de aquecimento das amostras utilizando resistências elétricas e uma fonte de corrente contínua.

Inicialmente, amostras de 200 mg de sólido foram utilizados, seguindo a referência de trabalhos anteriores de caracterização de parâmetros químicos e físicos de zeólitas originárias do Equador [62]. Porém a emissão de amônia desta quantidade de amostra não foi suficiente para análise a temperatura ambiente. Desta forma, elaboramos um ensaio de emissão de amônia em diferentes massas de amostra de concentrado zeolítico.

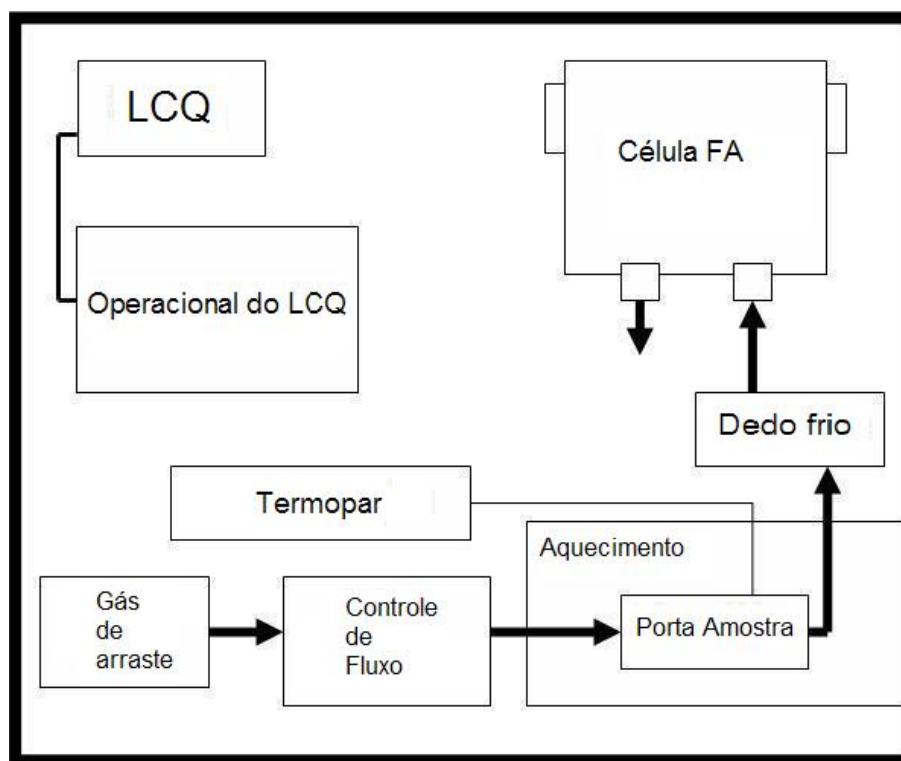


Figura 10.1: Arranjo experimental utilizado nas amostras de concentrado zeolítico e quartzo.

Na figura 10.2, pode-se ver o resultado do ensaio sobre a emissão de amônia de amostras de concentrado zeolítico em diferentes massas. Pode-se observar claramente o aumento do sinal em função da massa da amostra. Porém, optamos em

trabalhar com amostras de 950 mg, as quais, embora tenham um quantitativo de emissão inferior as amostras de 2562 mg, proporcionam maior praticidade na operação do porta amostras, sendo assim, quantidade de amostra suficiente para poder-se distinguir claramente o sinal fotoacústico.

O procedimento experimental constou de monitoramento com comprimento de onda fixo, seguido de análise pela mudança em comprimento de onda. Dentre os comprimentos de onda do LASER utilizados, a amônia apresenta três linhas principais de absorção. Seleccionamos a maior dentre as três linhas, ou seja, $9,56 \mu\text{m}$ ($1046,5 \text{ cm}^{-1}$), fixando neste comprimento de onda para o monitoramento temporal das amostras. Em conjunto com o monitoramento temporal, foram realizadas varreduras em comprimento de onda, visando certificar-se que de fato o gás medido era a amônia. Esta rotina foi seguida para amostras de 950 mg de concentrado zeolítico e quartzo para diferentes temperaturas (25°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C). A temperatura de 60°C foi estrategicamente escolhida, visando simular a condição em temperatura média que encontra-se nos solos brasileiros.

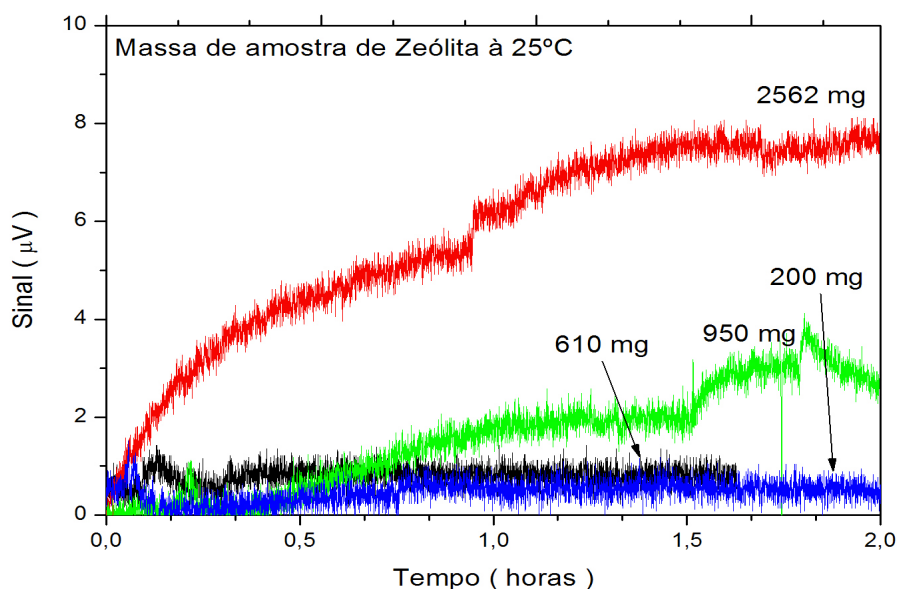


Figura 10.2: Ensaio sobre a emissão de amônia de concentrado zeolítico em diferentes massas.

Para todas as amostras foi feita a análise espectral numa faixa que se estende aproximadamente de $1045,04$ a $1050,44 \text{ cm}^{-1}$ (em comprimento de onda de $9,51 \mu\text{m}$ até $9,56 \mu\text{m}$). Nesta análise, podemos identificar dois picos de absorção da amônia. Estes picos localizam-se em $1049,3 \text{ cm}^{-1}$ e $1046,5 \text{ cm}^{-1}$. A presença destes picos

numa análise mostra-nos a grande seletividade do nosso sistema diante de amostras multicomponente, capacitando a montagem a distinguir a amônia dentre outros compostos.

Na figura 10.3, temos o espectro de absorção teórico da amônia numa concentração de 100 ppmV em nitrogênio. Pode-se observar no espectro três linhas de absorção localizadas em $1046,5 \text{ cm}^{-1}$, $1049,3 \text{ cm}^{-1}$ e $1051,5 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. A água apresenta absorção muito fraca na região entre $1046,5 \text{ cm}^{-1}$ e $1049,3 \text{ cm}^{-1}$, nos garantindo grande seletividade da amônia em relação a água, já que a água esta presente em abundância na solução de preparo das amostras.

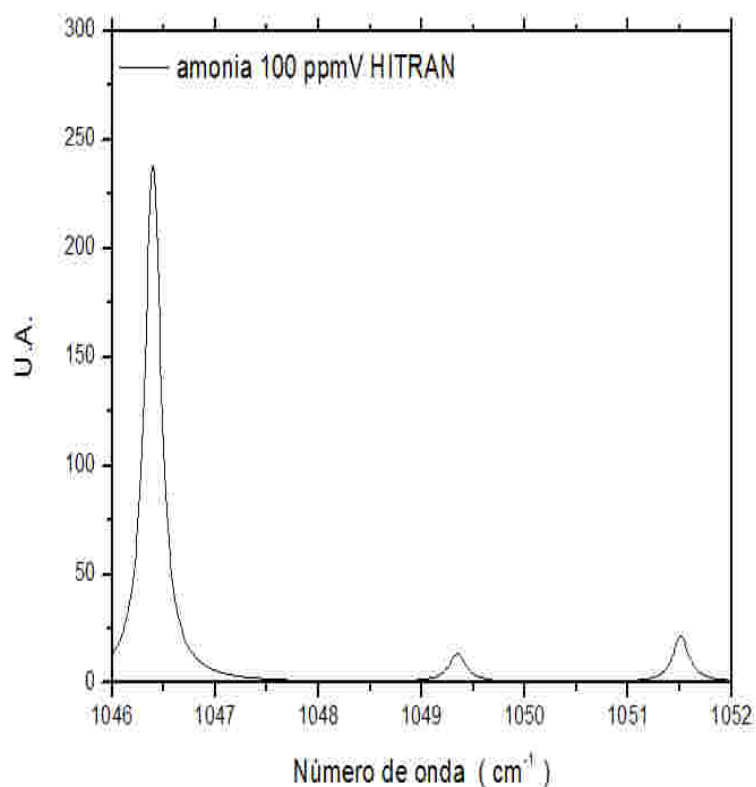


Figura 10.3: Espectro teórico de absorção da amônia numa concentração de 100 ppmV entre 1046 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} . O espectro foi obtido através do banco de dados HITRAN [47]

O sinal de fundo apresenta boa repetibilidade, variando sempre por volta de $4,8 \mu \text{ V}$. Já para o sinal da amônia, comparando o sinal obtido para a situação utilizando e não utilizando o dedo frio, podemos ver que uma parte da amônia fica retida no dedo frio (cerca de 19 % em média (Figura 8.8)). Isto a princípio, nos traz alguma limitação quanto a detecção dos traços de amônia, carecendo ainda de melhor aprimoramento,

embora devamos reconhecer que a presença do dedo frio é fundamental na detecção da amônia, haja vista que não podemos substituir a água no preparo da solução de trabalho.

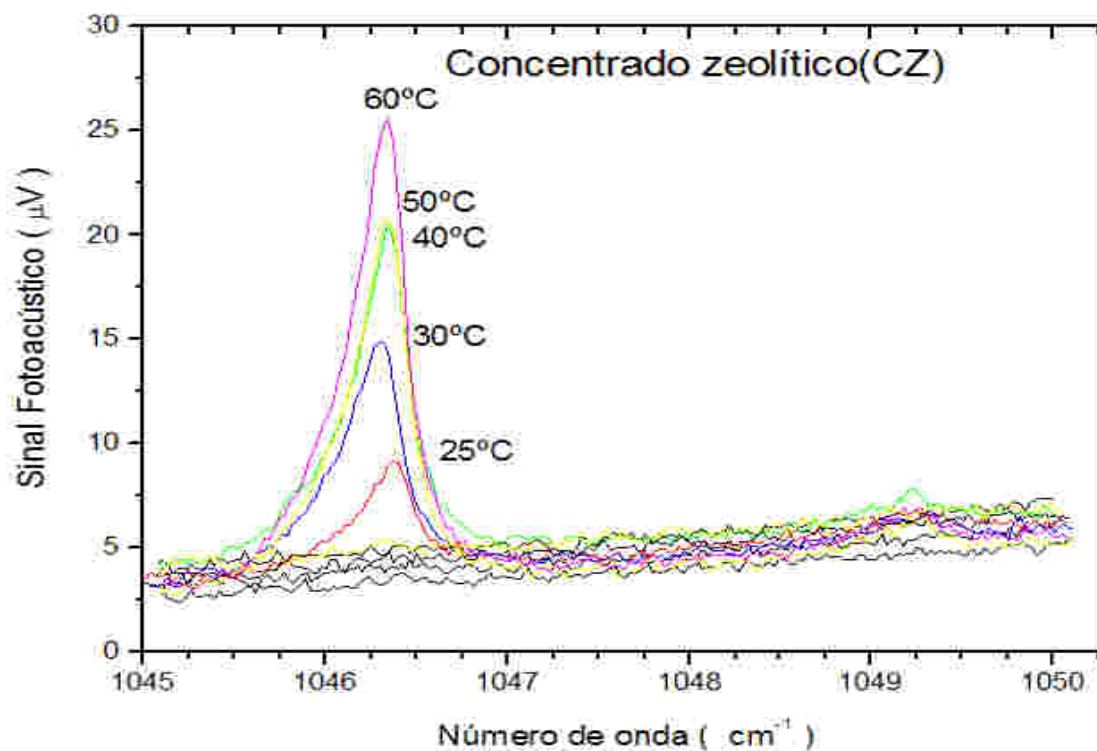


Figura 10.4: Espectro de absorção da amônia liberada pela concentrado zeolítico nas diferentes temperaturas.

O monitoramento iniciou-se em todas as análises, pelo sinal de fundo seguido diretamente e em tempo real pela introdução da amostra. Durante o monitoramento, o LASER foi sintonizado mantendo a sua temperatura em $17,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ciclo de performance de 2 %, duração de pulso de $20\text{ }\eta\text{ s}$ e tempo de descanso de $1\text{ }\mu\text{ s}$) em sua linha de melhor absorção para a amônia ($1045,6\text{ cm}^{-1}$). Na figura 10.4, são apresentados os resultados para emissão de amônia da concentrado zeolítico e quartzo em diferentes temperaturas. Na análise das amostras, nos restringimos o espectro do LASER entre $1046,5\text{ cm}^{-1}$ e $1049,3\text{ cm}^{-1}$, onde temos dois picos de absorção da amônia.

Para ambas as amostras, foram feitas três repetições de análise em comprimento de onda fixo ($9,55\text{ }\mu\text{ m}$) (Figura 10.5). Podemos notar que a emissão de amônia pelo concentrado zeolítico é significativamente superior ao sinal obtido para a quartzo. De fato, espera-se que o concentrado zeolítico realize uma troca catiônica durante a sua

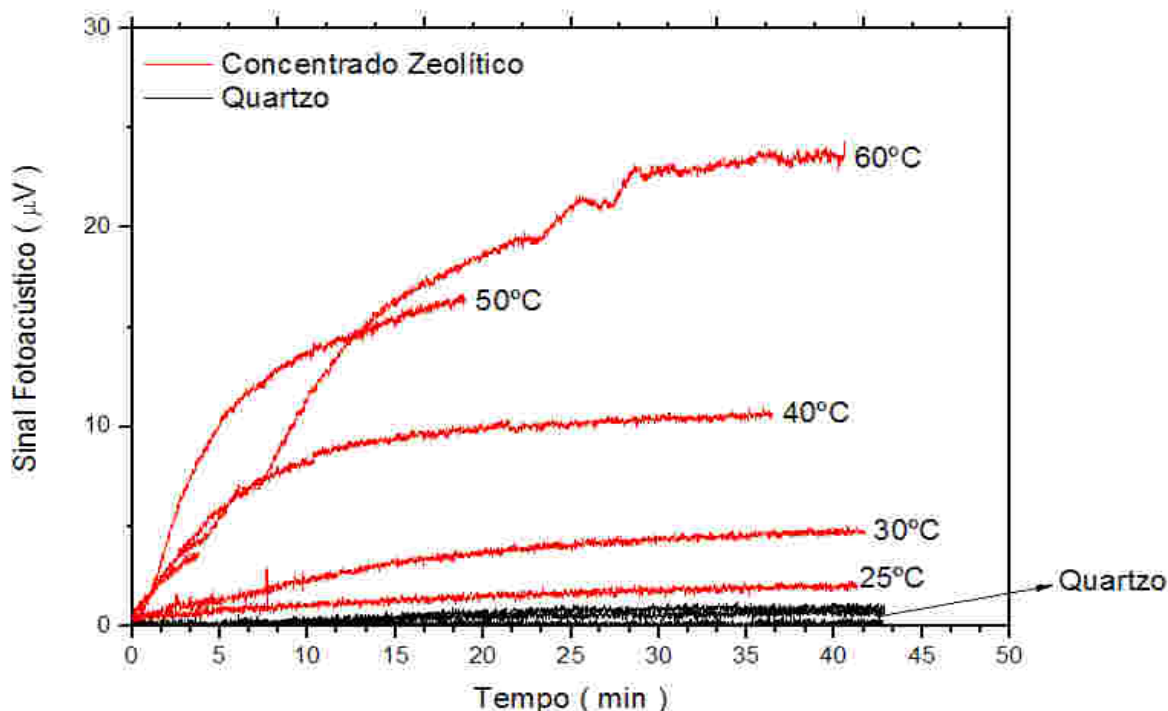


Figura 10.5: Monitoramento no tempo da emissão de amônia da concentrado zeolítico e da quartzo nas diferentes temperaturas. Ambos os procedimentos foram realizados em três repetições.

agitação em meio a solução de sulfato de amônio e água. O sulfato de amônio ao ser agitado junto a água, dissocia-se em $(NH_4^+)_2(a)$ e $SO_4^-(a)$. No interior da estrutura do concentrado zeolítico, existem canais, onde estão alocados certos íons. Durante o processo de agitação, uma grande população de NH_4^+ está disponível no interior da concentrado zeolítico, podendo assim ocupar a lacuna deixada pelos íons anteriormente. Por não ser esperado troca catiônica para o quartzo.

Em todas as amostras de concentrado zeolítico, observamos quantidades de amônia consideráveis. A análise espectral evidenciou a presença dos picos de absorção da amônia. Confrontando os sinais obtidos para as amostras de CZ o sinal de amostras de diluição padrão de amônia em nitrogênio(5 ppmV, ver figura 8.8) podemos determinar as concentrações definidas para cada patamar de emissão de amônia.

A tabela 10.1 mostra os valores de taxa de emissão de amônia para as cinco diferentes temperaturas quando a saturação é atingida. A capacidade de troca catiônica do concentrado zeolítico, pode ser evidenciada ainda quando determinamos a emissão de amônia da solução de sulfato de amônio e água sem o CZ (Figura 10.6). De forma

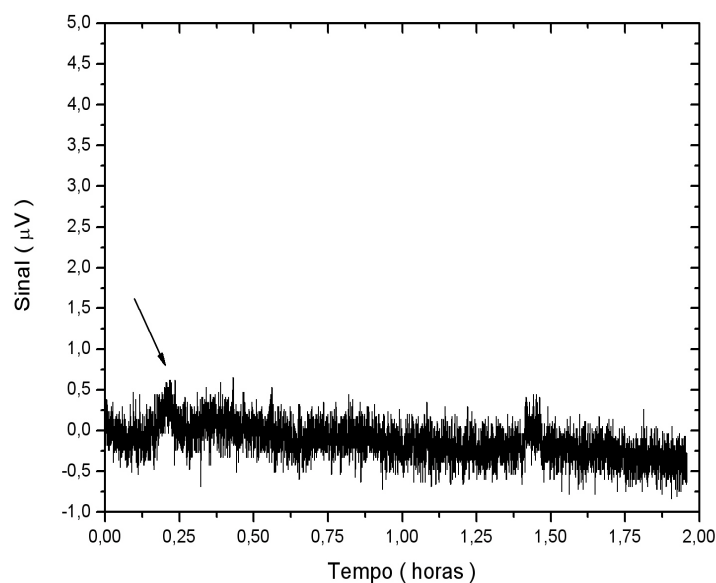


Figura 10.6: Determinação do sinal fotoacústico para a solução de sulfato de amônio. Foi utilizada uma amostra de 10 mL de solução colocada dentro do porta amostras. A seta no gráfico indica o momento em que foi colocada a solução no porta amostras.

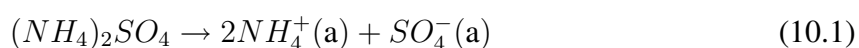
que (Ver figura 10.6), não houve sinal quando analisamos a emissão de amônia da solução pura. Evidenciando que, quando preparamos a solução pura, há dissociação do íon amônio ($(NH^+)_2$), havendo a quebra de ligação covalente para que se forme a amônia (NH_3).

Temperatura da amostra	Taxa de emissão de amônia por 950 mg de CZ ($\frac{\mu L}{h}$)
60°C	18,30
50°C	12,20
40°C	8,15
30°C	4,10
25°C	2,03

Tabela 10.1: Taxa de emissão média de amônia do concentrado zeolítico para as diferentes temperaturas.

Seguido a estequiometria da reação de dissolução do sulfato de amônio em água destilada (Equação 10.1), para uma massa de 900 mg de sulfato de amônio, teríamos uma massa de 245,4 mg de íon NH_4^+ dissolvido em um volume de 125 mL de água destilada, o que equivale a 0,19 % da massa total da solução. O volume interno

disponível em 1250 mg de concentrado zeolítico é 7,2 μL [67]. Supondo que haja 100 % de incorporação de amônia disponível na solução no concentrado, tem-se a disposição cerca de $13,68 \times 10^{-8}$ L de amônio. Sendo a densidade da amônia líquida igual a 0,578 g/cm³ [41]), tem-se um volume máximo esperado de amônia de 10,42 μL (proporção direta entre NH_4^+ e NH_3 na equação ??) a ser liberada pelo concentrado, considerando que o concentrado funciona com 100 % de eficiência.



Na tabela 10.1, pode-se observar o sinal obtido no momento em que a variação da taxa de emissão de amônia estagnou-se no valor máximo. Comparando com o sinal fotoacústico obtido na temperatura ambiente (25°C) para amostra do concentrado zeolítico, tem-se que seria necessário aproximadamente 6 horas para que toda a amônia fosse liberada (considerando todo processo a taxa máxima de liberação), o que se mostrou razoável para os dados obtidos.

Capítulo 11

Conclusão

A análise do desempenho do equipamento utilizado frente às amostras avaliadas e condições de operação, fazem dele uma excelente ferramenta para a detecção de traços de amônia de sistemas naturais. A busca por este tipo de sensor atualmente é constante. Inúmeros sistemas naturais e biológicos podem ser estudados utilizando a espectroscopia fotoacústica de forma eficiente. A metodologia empregada mostrou-se ótima precisão, o que habilita o equipamento a ser aplicado no estudo de sistemas de pequena emissão.

Os ensaios feitos com o equipamento com amostras padrão de gás mostraram que o sistema possui ótima acurácia, chegando ao limite mínimo de 66 ppbV de detecção de traços de amônia. Este limite de detecção ainda é acompanhado de uma alta seletividade.

As análises de amostras de zeólita mostraram-se bem repetitivas. O comportamento da emissão de zeólita com o aumento de temperatura apresentou-se linear, caracterizando a incorporação química das trocas catiônicas nos canais internos da zeólita. Observou-se ainda, que a temperaturas mais elevadas, como $60^{\circ}C$, o concentrado zeolítico pode reter maior quantidade de amônia. Em comparação com o concentrado zeolítico, o quartzo não exibiu emissão de amônia.

Estes resultados iniciais sobre o comportamento de troca catiônica e retenção de amônia da zeólita são o alicerce para analisarmos futuramente o comportamento cinético das reações envolvidas neste processo. O entendimento de tais processos poderá trazer muitas respostas sobre como melhor utilizar a zeólita como insumo na otimização de fertilizantes e possível redução da poluição na agricultura.

Futuramente, pretende-se implantar uma metodologia mais rigorosa no controle

de temperatura das amostras visando mapear o processo de adsorção e liberação da amônia de forma completa. A partir dos resultados da emissão de amônia, fica evidente a grande potencialidade do concentrado em incorporar moléculas de amônia, em seguida liberando-as de forma lenta. Como esperado, no quartzo não foi observado sinal fotoacústico considerável devido a sua pequena porosidade e área específica.

Capítulo 12

Perspectivas

- Pretende-se aprimorar o método de análise das amostras de zeólita visando estudar de forma minuciosa, a cinética da reação envolvida.
- Reelaborar o sistema de aquecimento e controle de temperatura das amostras, buscando um maior refinamento
- Aprimorar o sistema para levá-lo diretamente ao campo, viabilizando medidas *in situ*
- Otimizar a precisão da técnica com metodologias como modulação em comprimento de onda
- Estudar a taxa de emissão de amônia do concentrado zeolítico e quartoz misturados a soluções de uréia catalisadas por urease em variação contínua de temperatura

Apêndice A

Outros métodos de modulação do laser

A.1 Modulação por corrente de baixa frequência

Na espectroscopia fotoacústica convencional, emprega-se o princípio de absorção da luz modulada em sua intensidade e consequentes efeitos gerados a partir da liberação da energia absorvida ao sistema envolvido. Esta modulação se dá no tempo, em função de alguma parâmetro atrelado ao efeito gerado pela energia liberada pelas moléculas após a desexcitação.

Na espectroscopia fotoacústica, esta frequência de modulação é exatamente a frequência de ressonância do tubo ressonador da célula fotoacústica. Em linhas gerais, a cada pacote de fótons, independentemente do comprimento de onda utilizado que ingressa na célula fotoacústica, temos um intervalo de tempo bem curto, da ordem do inverso da frequência, em que o feixe laser mantém-se dentro do tubo ressonante. No tempo seguinte, na ausência do feixe de laser, o tempo exato em que as moléculas da espécie absorvem a radiação e liberaram a energia absorvida, o que caracteriza um sistema baseado na modulação em intensidade.

O laser de cascata quântica possui um sistema de inclusão de uma pequena corrente modulada a baixa frequência (da ordem de alguns Hertz) sobre o trem de pulsos do laser (O trem de pulsos esta modulado pela frequência de ressonância da célula fotoacústica). Este procedimento é feito pela entrada Bias-T. Esta corrente é fornecida por uma fonte de corrente externa ao laser, sendo a frequência desta corrente controlada por um gerador de frequência ou controlador eletrônico. O ajuste de comprimento de onda do laser é feito mudando a temperatura do diodo laser, mas a uma velocidade reduzida, devido a alta capacidade térmica da base e do Peltier e do controle de tem-

peratura do laser. Aquecendo diretamente a região ativa do laser aplicando uma corrente sobre ela, afetar-se-à exclusivamente a região ativa e as redondezas do diodo. Esta região possui um pequeno volume, e portanto uma pequena capacidade térmica, levando o laser a mudar a emissão laser muito mais rápido devido as variações da corrente contínua [5].

Resultados foram obtidos utilizando esta forma de forma de modulação no laser de cascata quântica. Na figura A.1 são apresentados os resultados comparando a modulação convencional e utilizando o Bias-T. A corrente introduzida na entrada Bias-T foi modulada a 33 Hz. São apresentados resultados utilizando amônia 100 ppmV em ar sintético e nitrogênio(background). Foram realizados experimentos nas mesmas condições do experimento da figura A.1, apenas modificando-se a largura do pulso do laser, na sendo observadas grandes discrepâncias em relação à utilização do Bias-T.

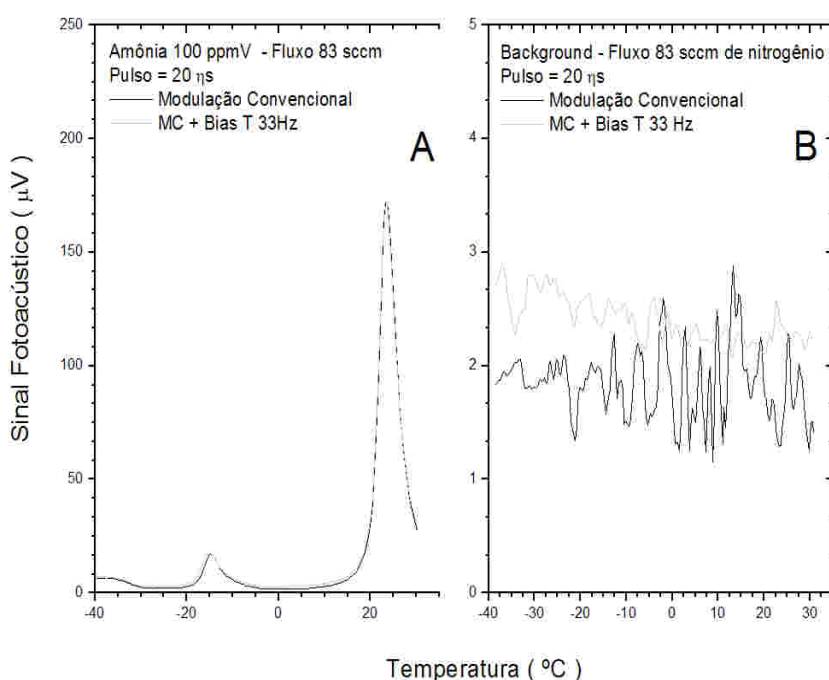


Figura A.1: Sinal fotoacústico na Modulação Convencional padrão e utilizando o Bias-T. Na parte A, temos amônia 100 ppmV. Na parte B, o background para ambas as metodologias.

Analisando a figura A.1, vemos que para altas concentrações não são percebidas grandes diferenças comparando as metodologias. Entretanto, ao observarmos o background, vemos que utilizando o Bias-T temos maior clareza no sinal carregando menos ruído. Isto provavelmente é devido ao fato que utilizando o Bias-T, o laser

apresenta uma sintonia dos comprimentos de onda mais fina.

A corrente contínua modulada introduzida pelo Bias-T, provavelmente, causa uma de variação de temperatura diretamente no diodo. Esta variação de temperatura é modulada na frequência da corrente contínua, sendo esta frequência muito menor que a frequência de ressonância da célula, de forma a não influenciar a frequência de ressonância da célula fotoacústica.

A aplicação da corrente contínua pela Bias-T apresenta algumas desvantagens, como decréscimo da potência de saída do laser, estresse e redução da vida útil do laser, além do risco de se danificar permanentemente o diodo ao aplicar-se uma corrente relativamente alta. Neste trabalho, optou-se por utilizar a modulação convencional padrão para a análise das amostras, após considerarmos as vantagens e desvantagens das metodologias apresentadas.

A.2 Modulação por comprimento de onda e Intensidade

Recentemente, depois de avanços significativos na tecnologia de laser semicondutores, tem-se empregado uma forma alternativa à modulação em intensidade, a modulação em frequência [17]. Laser semicondutores podem ser modulados eletronicamente, ou seja, por meio da sua corrente. Esta característica vem sendo utilizada para o funcionamento de modulação em frequência ou comprimento de onda, que oferecem vantagens entre elas, aumento de sensibilidade e redução de background. Exemplos de metodologia, são a espectroscopia de modulação em comprimento de onda(WMS)¹, espectroscopia em modulação(FMS)² de frequência e a espectroscopia em modulação de frequência em dois tons(FMS) [13].

Em um laser semiconductor, a modulação da corrente resulta na modulação simultânea da potência óptica (modulação em amplitude - AM) e do comprimento de onda do laser. As metodologias WMS e FMS tem vantagem nas propriedades de modulação em comprimento de onda, de forma que o sinal obtido da transmissão da luz pela amostra apresenta-se derivado, ou seja, livre de background proveniente da absorção das janelas e da parede.

Na espectroscopia fotoacústica, ao aplicarmos uma metodologia de modulação

¹WMS - Wavelength Modulation Spectroscopy

²FMS - Frequency Modulation Spectroscopy

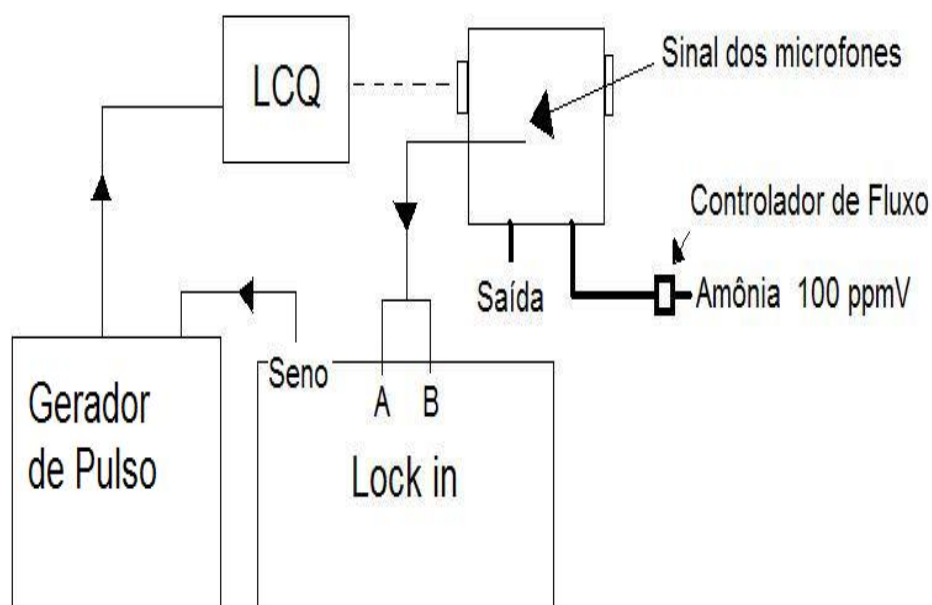


Figura A.2: Montagem experimental para a WM-IM.

em frequência, devido a natureza da técnica, a modulação WM fica vinculada à modulação em intensidade, funcionando como um misto das metodologias. No sistema de modulação em intensidade (IM), um sinal de onda quadrada é enviado do *lock in* ao gerador de pulso do laser modulando os pulsos do laser na frequência de ressonância da célula fotoacústica. Já na modulação em comprimento de onda, não temos um sinal modulando os pulsos do laser diretamente, mas um sinal senoidal, de frequência igual à frequência de ressonância da célula fotoacústica, porém de baixa amplitude. [75].

Neste trabalho, nós obtivemos alguns resultados utilizando a metodologia de modulação em comprimento de onda na espectroscopia fotoacústica. Nós modulamos o laser de cascata quântica, utilizando um sinal senoidal do *lock in* introduzido na entrada VCO³ no gerador de pulso (Ver figura A.2).

Este sinal senoidal causa uma pequena variação na fase do trem de pulsos, produzindo um *shift*, produzindo assim um fator de *shift* também na fase de aquecimento do diodo. Devido a este processo, podemos obter o sinal fotoacústico e sua derivada diretamente, utilizando a aquisição em forma de quadratura (X e Y). A espectroscopia

³Voltage Controle Oscillation

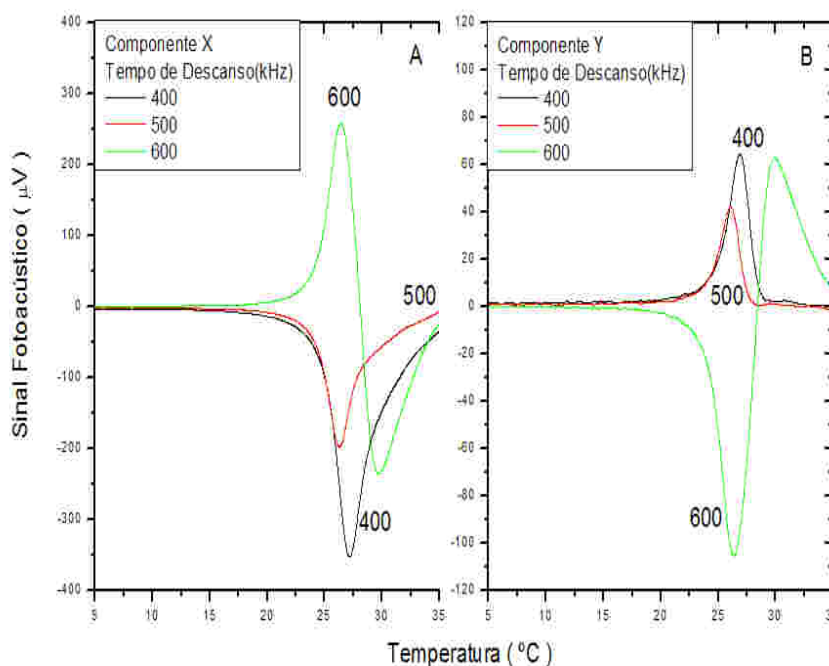


Figura A.3: Sinal fotoacústico em função da variação do comprimento de onda do laser para a amônia em 100 ppmV em ar sintético utilizando a modulação em comprimento de onda. Em A, temos a parte X do sinal e em B, a parte Y do sinal.

fotoacústica basea-se na absorção óptica, de forma que ao ser derivado o sinal fotoacústico temos o sinal do background com valor zero em sinal.

Foram feitos experimentos visando determinar qual a frequência ótima para a função seno de *lock in*. Amostras de amônia 100 ppmV em ar sintético foram utilizadas, em um fluxo de 83 sccm. Além da amplitude da senóide, variamos também o tempo de descanso do laser. Determinamos o comportamento do sistema variando o tempo de descanso do laser para diferentes frequências de modulação(Ver figura A.3).

Na figura A.3, podemos ver que o sinal fotoacústico fora da linha de absorção da amônia é igual a zero. Podemos observar também, que a componente X nos traz a derivada do espectro de absorção da amônia. Em 600 kHz, temos o maior sinal entre os tempos de descanso utilizados. A partir deste resultado, definimos o melhor tempo de descanso do laser para a WM-IM.

Após determinar o melhor tempo de descanso do laser, determinamos para qual amplitude da senóide o sistema teria o melhor desempenho em potência. Fixamos o tempo de descanso em 600 kHz e variamos a amplitude da senóide(Figura A.4). Na parte C, temos as curvas completas iniciando em $1046,8 \text{ cm}^{-1}$ seguindo até 1049

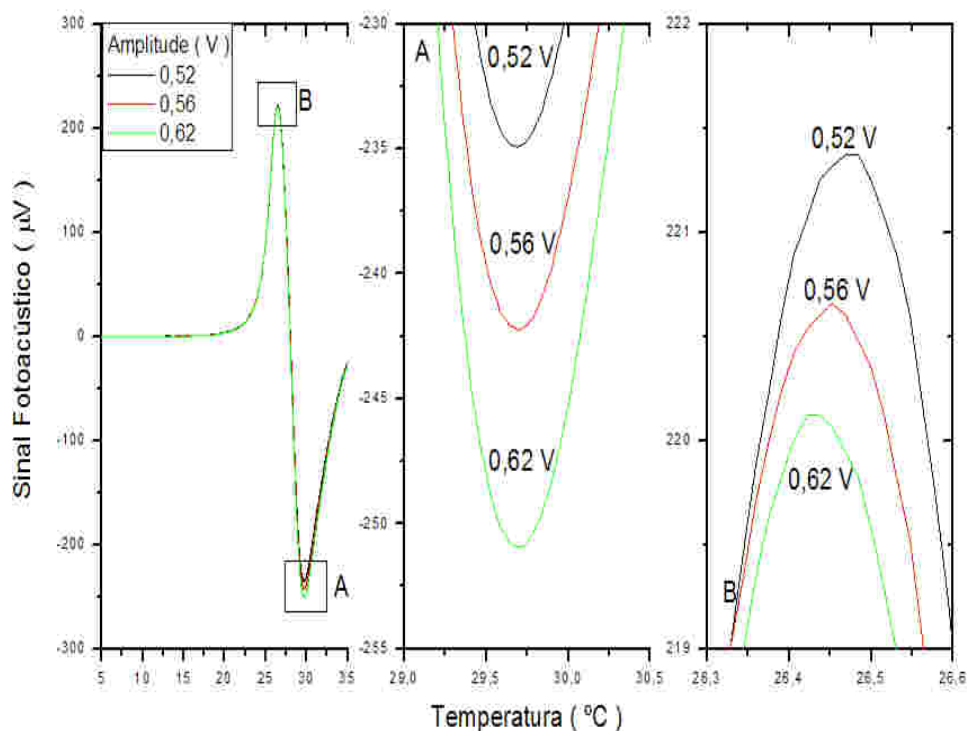


Figura A.4: Componente X do sinal fotoacústico para um tempo de descando de 600 kHz, variando a amplitude da senóide de 0,5 V a 0,68 V.

cm^{-1} para amplitudes de 0,5 V a 0,68 V. Nas partes A e b, temos uma aproximação do extremo inferior e superior, respectivamente, da região de maior absorção da amônia (centrado em $1047,3 \text{ cm}^{-1}$).

É interessante notar que na parte inferior (Parte A), a amplitude de 0,56 V atinge o maior sinal, diferentemente da parte B, onde o maior sinal é obtido na amplitude de 0,68 V. Isto revela uma assimetria do comportamento da derivada. Atualmente, metodologias trabalhando a modulação em comprimento de onda foram apresentadas, mostrando-se como uma importante alternativa ao aprimoramento da espectroscopia em geral e à espectroscopia fotoacústica [54, 13, 75].

Apêndice B

Trabalhos publicados

B.1 Artigos Científicos em Periódicos

Título: Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy

Autores: Baptista-Filho, M., da Silva, M.G., Sthel, M.S., Schramm, D.U., Vargas, H., Miklós, A., Hess, P.

Ano:2006

Periódico:*Applied Optics*

Volume:45(20)

Páginas:4966-4971.

B.2 Resumos em Anais de Congresso

Título: Detection of ammonia released from zeolite by the quantum cascade laser based photoacoustic set-up

Autores: M.B. Filho, M.G. da Silva, J.C. Polidoro, F.J.L. de Oliveira, M.B.M. Monte, A. Miklós, F.S. Barros, and H. Vargas.

Ano:2007

Evento: 14th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Cairo, Egypt.

Título: Detecção de amônia por espectroscopia fotoacústica utilizando o laser de cascata quântica (Comunicação Oral)

Autores: Baptista-Filho, M., da Silva, M.G., Sthel, M.S., Schramm, D.U., Vargas, H., Miklós, A., Hess, P.

Ano: 2006

Evento: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço.

Realização: Sociedade Brasileira de Física

Referências Bibliográficas

- [1] A Poluição Atmosférica na Europa em 1997, Relatório da Agência Europeia do Ambiente, <<http://www.eea.eu.int>> Setembro de 2006.
- [2] Action plan for reducing ammonia volatilization from agriculture. 2001. Ministry of Foods, Agriculture and Fisheries and Ministry of Environment and Energy, Danish Forest and Nature Agency. <<http://www.skovognatur.dk/English/>> Setembro de 2006.
- [3] Aguiar, M.R.M.P., Novaes, A.C., Guarino, A.W.S., 2002, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Química Nova*, **25**(6B), 1145-1154.
- [4] <www.alpeslasers.com>, em Agosto de 2006.
- [5] Alpes LASERs - QCL frequently asked questions about Quantum Cascade LASERs and Starter kit from Alpes LASERs S.A., <www.alpeslasers.com>, acessado em Novembro de 2006.
- [6] Baptista-Filho, M., da Silva, M.G., Sthel, M.S., Schramm, D.U., Vargas, H., Miklós, A., Hess, P., 2006, Ammonia detection by using quantum-cascade LASER photoacoustic spectroscopy, *Applied Optics*, **45**(20), 4966-4971.
- [7] Bartolo, R.E., Bewley, W.W., Vurgaftman, I., Felix, C.L., Meyer, J.R., Yang, M.J., 2000, Mid-infrared angled-grating distributed feedback laser, *Applied Physics Letters*, **76**, 3164-3166.
- [8] Beck, S.M., 1985, Cell coatings to minimize sample (HH_3 and N_2H_4) adsorption for low-level photoacoustic detection, *Applied Optics*, **24**(12), 1761-1763.

- [9] Becker, C., Prevot, I., Marcadet, X., Vinter, B., Sirtori, C., 2001, *InAs/AlSb* quantum cascade light emitting devices in the $3 - 5\mu m$ wavelength region, *Applied Physics Letters*, **78**, 1029-1031.
- [10] Bernardi, A.C.C., Haim, P.G., Werneck, C.G., Monte, M.B.M. (2004). Disponibilidade de água e produção de arroz em função das doses de concentrado zeolítico. Circular técnica. Rio de Janeiro. Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Ministério da agricultura, Pecuária e abastecimento.
- [11] Bernardi, A.C.C, Werneck, C.G., Haim, P.G., Rezende, N.G.A.M., Amorin, H.S., Barros, F.S., Paiva, P.R.P., Monte, M.B.M. (2004). Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, **57**, Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Ministério da Agricultura e Abastecimento.
- [12] Bijnen, F.G.C., Reuss, J., Harren, F.J.M., 1996, Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection, *Review Scientific Instruments*, **67(8)**, 2914-2923.
- [13] Borri, S., Bartalini, S., Natale, P. de, Inguscio, M., Gmachl, C., Capasso, F., Sivco, D.L., Cho, A.Y., Frequency modulation spectroscopy by means of quantum-cascade LASERS, *Applied Physics B*, **85**, 223-229.
- [14] Braga, Benedito *et al.*(2002) Introdução à engenharia ambiental. São Paulo - Brasil. *Preitice Hall*.
- [15] Bretherick, L. 1986. Hazards in the Chemical Laboratory 4th Edn., London:Royal Society of Chemistry.
- [16] Buijsman, E.,Maas, H.M., ASman, W.H., Anthropogenic NH_3 emissions in Europe, *Atmospheric Environment*, **21(5)**, 1009-1022 Apud Ni, Ji-Qin, Heber, A. J., Diehl, C.A., Lim, T.T., 2000, Ammonia, Hydrogen Sulphide and Carbon Dioxide Release from Pig Manure in Under-floor Deep Pits, *J Agric Engng Res*, **77(1)**, 53-66.
- [17] Bullock, A.M., Dharamsi, A.N., Chu, W.P., Poole, L.R., Measurement of absorption line wing structure by wavelength modulation spectroscopy, *Applied physics letters*, **70(10)**, 1195-1197.

- [18] BUTKUS, M. A. and GRASSO, D., 1999, Impact of Phosphate Sorption on Water-Treatment Residual Surface Characteristics: Prelude to Reuse, *Environmental Engineering Science*, **16**(2), 117-129.
- [19] Capasso, F., Faist, J., Sirtori, C., Cho, A.Y., 1996, Infrared(4 – 11 μm) quantum cascade *LASERS*, *Solid State Communications*, **102**, 231-236.
- [20] Namjou, K., Cai, S., Whittaker, E.A., Faist, J., Gmachl, C., Capasso, F. Sivco, D.L., Cho, A.Y., 1998, Sensitive adsorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade *LASER*, *Optics Letters*, **23**, 210-221.
- [21] Gmachl, C., Capasso, F., Sivco, D.L., Cho, A.Y., 2001, Recent progress in quantum cascade *LASERS* and applications, *Reports Progress in Physics*, **64**, 1533-1601
Apud Capasso, F., 1987, Band-gap engineering- from physics and materials to new semiconductor - devices, *Science*, **235**, 172-176.
- [22] Claps, R., Englich, F. V., Leleux, D., Richter, D., Tittel, F. K., Curl, R. F., 2001, Ammonia detection by use of near-infrared diode laser-based overtone spectroscopy, *Appl. Opt.*, **40**, 4387-4394.
- [23] Baird, C.. 2002. Química Ambiental, Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrerra. 2ª Edição. Porto Alegre. Bookman.
- [24] Colombelli, R., Capasso, F., Gmachl, C., Treducucci, A., Sergent, A.M., Hutchinson, A.L., Sivco, D.L., Cho, A.Y., 2000, Intersubband electroluminescence from long-side-cleaved quantum-cascade *LASERS* above threshold: Investigation of phonon bottleneck effects, *Applied Physics Letters*, **77**, 3893-3895.
- [25] Colombelli, R., Capasso, F., Gmachl, C., Hutchinson, A.L., Sivco, D.L., Tredicucci, A., Wanke, M.C., Sergent, A.M., Cho, A.Y., 2001, Far infrared surface plasmon quantum cascade *LASERS* at 21.5 μm and 24 μm wavelengths, *Applied Physics Letters*, **78**, 2620-2622.
- [26] Da silva, M.G., Vargas, H., Miklós, A., Hess, P., 2004, Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade *LASER*, *Applied Physics B - LASER and Optics*, **78**(6), 677-680.

- [27] Da Silva, M.G., De Oliveira, J.G., Vitoria, A.P., Correa, S.F., Pereira, M.G., Cam-
postrini, E., Santos, E.O., Cavalli, A., Vargas, H., 2005, Photoacoustic study of the
influence of the cooling temperature on the CO₂ emission rate by *Carica papaya*
L. in modified atmosphere, *Journal de Physique IV*, **125**, 877-879.
- [28] Davis, Mackenzie A., Cornwell, David A.(1998) Introduction to environmental en-
gineering. 3^a edição. WCB-MGraw-Hill.
- [29] Erisman, J.W., Hensen, A., Mosquera, J., Sutton, M., Fowler, 2005,D., Deposition
monitoring networks: what monitoring is required to give reasonable estimates of
ammonia/ammonium?, *Environment pollution*, **135**, 419-431.
- [30] Faist, J., Capasso, F., Sirtori, C., Sivco, D., Hutchinson, A.L., Chu, S.N.G.,
Cho, A.Y., 1993, Mid-infrared field-tunable intersubband electroluminescence at
room temperature by photon-assisted tunneling in coupled-quantum wells, *Applied*
Physics Letters, **64**, 1144-1146.
- [31] Faist, J., Capasso, F. Sivco, D.L., Sistori, C., Hutchinson, A.L., Cho, A.Y., 1994,
Quantum Cascade *LASER*, *Science*, **264**, 553-556.
- [32] Faist, J., Capasso, F., Sirtori, C., Sivco, D.L., Hutchinson, A.L., cho, A.Y., 1994,
Vertical transition quantum cascade *LASER* with Bragg confined excited state,
Applied Physics Letters, **66**, 538-540.
- [33] Faist, J., Capasso, F., Sirtori, C., Sivco, D.L., Hutchinson, A.L., Cho, A.Y., 1995,
Continuos wave operation of a vertical transition quantum cascade *LASER* above
 $T = 80K$, *Applied Physics Letters*, **67**, 3057-3059.
- [34] Faist, J., Capasso, F., Sirtori, C., Sivco, D.L., Baillargeon, J.N., Hutchinson, A.L.,
Chu, S.G., Cho, A.Y., 1996, High power mid-infrared ($\lambda \approx 5\mu m$) quantum cascade
LASERs operating above room temperature, *Applied Physics Letters*, **26**, 3680-
3682.
- [35] Faist, J., Gmachl, C., Capasso, F., Sirtori, C., Sivco, D.L., Baillargeon, J.N., Cho,
A.Y., 1997, Distributed feedback quantum cascade lasers, *Applied Physics Letters*,
70, 2670-2672.

- [36] Fontes, N., Partridge, J., HALLING, P. J., BARREIROS, S., 2002, Zeolite Molecular Sieves Have Dramatic Acid-Base Effects on Enzymes in Nonaqueous Media, *Biotechnology and Bioengineering*, **77**(3), 296-305.
- [37] VanLoon, G.W., Duffy, S.J.. (2001). Environmental Chemistry - A global perspective. New York - United States of America. *Oxford University Press*.
- [38] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. 1997. Chemistry of the Elements 2nd Edn., Oxford:Butterworth-Heinemann.
- [39] Gmachl, C., Tredicucci, A., Sivco, D.L., Hutchinson, A.L., Capasso, F., Cho, A.Y., 1999, Bidirectional semiconductor *LASER*, *Science*, **286**, 749-752.
- [40] Gmachl, C., Capasso, F., Sivco, D.L., Cho, A.Y., 2001, Recent progress in quantum cascade *LASERS* and applications, *Reports Progress in Physics*, **64**, 1533-1601.
- [41] The condensed chemical dictionary, ninth edition, revised by Gessner G. Hawley. 1977, Litton Educational Publishing, Inc., EUA, New York.
- [42] Hansen, B., Norberg, P., Rasmussen, K. R., 1998, Atmospheric ammonia exchange on a heathland in Denmark, *Atmospheric Environment*, **32**(3), 461-464.
- [43] Hekkert, S.T., Staal, M.J., Nabben, R.H.M., Zuckermann, H., Persijn, S., Stal, L.J., Voeselek, L.A.C.J., Harren, F.J.M., Reuss, J., Parker, D.H., 1998, Laser photoacoustic trace gas detection, an extremely sensitive technique applied in biological research, *INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY*, **26**, 157-175.
- [44] Henningsen, J., Melander, N., 1997, Sensitive measurement of adsorption dynamics with nonresonant gas phase photoacoustics, *Applied Optics*, **36**(27), 7037-7045.
- [45] Henningsen, J., Melander, N., 1999, A photoacoustic study of adsorption, *Review Scientific Instruments*, **463**, 78-80.
- [46] Karbach, A., Hess, P., 1986, Photoacoustic signal a cylindrical resonator: Theory and *LASER* experiments for CH_4 and C_2H_6 , *J.Chem. Phys.*, **84**(6), 2945-2952.
- [47] <www.hitran.com>.

- [48] Hofstetter, D., Beck, M., Aellen, T., Faist, J., 2001, Continuous wave operation of a $9.3\mu\text{m}$ quantum cascade *LASERS* on a Peltier cooler, *Applied Physics Letters*, **78**, 1964-1966.
- [49] Housecroft, C. E., Sharpe, A. 2001. Inorganic Chemistry, Harlow UK:Prentice Education.
- [50] Kazarinov, R.F., Suris, R.A., 1971, Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, *Soviet Physics Semiconductors - USSR* 5, Volume 5 Número 4, 707-709.
- [51] Kogelnik, H., Shank, C.V., 1971, Coupled-Wave theory of distributed feedback *LASERS*, *Journal of Applied Physics*, **43**, 2327-2335.
- [52] Kohler, R., Gmachl, C., Tredicucci, A., Capasso, F., Sivco, D.L., Chu, S.N.G., Cho, A.Y., 2000, Single mode tunable, pulsed, and continuous wave quantum cascade distributed feedback *LASERS* at $\lambda \approx 4.6 - 4.7\mu\text{m}$, *Applied Physics Letters*, **76**, 1092-1094.
- [53] Kosterev, A. A., Tittel, F. K., 2002, Chemical sensors based on quantum cascade *LASERS*. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **38**, 582-591.
- [54] Kosterev, A.A., Tittel, F.K., Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser, *Applied Optics*, **43**(33), 6213-6217.
- [55] Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, **40**, 1361.
- [56] Luz, A.B., (1995). Zeólitas: Propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral. Centro de Tecnologia Mineral. **68**.
- [57] McAndrew, J.J.F., Znamensky, D., DeBord, D., Unman, R., 1995, Interaction of gas-phase organic molecules with aluminum and electropolished stainless steel tubing, *Analytical Chemistry*, **67**(17), 3075-3078.
- [58] Miklós, A., Hess, P., 2001, Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology, *Review of Scientific Instruments*, **72**, 1937-1955.

- [59] Miklós, A., Hess, P., 2001, Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**(4), 1937-1955.
- [60] Müller, A., Beck, M., Faist, J., 1999, Electrically tunable, room temperature quantum cascade *LASERS*, *Applied Physics Letters*, **75**, 1509-1511.
- [61] Ni, Ji-Qin, Heber, A. J., Diehl, C.A., Lim, T.T., 2000, Ammonia, Hydrogen Sulphide and Carbon Dioxide Release from Pig Manure in Under-floor Deep Pits, *J Agric Engng Res*, **77**(1), 53-66.
- [62] Paiva, P.R.P., Monte, M.B.M., Falcão, G.F., Diaz, M.P., Morante, F.E., 2005, Caracterização tecnológica das zeólitas naturais da costa equatoriana e sua aplicação como adsorvente de $(NH_4)_2SO_4$, Resumo em anais de Congresso: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal, Rio Grande do Norte.
- [63] Pereira, T., Baptista-Filho, M., Correa, S.F., De Oliveira, J.G., Da Silva, M.G., Vargas, H., 2005, Photoacoustic technique applied to ethylene emission in passion fruit seedlings: An experimental approach, *Journal de Physique IV*, **125**, 865-867.
- [64] Petersen, S.O., Sommer, S.G., Aaes, O., Soegaard, K., 1998, Ammonia losses from urine and dung of grazing cattle: effect of N intake, *Atmosphere Environment*, **32**(3), 295-300.
- [65] Pushkarsky, M. B., Webber, M. E., Baghdassarian, O. Narasimhan, Patel, L. R. C. K. N., 2002, Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications, *Appl. Phys. B*, **75**, 391-396.
- [66] Pushkarsky, M. B., Webber, M. E., Patel, C. K. N., 2003, Ultra-sensitive ambient ammonia detection using CO₂-laser-based photoacoustic spectroscopy, *Appl. Phys. B*, **77**, 381-385.
- [67] Relatório Técnico Final: Inovação tecnológica no uso de minerais na agricultura. Projeto AGROMIN. Centro de Tecnologia Mineral - MCT. 2005.
- [68] Remard, J.J., Calidonna, S.E., Henley, M.V., 2004, Fate of ammonia in the atmosphere - a review for applicability to hazardous releases, *Journal of Hazardous Materials*, **B108**, 29-60.

- [69] Rezende, N.G.A.M., Angélica, R.S., 1999, Sedimentary zeolites in Brazil, *Miner. Petrogr. Acta*, **42**, 71-82.
- [70] Rochat, M., Faist, J., Beck, M., 1998, Far infrared ($\lambda = 88\mu\text{m}$) electroluminescence in a quantum cascade structure, *Applied Physics Letters*, **73**, 3724-3726.
- [71] Rooth, R.A., Verhage, A.J.L., Wouters, L.W., 1990, Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide, *Applied Optics*, **29**(25), 3643-3651.
- [72] Rothman, L.S., *et al*, 2005, The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **96**, 139-204.
- [73] Scamarcio, G., Capasso, F., Sirtori, C., Faist, J., Hutchinson, A.L., Sivco, D.L., Cho, A.Y., 1997, *Science*, **276**, 773-776.
- [74] Schilt, S., Thévenaz, L., Niklès, M., Emmenegger, L., Hüglin, C., 2004, Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications, *Spectrochim. Acta A*, **60**, 3259-3268.
- [75] Schilt, S., Thévenaz, L., 2006, Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: Theoretical description and experimental results, *Infrared physics & technology*, **48**, 154-162.
- [76] Schmid, T., 2006, Photoacoustic spectroscopy for process analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 1071-1086.
- [77] Schmohl A., Miklos A., Hess P., 2001, Effects of adsorption-desorption processes on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia, *APPLIED OPTICS*, **40**(15), 2571-2578.
- [78] Sigrist, Markus W., (1994) Chemical Analysis - Air monitoring by spectroscopic techniques. Vol. 127. Ed Wiley-Interscience Publication.
- [79] Sigrist, Markus W. . (1994) Chemical Analysis - Air monitoring by spectroscopic techniques. Vol. 127. Ed Wiley-Interscience Publication. Apud Morse, P.M., Ingard, K.U., 1986, Theoretical acoustics. Princeton University Press University, Princeton, New Jersey, EUA.

- [80] Sigrist, M.W., Fischer, C., 2005, Perspectives of laser-photoacoustic spectroscopy in trace gas sensing, *Journal de Physique IV*, **125**, 619-625.
- [81] Souther, L., Small-Johnson, J., Messing, R. B.. 2000. A description of agricultural releases of anhydrous ammonia in Minnesota, *Chemical health & safety*, Division of chemical health and safety of the American Chemical Society, Elsevier Science Inc.
- [82] Stewart, B.A., Soil conditioners, 1975, *Madison: Soil Science Society of American*, **7**, 186.
- [83] Thöny, A., Sigrist, W., 1995, New developments in CO₂-LASER photoacoustic monitoring of trace gases, *Infrared Phys. Technol*, **36**, 585-615.
- [84] Tredicucci, A., Capasso, F., Gmachl, C., Sivco, D.L., Hutchinson, A.L., Cho, A.Y., Faist, J., Scamarcio, G., 1998, *Applied Physics Letters*, **72**, 2388-2390.
- [85] Ugucione, C., Felix, E. P., Da Rocha, G. O., Cardoso, A. A., 2002, Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO₂ and NH₃ in Araraquaras region - SP, *Eclética Química*, **27**, n. spec., Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000200009&lng=en&nrm=iso>. Access on: 09 Jan 2007. doi: 10.1590/S0100-46702002000200009.
- [86] Verdeyen, J.T., 1989, *LASERs Electronics*, Segunda Edição, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, EUA.
- [87] Webber, M. E., Baer, D. S., Hanson, R., 2001, Ammonia monitoring near 1.5 m with diode-laser absorption sensors, *Appl. Opt.*, **40**, 2031-2042.
- [88] Webber, M.E., MacDonald, T., Pushkarsky, M.B., Patel, C.K.N., Zhao, Y., Marcillac, N., Mitloehner, F.M., 2005, Agricultural ammonia sensor using diode LASERs and photoacoustic spectroscopy, *Meas. Sci. Technol.*, **16**, 1547-1553.
- [89] Welch, D.C., Colls, J.J., Demmers, T.G.M., Wathes, C.M., 2005, A methodology for the measurement of distributed agricultural sources of ammonia outdoors - Part. 1: validation in a controlled environment, *Atmospheric Environment*, **39**, 6663-672.

- [90] Yamulki, S., Harrison, R.M., Goulding, K.W.T., 1996, Ammonia surface-exchange above an agricultural field in southeast England, *Atmospheric Environment*, **30**, 109-118.