DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS
DE METAIS POR ESPECTROS
COPIA DE DEFLEXÃO FOTO-
TÉRMICA

MAURO HENRIQUE DE PAULA

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, para obtenção do título
de Doutor em Ciências (Física
Aplicada).

Orientador: Prof.Dr. Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

MAURO HENRIQUE DE PAULA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26 DE janeiro DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter

- Orientador

Dr. Máximo Siu Li

Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

Dr. Helion Vargas

Dr. Robert Lee Zimmerman

À Helena,
Paola,
Flávia e
Carmem.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter pela orientação, pelas sugestões e pela ajuda com o texto final.

Ao Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas pelo incentivo e apoio que tem me proporcionado desde o momento em que tive o privilégio de conhecê-lo.

Ao Prof. Dr. Robert L. Zimmerman pelo entusiasmo e interesse.

Ao Sílvio Crestana, Paulo E. Cruvinel e Paulo H. Vallim - que formam o grupo inicial de pesquisadores da UAPDIA - pela acolhida, pela confiança e pela amizade.

Ao Clóvis I. Biscegli, Luiz A. Colnago, Ladislau Martins Neto, Ladislau M. Rabelo e Renato Rosseto pela colaboração, espírito de equipe e pela amizade.

Ao Aparecido A. Carvalho pelas proveitosas discussões e pela amizade.

Ao Dario, Ervino, Adão, Celso e Lucas pela colaboração e bom ambiente de trabalho.

Ao Joel Marcondes e Renê de Oste pelos serviços técnicos, pela presteza, boa vontade e amizade.

Ao Dr. Eládio Pimentel, do CETEC, que gentilmente cedeu a resina de troca iônica que foi usada nas primeiras análises.

À Terezinha Fantini, da Faculdade de Química da UFMG, pela colaboração e amizade demonstradas na cessão dos padrões de cobalto, níquel e cádmio.

Aos funcionários e técnicos da EMBRAPA-UAPDIA - pelo excelente ambiente de trabalho.

À U.S.P. através dos professores, funcionários, técnicos e alunos.

Ao Valentim pelos minuciosos desenhos.

À Isabel, do Laboratório da Bio-Física, pela ajuda com as amostras.

À Eveli pelo cuidadoso serviço de datilografia.

À CNEN pelo apoio financeiro desde os tempos do mestrado.

Enfim, a todos que apoiaram e contribuíram para a elaboração e finalização deste trabalho.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO II - A ESPECTROSCOPIA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA...	 4
2.1. Introdução	4
2.2. O Tratamento Simplificado de Badoz, Fournier e Boccara	5
2.2.1. A Distribuição da Temperatura..	5
2.2.2. A Deflexão do Feixe de Prova...	11
2.3. Os Casos Especiais da Teoria de Rosencwaig e Gersho	13
 CAPÍTULO III - O ESPECTRÔMETRO DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA.....	 17
3.1. O Perfil do Laser de Prova na Posição da Amostra	19
3.2. A Menor Deflexão Detectável.....	23
3.3. O Limite de Detecção de ΔT_m	26
3.4. A Variação do Sinal com a Freqüência de Modulação do Feixe de Excitação.....	27
3.5. A Variação do Sinal com a Potência do Feixe de Excitação	30
3.6. A Medida da Difusividade Térmica do CCl ₄	31
3.7. Comentários e Conclusões	34
 CAPÍTULO IV - PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS	 35
4.1. Espectros Fototérmicos do Cobalto, Ní- quel e Cobre em Resina de Troca Iônica.	36
4.2. Variação dos Sinais Fototérmicos com a Concentração	39
4.3. Comentários e Conclusões.....	43

CAPÍTULO V - DADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS RESULTADOS..	45
5.1. Análise dos Fluents	46
5.2. Análise dos Metais na Resina por E.D.F..	
5.3. Amostras Termicamente Espessas e Radiação Espalhada	
CAPÍTULO VI - COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES	61
APÊNDICE I - Espectros Fototérmicos de Óxidos de Terras Raras	64
APÊNDICE II - Uma Célula Fototérmica Aberta para Medidas "In Vivo".....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 (a) A.D.F. na configuração transversal	6
(b) Deflexão do feixe de prova	6
Figura 2 - Distribuição da temperatura na amostra.....	7
Figura 3 - Perfil de distribuição da amplitude máxima do fluxo luminoso modulado	9
Figura 4 - Distribuição da temperatura no fluido.....	12
Figura 5 - Esquema da câmara fotoacústica para a teoria de Rosencwaig e Gersho.....	14
Figura 6 - Representação esquemática de alguns casos es- peciais	14
Figura 7 - Esquema do espectrômetro de deflexão fototér- mica de duplo-feixe	17
Figura 8 - Resposta do detector de posição no foco do laser de prova	20
Figura 9 - Correlação entre os dados experimentais e a in- tegral da distribuição da intensidade.....	23
Figura 10 - Perfil do laser na posição normal de opera- ção do detector	24
Figura 11 - Resposta do detector de posição versus a po- sição do feixe de prova	25
Figura 12 - Variação do sinal com a frequência	28
Figura 13 - Dependência do sinal com a potência	30
Figura 14 - Dependência do sinal com a posição do feixe de prova	32

	Pág.
Figura 15 - Dependência da fase do sinal com relação à posição do feixe de prova	33
Figura 16 - Espectro fototérmico do cobalto em configuração de duplo feixe.....	37
Figura 17 - Razão do espectro fototérmico da resina catiônica Merck I percolada com 2 litros de uma solução aquosa com 35 ppm de Ni.....	38
Figura 18 - Razão do espectro fototérmico da resina catiônica Merck I percolada com 2 litros de uma solução aquosa com 30 ppm de Cu.....	38
Figura 19 - Razão da deflexão fototérmica S_{Co}/S_r em função da concentração de íons de cobalto na solução	40
Figura 20 - Razão da deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r em função da concentração de íons de cobre na solução	41
Figura 21 - Razão da deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r (veja Figura 20) em função da concentração dos íons de cobre na resina	42
Figura 22 - Razão dos sinais de deflexão fototérmica S_{Co}/S_r das amostras com concentrações mais baixas	53
Figura 23 - Razão dos sinais de deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r das amostras com concentrações mais baixas	54
Figura A.1- Espectro fototérmico em configuração de feixe único: CeO_2 com 0,1% de Dy_2O_3	66
Figura A.2. Espectro fototérmico em configuração de feixe único: CeO_2 com 0,5% de Dy_2O_3	67

Figura A.3. Espectro fototérmico em configuração de feixe único: CeO_2 com 1,0 % de Dy_2O_3	68
Figura A.4. Espectro fototérmico em configuração de feixe único do CeO_2	69
Figura A.5. Espectro fototérmico em configuração de feixe único Dy_2O_3	70
Figura A.6. Esquema da célula fototérmica aberta acoplada ao cabo ótico	73
Figura A.7. Espectro de carbono obtido com o transdutor de LiNbO_3 em configuração de feixe único	74
Figura A.8. Magnitude do sinal fototérmico do carbono e a potência incidente Transdutor: LiNbO_3	75
Figura A.9. Espectros fototérmicos "in-vivo" e "in-vitro" da folha de avenca " <i>Polypodium adiantum</i> " mostrando a banda da clorofila entre 600 e 70 nm	76

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela I - Valores dos parâmetros da resina e dos metais	43
Tabela II - Análise do efluente e a retenção na resina (Cu)	46
Tabela III - Análise do efluente da solução de cobalto ...	47
Tabela IV - Massa de cobalto retido na resina	48
<hr/>	
Tabela V - Sinais fototérmicos das amostras de cobalto..	50
Tabela V - a: Resultados da série de 4 medidas da amostra 13	50
Tabela V - b: Resultados da série de 4 medidas da amostra 15	50
Tabela VI - Sinais fototérmicos das amostras de cobre ...	52

RESUMO

Apresentamos um novo método de determinação quantitativa de traços em soluções aquosas. O método envolve a percolação das soluções em resina de troca catiônica Merck I e a análise por espectroscopia de deflexão fototérmica (E.D.F.). Amostras contendo cobre, cobalto e níquel apresentam excelentes características e permitem a detecção destes metais a nível de 9 ppb para o cobalto e 170 ppt para o cobre. O limite de detecção do níquel é semelhante ao do cobalto.

Construímos o espectrômetro de deflexão fototérmica utilizado, que é descrito em detalhes, e que tem as seguintes características: deflexão mínima detectável, 10^{-8} rad; sensibilidade angular, 20 V/rad; variação mínima de temperatura detectável, 10^{-6} °C; região espectral, 250-1600 nm.

O efeito do espalhamento da luz nos sinais fototérmicos é discutido.

ABSTRACT

We present a new method for quantitative analyses of traces in aqueous solution. The method involves the percolation of the solutions using a Merck I cationic exchange resin followed by an analysis by photothermal deflection spectroscopy (P.D.S.). Samples containing copper, cobalt and nickel present excellent characteristics and allow the detection of those metallic ions at levels down to 9 ppb (parts per billion) for cobalt ions and 170 ppt (parts per trillion) for the copper ions. The detection limit for nickel ions is basically the same as for cobalt.

The analysis were performed with a homemade photothermal deflection spectrometer, described in detail, having the following characteristics: minimum detectable deflection, 10^{-8} rad; angular sensibility, 20 V/rad; lowest detectable sample temperature variation, 10^{-6} °C; espectral range, 250 - 1600 nm.

The effects of light scattering on photothermal signal is discussed.

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

Neste trabalho é apresentado um método de detecção de traços de metais em água por espectroscopia de deflexão fototérmica (E.D.F.). Este método é baseado na percolação da solução aquosa em resina de troca iônica e posterior análise desta resina - adequadamente preparada - em um espectrômetro de deflexão fototérmica. Este equipamento foi desenvolvido como parte deste trabalho, sendo apresentadas suas características.

Utilizamos nestas análises uma das características mais importantes das espectroscopia fototérmica - a que permite a obtenção de informações sobre o coeficiente de absorção ótica, de certas amostras oticamente opacas. Ao contrário das espectroscopias óticas convencionais nas quais detecta-se a intensidade da luz do feixe transmitido ou refletido pela amostra, as espectroscopias fototérmicas (ver Capítulo II) fundamentam-se na detecção do aquecimento da amostra devido à energia transferida à mesma pelos fótons que com ela interagem.

Além da espectroscopia de deflexão fototérmica^{1,2,3} pode-se citar como exemplos mais conhecidos de espectroscopias correlatas, a espectroscopia fotoacústica (que utiliza como transdutor um microfone^{4,5,6,7,8} ou um material piezoelétrico^{9,10,11,12}), técnicas de interferometria^{13,14} ou a formação de lentes térmicas^{15,16}.

A primeira observação de um efeito fototérmico data de 1880 e é devida a Alexander Graham Bell que, na tentativa de criar um telefone ótico, verificou que quando um feixe de luz,

interrompido periodicamente, incidia em um sólido colocado em uma câmara selada apareciam ondas sonoras que podiam ser ouvidas por meio de um tubo acoplado à câmara. A partir da descoberta de Bell, Tyndall e Röntgen observaram (1881) que também eram produzidas ondas acústicas quando um gás contido em uma câmara selada era iluminado por um feixe de luz modulada. Neste período foram feitas experiências com uma variedade de sólidos, líquidos e gases tendo estes trabalhos despertado algum interesse sendo entretanto logo abandonado caindo este efeito no esquecimento, reduzido à condição de uma curiosidade e sem maior interesse...

Após cerca de cinquenta anos de abandono, o fenômeno foi empregado no estudo de absorção da radiação infra-vermelha em gases, já utilizando microfones. Desde então tornou-se uma técnica usual no estudo dos gases. Entretanto, para amostras sólidas e líquidas a técnica só foi retomada no início da década passada, paralelamente ao desenvolvimento da eletrônica e dos lasers.

O atual campo de aplicação das técnicas fototérmicas é muito vasto, tanto sob seus aspectos espectroscópicos ou não. Estas aplicações incluem a obtenção de coeficientes de absorção ótica em sólido¹⁷, líquidos¹⁸ e gases¹⁹, determinação da eficiência quântica de materiais luminescentes²⁰, determinação de dicróismo foto-induzido²¹, corrosão²², espessura de filmes finos²³, defeitos sub-superficiais²⁴ e mesmo medidas "in-vivo" na obtenção da absorção ótica da pele²⁵.

Especificamente em detecção de traços, as técnicas fototérmicas têm sido empregadas na detecção de concentrações ultra-baixas de gases^{19,26-29}. A técnica também tem se mostrado adequada na análise de traços em líquidos apesar dos poucos comunicados que têm aparecido na literatura. Dovichi e Harris³⁰ usaram um laser de He - Ne na detecção de traços de cobre (II) por lentes térmicas. Mais recentemente Deng et al³¹ também utilizaram a forma-

ção de lentes térmicas em medidas de traços de cobalto na forma de Pan - Co (III) obtendo uma detectividade mínima de 12 ppb. Usando um tubo de cerâmica piezoelétrica como transdutor, Lahman et al³² detectaram traços de caroteno β em clorofórmio com um limite de detecção de $0,08 \text{ ng/cm}^3$ (correspondente a um coeficiente de absorção ótica de $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Oda et al³³, também utilizando cerâmica piezoelétrica, detectaram cádmio em Penicilinum Ochro-Chloron com limite de detecção de $0,02 \text{ ng/l}$ (14 ppt) e observaram que este valor corresponde aproximadamente duas ordens de grandeza melhor do que os resultados obtidos por análise colorimétrica (3 ng/l).

Utilizando uma câmara fotoacústica, Jin et al³⁴ determinaram teores de água em papel, leite em pó e SCP ("Single-Cell Protein") com uma precisão de $\pm 0,1\%$ em peso, com uma faixa linear (não saturada) de até 12% de umidade.

Em 1985, Field et al³⁵ publicaram um artigo sobre a determinação quantitativa de cobre em sílica-gel por espectroscopia de deflexão fototérmica, com sensibilidade semelhante a que obtivemos, usando a mesma técnica (E.D.F.) mas com metodologia diferente.

CAPÍTULO II

A ESPECTROSCOPIA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA

2.1. Introdução

Quando um feixe modulado de radiação eletromagnética incide sobre um dado meio (neste trabalho, a não ser que haja indicação em contrário, estará se tratando de amostras sólidas), ocorre uma variação periódica da temperatura devida à energia absorvida pelas amostras.

Na Espectroscopia Fotoacústica (E.F.A.) o sinal acústico causado por esta variação de temperatura pode ser detectado tanto por um microfone quanto por um transdutor piezoelétrico.

Na Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (E.D.F.) o aquecimento e resfriamento da amostra comunicados ao gás (ou líquido) adjacente à mesma produz uma variação do índice de refração fazendo com que exista um gradiente do índice nas vizinhanças da superfície da amostra. Um feixe de prova propagando próximo e ao longo da superfície (deflexão fototérmica transversal) será então defletido. Medindo-se a deflexão do feixe de prova pode-se obter informações óticas e térmicas da amostra. A previsão da deflexão do feixe de prova envolve o cálculo da distribuição da temperatura na amostra e no fluido adjacente e também o cálculo da propagação do feixe de prova nas proximidades (ou dentro, caso da deflexão fototérmica colinear^{3,19}). Foram publicados vários trabalhos^{2, 3, 5, 8} que apresentam estes tratamentos teóricos com diversos graus de rigor e abrangência. Jackson et al³, por exemplo, apresentam um tratamento tridimensional unificado para a E.D.F., pulsada ou não, tanto colinear quanto transversal, de sólidos, gases e líquidos.

Apresentamos a seguir uma ilustração da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica na configuração transversal (que foi a utilizada) conforme o tratamento dado por Badoz et al³⁶. Trata-se de um tratamento simplificado, unidimensional, dando uma visão dos aspectos essenciais da E.D.F.

2.2. O Tratamento Simplificado de Badoz, Fournier e Boccara³⁶

Considerando uma amostra sólida e uma configuração de E.D.F. transversal (Figura 1.a), o tratamento está dividido em duas partes: um estudo térmico para se conhecer a distribuição espacial e temporal da temperatura e um estudo da deflexão do feixe de prova.

2.2.1. A Distribuição da Temperatura

Como mostrado na Figura 1 considera-se um feixe de excitação modulado $\phi = \phi_0 \cdot (1 + \cos \omega t)$, de frequência $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ incidindo sobre a amostra que se aquece. O calor se difunde no sólido e no fluido adjacente (aqui, o ar). Em regime estacionário teremos um escoamento de calor que é a superposição de um regime permanente e de um regime periódico.

A solução do problema térmico é dividida em duas partes: uma considera o aquecimento devido à absorção do feixe de excitação (fonte interna) e a outra considera a difusão do calor produzido em outra parte da amostra.

Figura 1: (a) A.D.F. na configuração transversal , onde ϕ é o fluxo modulado do feixe de excitação, F é o feixe de prova e D o detector de posição.

(b) Ampliação da figura 1.a para detalhar o comportamento da deflexão do feixe de prova.

A difusão do calor pode ser aproximado pelo clássico problema da propagação de calor em uma parede plana. Considera-se um meio material sólido limitado por dois planos paralelos localizados nas abcissas 0 e l (Figura 2).

A temperatura no plano localizado na origem P_0 é suposta de forma

$$T = T_c + \Delta T_m \cdot \exp i\omega t \quad \text{com } T_c = \text{cte} \quad (1)$$

e a temperatura no outro plano, P ($x = l$), é suposta constante e que $T_c > T_l$.

A distribuição da temperatura é obtida por meio da lei da propagação de calor de Fourier:

Figura 2. Distribuição da temperatura na amostra

(a) --- $T_1(x)$: Componente permanente da temperatura

(b) --- $T_2(x,t) / \Delta T_m$ } para $\omega t = 2m\pi$.
 — $\cos(\omega t - 2\pi x/\zeta)$ }
 - - - $\exp(-2\pi x/\zeta)$

(c) - . - $T_2(x,t) / \Delta T_m$ } para $\omega t = 2m\pi + \pi/2$.
 — $\cos(\omega t - 2\pi x/\zeta)$ }
 - - - $\exp(-2\pi x/\zeta)$

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

onde k é a condutividade térmica (cal/cm - seg - °C), ρ a densidade e C o calor específico.

A temperatura em regime estacionário para um plano de abscissa x situado entre 0 e ℓ obtida através da solução de (2) com as condições de contorno indicadas no parágrafo anterior (T_c e T_ℓ) e supondo-se que $\ell \gg \lambda$ (se não fosse, T_ℓ não seria constante) é dado por

$$T(x) = \underbrace{T_c - \frac{T_c - T_\ell}{\ell}}_{T_1(x)} + \underbrace{\Delta T_m \cdot \exp - 2 \pi \frac{x}{\zeta} \cdot \exp i(\omega t - \frac{2 \pi x}{\zeta})}_{T_2(x)} \quad (3)$$

$$\text{com } \zeta = 2 \pi \sqrt{\frac{2 k}{\rho \cdot C \cdot \omega}} = 2 \pi \mu \quad (4)$$

onde μ é o comprimento de difusão térmica à frequência de modulação $\nu = \omega / 2 \pi$. A Figura 2 mostra que a uma distribuição linear da temperatura $T_1(x)$ (Figura 2.a) se supõe uma distribuição periódica e amortecida, mostrada em dois instantâneos:

$$t = 2 m \pi / \omega \text{ (Figura 2b) e } t = \frac{1}{\omega} (2 m \pi + \frac{\pi}{2}) \text{ (Figura 2c)}$$

sendo m um número inteiro.

O parâmetro λ é importante porque a uma distância $\zeta = 2 \pi \mu$ (onde μ é o comprimento de difusão térmica) da superfície a variação periódica da temperatura já está amortecida. ζ é denominado comprimento de propagação da onda.

A outra parte do problema térmico, ou seja o aquecimento da amostra devido a absorção do feixe, é tratado como um proble

ma em que a fonte interna é o feixe absorvido.

Considerando a penetração de um fluxo luminoso periódico $\phi(t)$ na amostra, a distribuição espacial do fluxo será

$$\phi(x,t) = \phi_0 (1 + \cos \omega t) \exp(-\beta x) = \phi_0 (1 + \cos \omega t) \exp\left(-\frac{x}{\mu_\beta}\right)$$

onde β é o coeficiente de absorção ótica da amostra e $\mu_\beta = \frac{1}{\beta}$ é o comprimento de absorção ótica (a uma distância μ_β da superfície o feixe tem reduzido sua intensidade para $\frac{1}{e}$ do seu valor inicial).

O cálculo da temperatura média de uma camada de espessura μ_s (pode-se considerar que durante um período de modulação o calor praticamente não se difunde mais do que a uma distância μ_s) é feito a partir da consideração de que a energia térmica que é fornecida pelo feixe de excitação a esta camada serve apenas para aquecê-la. São examinados dois casos extremos: $\mu_s \gg \mu_\beta$ e $\mu_s \ll \mu_\beta$.

Figura 3. Perfil de distribuição de amplitude máxima do fluxo luminoso modulado.

a) $\mu_\beta \gg \mu_s$ (Figura 3a)

O feixe de excitação é pouco atenuado e o calor difunde-se mal. É o caso de uma amostra transparente e má condutora térmica. A energia térmica que é fornecida à primeira camada (espessura = μ_s) durante $\frac{1}{2\nu}$ período é

$$Q = \frac{\phi_0 \cdot S}{2\nu} [1 - \exp(-\mu_s \cdot \beta)] \sim \frac{\phi_0 \cdot S}{2\nu} \beta \mu_s \quad (6)$$

A variação máxima da temperatura desta camada (que é a superficial) será então

$$\Delta T_m = \frac{Q}{m \cdot C_s} = \frac{Q}{\rho_s \cdot \mu_s \cdot C_s \cdot S}$$

$$\Delta T_m \sim \frac{\phi_0 \cdot \beta}{2\nu \rho_s C_s} \quad (7)$$

onde S é a área iluminada;

ρ_s é a densidade da amostra;

C_s é o calor específico da amostra;

ν é a frequência de modulação do feixe.

b) $\mu_s \gg \mu_\beta$ (Figura 3b)

Neste caso a luz penetra pouco na amostra e o calor se difunde bem. Toda a energia do feixe é absorvida na primeira camada e a difusão em um período se limitará a esta camada. Assim toda a energia é utilizada para aquecer a camada (nos dois casos está-se considerando que a difusão do calor para o ar é muito pequena).

Assim tem-se

$$Q = \frac{\phi_0 S}{2\nu} \sim \rho_s \cdot \mu_s \cdot S \cdot C_s \cdot \Delta T_m$$

$$\text{logo } \Delta T_m \sim \frac{\phi_0}{2\nu} \cdot \frac{1}{\rho_s \cdot C_s \cdot \mu_s} \quad (8)$$

2.2.2. A Deflexão do Feixe de Prova

Nos dois casos especiais tratados em 2.2.1. vê-se que podendo-se medir ΔT_m pode-se ter informações sobre parâmetros térmicos e óticos das amostras. Pode-se medir ΔT_m medindo-se a deflexão de um feixe de prova que passa próximo à superfície da amostra.

Com o aquecimento da amostra, há uma pequena difusão de calor para o fluido adjacente à amostra. O aquecimento do fluido segue uma lei de distribuição de temperatura que é formalmente igual a do sólido (Figura 4).

Considerando apenas a componente modulada da temperatura, a expressão é então

$$\Delta T_f = \Delta T_m \exp - \frac{x}{\mu_f} \cos \left(\omega t - \frac{x}{\mu_f} \right) \quad (9)$$

onde $\mu_f = \left(\frac{2 \alpha_f}{\omega} \right)^{1/2}$ é o comprimento de difusão térmica no fluido e

$$\alpha_f = \frac{k_f}{\rho_f C_f} \text{ é a difusividade térmica do fluido.}$$

Pode-se ver pela Figura 4 que existe um gradiente de temperatura nas proximidades da superfície da amostra. A variação da temperatura produz uma variação no índice de refração criando assim um gradiente do índice que é normal à superfície da amostra. Assim, um feixe de prova passando paralelamente à superfície da

Figura 4. Distribuição da temperatura no fluido.

amostra e próximo dela (dentro de uma camada de espessura μ_f) será então defletido.

Medindo-se a deflexão estará se medindo o gradiente do índice, e assim o gradiente de temperatura e ΔT_m , que como foi visto pode fornecer informações térmicas e óticas da amostra.

O ângulo de deflexão do feixe de prova ψ (ver Figura 1b) é dado por

$$\psi = \frac{L}{n} \frac{dn}{dx} = \frac{L}{n} \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dx}$$

Pela lei de distribuição da temperatura no fluido (9) pode-se calcular $\frac{dT}{dx}$:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\sqrt{2} \Delta T_m}{\mu_f} \exp\left(\frac{-x}{\mu_f}\right) \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu_f} + \frac{\pi}{4}\right).$$

Assim:

$$\Psi(x, t) = \sqrt{2} \frac{L}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\Delta T_m}{\mu_f} \exp\left(-\frac{x}{\mu_f}\right) \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu_f} + \frac{\pi}{4}\right) \quad (10)$$

2.3. Os Casos Especiais da Teoria de Rosencwaig e Gersho⁵

A maior limitação da teoria simplificada apresentada na seção anterior advém da imposição da condição de que $T\ell = \text{constante}$. Isto limita o tratamento às amostras termicamente grossas: a espessura da amostra, ℓ_s , é muito maior que o comprimento de difusão térmica, $\mu_s = \left(2 \frac{\alpha_s}{\omega}\right)^{1/2}$.

Na teoria fotoacústica e na E.D.F. obtém-se a distribuição da temperatura da amostra e a partir da variação da temperatura na superfície da mesma pode-se calcular o deslocamento de um feixe de prova (E.D.F.) ou a variação da pressão (que pode ser medida por um microfone) induzida pela variação da temperatura na superfície da amostra.

A teoria fotoacústica desenvolvida por Rosencwaig e Gersho⁵ não apresentam as limitações da teoria simplificada comentadas no primeiro parágrafo desta seção. Os casos especiais de interesse obtidos por meio desta teoria são apresentados na Figura 6 (a expressão geral é complicada, assim é necessário estabelecermos algumas condições que tornam esta expressão relativamente simples para que possamos interpretar fisicamente alguns casos).

Na Figura 6, θ é a amplitude complexa da componente periódica da temperatura na superfície da amostra que faz a interface com o fluido ($x = 0$), a_f é o coeficiente de difusão térmica do fluido

$$\left[a_f = \left(\frac{\omega}{2 \alpha_f} \right)^{1/2} = \frac{1}{\mu_f} \right]$$

CASOS ESPECIAIS

Oticamente transparente ($\mu\beta > 1$)

Oticamente opaco ($\mu\beta \ll 1$)

Figura 5. Esquema da câmara fotoacústica para a teoria de Rosencwaig e Gersho.

Figura 6. Representação esquemática de alguns casos especiais.

μ_s e μ_b é o comprimento de difusão térmica da amostra e do suporte da amostra respectivamente (ver Figura 5);

K e K_b é a condutividade térmica da amostra e do suporte da amostra respectivamente (Ver Figura 5).

As condições físicas determinantes dos casos apresentados na Figura 6 são as representadas abaixo:

- Do lado esquerdo estão representadas as amostras transparentes ($\mu_b > \ell$). Suas propriedades térmicas são:

1.a) $\mu_s \gg \ell$; $\mu_s > \mu_b$ (sólidos termicamente finos). O sinal fotoacústico é proporcional a $\beta \ell$ e tem uma dependência em frequência de ω^{-1} . As propriedades térmicas do suporte da amostra entram na expressão do sinal:

1.b) $\mu_s > \ell$; $\mu_s < \mu_b$ (termicamente fino).

A expressão do sinal é idêntica ao caso 1.a.

1.c.) $\mu_s < \ell$; $\mu_s \ll \beta$ (termicamente grosso).

Neste caso o sinal é proporcional a $\beta \mu_s$ ao invés de $\beta \ell$. O sinal varia com $\omega^{-3/2}$.

. Do lado direito estão representados os sólidos opacos ($\mu_b \ll \ell$). Suas propriedades térmicas são:

2.a.) $\mu_s \gg \ell$; $\mu_s \gg \mu_b$ (termicamente fino).

O material é "opaco" fototermicamente assim como o é opticamente. O sinal independe de β . Os parâmetros térmicos do suporte entram na expressão do sinal. O sinal varia com ω^{-1} .

2.b.) $\mu_s < l; \mu_s > \mu_\beta$ (termicamente grosso)

A expressão do sinal é análoga a 2.a. apenas que os parâmetros térmicos do suporte são substituídos por aqueles da amostra.

2.c.) $\mu_s \ll l; \mu_s < \mu_\beta$ (termicamente grosso)

Neste caso está representado uma situação particularmente importante para a espectroscopia fototérmica. A amostra é oticamente opaca mas fototermicamente não. O sinal é proporcional a β . O sinal varia com $\omega^{-3/2}$.

O tratamento da distribuição da temperatura é o mesmo nos dois casos. Murphy e Aamodt² mostram que devido à similaridade das técnicas seus resultados podem ser escritos de uma maneira unificada, ou seja $S = \mathcal{T} T_s$ onde S é o sinal experimental; T_s é a temperatura na superfície da amostra e $\mathcal{T}$ é uma função que descreve a conversão da temperatura da superfície da amostra em uma voltagem de saída do detector.

CAPÍTULO III

O ESPECTRÔMETRO DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA

Para a obtenção dos dados experimentais apresentados neste trabalho desenvolvemos um espectrômetro de deflexão fototérmica de duplo feixe, cujo esquema é mostrado na Figura 7. Todo o conjunto foi montado sobre uma mesa apoiada em câmaras de ar para atenuar as vibrações provenientes do piso.

Figura 7. Esquema do Espectrômetro de Deflexão Fototérmica de Duplo-Feixe. (1) lâmpada de Xe de 450 W (Oriol 6163/6261) (2) Monocromador (Bausch & Lomb (338625 + rede 338679 (UV visível) e 338677 (IR # 1) (3) Modulador com lâmina especial (EGG 125-A) (4) Laser HeNe 1 mW (Spectra Physics 236) (5) colimador (6) câmara de aço inox com janela de quartzo Suprasil (7) Lock-in EGG 5204 (8) Lock-in 124 A (9) Circuito Divisor EGG 5204/96 (10) Registrador ECB 102 (L_1 à L_5) lentes de quartzo Suprasil (M_1) espelho (D_1) detector de posição (Centronix LD 2-5T) (D_2) detector do feixe de referência.

O espectrômetro detecta a deflexão do feixe de um laser de He-Ne de baixa potência que se propaga paralelamente à superfície da amostra e dentro de uma camada de espessura igual ao comprimento de difusão térmica, μ_f , do fluido (ver Capítulo II). Como foi visto anteriormente, a deflexão é causada pela variação periódica do índice de refração n , do gás ou do líquido, em frente da amostra que é a medida da variação periódica do gradiente da temperatura que ocorre quando a luz é absorvida pela amostra.

O feixe de excitação provém de uma lâmpada de Xe de 450 W de Oriel (modelo 6163/6261) acoplada a um monocromador de alta intensidade, f/ 3,5, Bausch & Lomb (33-86-25). A faixa espectral de 200-1600 nm é coberta por duas redes de difração UV-VIS (338679) e IR 1 (338677) e vários filtros para eliminar difrações de segunda ordem. O feixe é modulado por um "chopper" EGG-125-A modificado; um dos lados da lâmina foi revestido com um espelho de Al de alta reflectância de modo que se possa dispor de dois feixes de luz: o feixe refletido é focado em um detector cujo transdutor é uma cerâmica piezoelétrica (P.Z.T.) com a face exposta ao feixe, enegrecida. O detector tem uma resposta espectral constante (0,16 V/W a 13.8 Hz) na faixa espectral de operação e é usado para fornecer o sinal de referência para normalizar a resposta fototérmica.

Este detector é barato e simples de construir. Sua razão sinal/ruído = 1 corresponde a um feixe de luz com potência menor do que 1 μ W. Um detector deste tipo mostrou possuir ótimas características na dosimetria de raios-X³⁷.

O sinal de referência é analisado por um lock-in EGG 5204. O feixe que passa através do modulador ("chopper") é opticamente equivalente e é focalizado em uma amostra presa em um suporte dentro de uma câmara de aço inoxidável com janelas de quartzo. O suporte pode ser girado de modo a ajustar o ângulo de incidência

do laser com relação à amostra. A câmara de aço inoxidável, por sua vez, pode ser ajustada precisamente em duas direções horizontais ortogonais por meio de parafusos micrométricos. (menor escala: 10 μ m).

O feixe de prova provém de um laser de He-Ne de 1 mW da Spectra Physics, modelo 236, com um diâmetro de 2 mm, que é focalizado paralelamente à amostra. A deflexão periódica do laser é medida por um detector tipo quadrante (Centronic LD 2 - 5T) que consiste de dois foto-diodos de 2 x 0,5 mm separados por 0,1 mm. A posição deste detector pode ser ajustada numa direção transversal ao feixe de prova por meio de um parafuso micrométrico. Os sinais provenientes dos dois foto-diodos alimentam um pré-amplificador diferencial EGG 116 e analisados por um lock-in EGG-124-A (os sinais dos dois foto-diodos estão defasados de 180° - à medida que o feixe está saindo de um foto-diodo está também entrando no outro). O sinal d.c. do lock-in 124-A é dividido pelo sinal d.c. do lock-in 5204 por meio do circuito divisor EGG 5204/66 e a razão é registrada graficamente em função do comprimento de onda por um registrador E.C.B-102.

Nas seções seguintes apresentamos resultados de medidas que permitem avaliar as características dos sinais e do espectrômetro.

3.1. O Perfil do Laser de Prova na Posição da Amostra

A Figura 8 mostra o resultado das medidas obtidas modulando mecanicamente o feixe de prova e deslocando o detector de posição numa direção transversal ao feixe com a ajuda do parafuso micrométrico. O detector foi colocado na posição da amostra (no foco do laser). Os pontos marcados com x, + e @ referem-se, respectivamente, aos sinais dos quadrantes A, B e ao módulo da

Figura 8. Resposta do detector de posição quando colocado no foco do feixe de prova.

diferença entre os sinais de A e B (esta diferença será nula quando o feixe estiver exatamente ao centro no detector).

As ondulações observadas no topo da Figura 8 devem-se à não uniformidade da responsividade, R (V/W), das superfícies dos foto-diodos.

Os dados da Figura 8 nos permitem calcular o raio do feixe de prova no seu foco.

Considerando a intensidade do feixe do laser com uma distribuição gaussiana da forma

$$I(x, y) = \frac{2P}{\pi R^2} \exp \frac{-2}{R^2} (x^2 + y^2) \quad (11)$$

onde $P = P$ [W] é a potência do feixe e integrando $I(x, y)$ sobre um domínio D que é o círculo $x^2 + y^2 = R^2$, então R é o raio " $1/e^2$ " do feixe, ou seja, o raio que compreende $1 - e^{-2} = 0.86$ da potência P do feixe:

$$\begin{aligned} \iint \frac{2P}{\pi R^2} \exp \frac{-2}{R^2} (x^2 + y^2) dx dy = \\ = \int_0^R \frac{2P}{\pi R^2} \exp \left(-2 \frac{r^2}{R^2} \right) 2 \pi r dr = P (1 - e^{-2}) \end{aligned} \quad (12)$$

O raio " $1/e^2$ " é usualmente considerado como sendo o "raio" do feixe (ver por exemplo as referências (3) e (38)).

Para determinar R experimentalmente pode-se fazer o feixe passar pelo eixo de uma íris e R seria igual ao raio da íris quando esta deixasse passar 86% da potência total do feixe.

Entretanto como o feixe de prova é muito fino, utilizar uma íris seria impraticável e optamos por realizar as medidas que resultaram na Figura 8.

Como a altura do detector é muito maior que o diâmetro do feixe, cada ponto do braço esquerdo do quadrante B na Figura

8, e que é ampliado na Figura 9, representa a integral

$$\begin{aligned}
 S(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^x \frac{2P}{\pi R^2} \exp \left(-\frac{2}{R^2} (x^2 + y^2) \right) dx dy = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{P}{R} \int_{-\infty}^x \exp \left(-\frac{2x^2}{R^2} \right) dx \quad (13)
 \end{aligned}$$

Quando o detector estiver a uma distância R do centro do feixe ou seja a uma distância igual ao raio do círculo que compreende 86% da potência, os sinais S (x) serão

$$\begin{aligned}
 S(x = -R) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{P}{R} \int_{-\infty}^{-R} \exp \left(-\frac{2x^2}{R^2} \right) dx = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{P}{R} \left[\int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{2x^2}{R^2} \right) dx - \int_0^R \exp \left(-\frac{2x^2}{R^2} \right) dx \right] =
 \end{aligned}$$

$$\text{fazendo } \mu = \frac{2x}{R}$$

$$S(x = \pm R) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} P \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} \pm \frac{R}{2} \int_0^2 e^{-\frac{\mu^2}{2}} d\mu \right] \quad (14)$$

$$S(x = -R) = 0.0228 P \quad e \quad (15)$$

$$S(x = +R) = 0.9772 P \quad (16)$$

A Figura 9 mostra que S (R) determina um raio " $\frac{1}{e}$ " de $\sim 60 \mu\text{m}$. Esta figura mostra ainda uma boa correlação entre a equação (13) e os dados experimentais. O desvio que se observa para x menor que aproximadamente $80 \mu\text{m}$ deve-se à difusão da luz do laser pela janela do detector o que mantém uma iluminação residual dos foto-diodos.

Figura 9. Correlação entre os resultados experimentais (●) e $S = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^x I(x, y) dx dy$ (linha cheia).

3.2. A Menor Deflexão Detectável

Nesta seção apresentamos medidas que foram feitas da mesma forma que as da seção anterior, exceto que o detector de posição estava situado na sua posição normal de operação (a 7 cm da amostra). A Figura 10 mostra os resultados.

Figura 10. Perfil do feixe de prova na posição normal de operação do detector.

Na Figura 11 está ampliada a região central da Figura 10, agora considerando $A - B$ em lugar de $|A - B|$

Figura 11. Resposta do detector $S = A - B$ versus a posição do feixe de prova (ampliação da faixa central da Figura 10).

O segmento de reta traçado no centro da Figura 11 mostra que a sensibilidade do detector com a variação da posição do feixe do laser quando posicionado na região central do detector é dado por:

$$Y = 290 \left(\frac{\mu V}{\mu m} \right) x \left(\mu m \right).$$

Este resultado corresponde a uma sensibilidade angular de 20,3 V/rad.

Como na frequência de modulação utilizada (13.8 Hz) o ruído total do espectrômetro é da ordem de $\Delta V \pm 2 \mu V$ e considerando para limite de detecção angular uma relação sinal/ruído = 1 temos para o detector posicionado a 7 cm da amostra

$$\psi_{\min} = 2 \times 10^{-7} \text{ rad}$$

A sensibilidade, que é dada em cada ponto pela derivada da curva, diminui à medida que o feixe do laser se afasta da posição central do detector, como pode ser visto nas Figuras 10 e 11.

3.3. O Limite de Detecção de ΔT_m

Neste trabalho o feixe de prova se propagava ao longo do lado maior (4 mm) da imagem retangular da fenda. Todos os resultados que apresentamos foram obtidos com as amostras imersas em CCl_4 . Devido ao alto coeficiente de temperatura do índice de refração do tetracloreto de carbono, obtém-se uma sensibilidade de cerca de 2 ordens de grandeza maior do que com as amostras no ar³.

Utilizando a equação (10) e o limite de detecção angular, $\psi_{\min} = 2 \times 10^{-7} \text{ rad}$, temos para $\ell = 0,4 \text{ cm}$.

$$(\Delta T_m)_{\min} = 2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$$

com $x = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ (consideramos que o feixe estava a uma distância da amostra da ordem do raio " $1/e^2$ ")

e para o CCl_4

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT}^{(39)} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\mu_f^{(40)} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ cm a } 13.8 \text{ Hz}.$$

3.4. A Variação do Sinal com a Frequência de Modulação do Feixe de Excitação

De acordo com a equação (10) o sinal é uma função da frequência da forma:

$$S(\text{mV}) = A \exp - \frac{x}{\mu_f} = A \exp \left(- x \sqrt{\frac{\pi \nu}{\alpha_f}} \right) \quad (19)$$

onde x é a distância do feixe de prova à amostra, f é a frequência de modulação ($\nu = \omega/2\pi$) e α_f é a difusividade térmica do fluido $\text{CCl}_4 = 7,65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Na Figura 12 estão traçadas curvas para $x = 60 \mu\text{m}$, $65 \mu\text{m}$ e $80 \mu\text{m}$. Em cada caso a constante A , que depende do parâmetro térmico e ótico, foi obtida ajustando a curva ao resultado experimental medido a 13.8 Hz.

A Figura mostra um bom ajuste para $x = 65 \mu\text{m}$, o que demonstra que o feixe estava a uma distância da amostra um pouco maior do que o raio do feixe determinado em 3.1 ($\sim 60 \mu\text{m}$).

Se dispusermos de todos os parâmetros envolvidos na equação (10) não será necessário obter a constante por meio do ajuste da curva a um determinado ponto.

Nas medidas apresentadas nesta seção a amostra foi uma resina de troca iônica saturada com cobre (ver Capítulo IV). Esta amostra tem propriedades térmicas e óticas que a situam no caso 2b tratado no Capítulo II ($\mu_B \ll \ell$, $\mu_S < \ell$, $\mu_S > \mu_B$).

Como foi mostrado, para este caso temos

$$\theta_0 = \frac{(1 - i)}{2} \left(\frac{\mu_S}{k_S} \right) \phi_0$$

Figura 12. Variação do sinal com a frequência.

Feixe de prova considerando a:

--- x = 80 μm

— x = 65 μm

--- x = 65 μm e parâmetros da resina

----- x = 60 μm

• pontos experimentais

$$\text{Assim } \Delta T_m = |\theta_0| = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \phi_0 \quad (20)$$

De acordo com a equação (10)

$$\Psi(x) = \sqrt{2} \frac{\ell}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\Delta T_m}{\mu_f} \exp - \frac{x}{\mu_f}$$

Como o espectrômetro tem uma sensibilidade angular de 20,3 V/rad (ver 3.2) o sinal, em mV, será

$$S \text{ (mV)} = 20,3 \times 10^3 \frac{\text{mV}}{\text{rad}} \times \Delta \Psi_{\text{max}} \quad (21)$$

Substituindo ΔT_m na equação acima, temos

$$S \text{ (mV)} = 20,3 \times 10^3 \frac{\phi_0}{k_s} \frac{\ell}{n} \frac{dn}{dT} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_f}} \exp \left(-x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_f}} \right) \quad (22)$$

Esta curva (22), com os parâmetros abaixo, está traçada na Figura 12.

$$x = 6,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\phi_0 = 170 \text{ mW/cm}^2 = 4,1 \times 10^{-2} \text{ Cal/cm}^2\text{-seg}$$

$$\alpha_f = 7,65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\ell = 0,4 \text{ cm}$$

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$K_s (\text{poliestireno})^{41} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ Cal/cm}^2\text{ } ^\circ\text{C.S}$$

$$\alpha_s (\text{poliestireno})^{41} = 7,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A discrepância desta curva em relação às demais deve-se aos valores de α_s e k_s adotados que não são efetivamente os da amostra. O poliestireno é apenas o constituinte básico da resina de troca iônica. Na preparação da amostra a resina teve íons de cobre in-

corporados, foi triturada prensada e, durante as análises, estava imersa em CCl_4 . Assim é de se esperar que α_s e k_s da amostra sejam diferentes dos utilizados como sendo os efetivos.

3.5. A Variação do Sinal com a Potência do Feixe de Excitação

Como pode ser visto no Capítulo II os sinais são diretamente proporcionais à intensidade do feixe de excitação.

A Figura 13 mostra a dependência do sinal com a potência incidente. A variação de intensidade foi feita atenuando o feixe com filtros óticos de transmissões conhecidas. Para a amostra utilizada (grafite) a potência mínima detectável ($S/N = 1$) é de $\sim 1 \mu\text{W}$ a 13.8 Hz . Este valor corresponde a uma intensidade de $3 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$. Como a área iluminada da amostra foi mantida constante, o sinal, que é proporcional à potência incidente - como mostrado na Figura 13 - é também proporcional à intensidade.

Figura 13. Dependência do sinal com a potência.

3.6. A Medida da Difusividade Térmica do CCl_4

Pode-se medir a difusividade térmica do fluido em contato com a amostra medindo-se amplitude (S) e a fase (δ) do sinal em função da distância do feixe de prova. Realizando medidas deste tipo Murphy e Aamodt² determinaram a difusividade do nitrogênio à diversas temperaturas e compararam os resultados com os previamente publicados, com boa correlação. Aqui apresentamos os resultados com o CCl_4 à temperatura ambiente.

A dependência do sinal com relação a distância (s) do feixe com relação a amostra, prevista pela equação (10), é

$$\log_e(S) = \log_e A - \frac{x}{\mu_f} = \log_e A - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_f}} x \quad (23)$$

$$\delta = \frac{\pi}{4} - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_f}} x \quad (24)$$

$$\text{onde } A = 20,3 \times 10^3 \left(\frac{\mu\text{V}}{\text{rad}} \right) \frac{\phi_0}{k_s} \frac{l}{n} \frac{dn}{dT} \sqrt{\frac{k_s}{\alpha_f}}$$

Essas relações lineares em x permitem determinar a difusividade térmica α_f do fluido em contato com a amostra.

Nas Figuras 14 e 15 estão os resultados de S e δ com a posição do feixe de prova, medidas a 13.8 Hz.

A inclinação de cada uma destas curvas, igual a $-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_f}}$, determinam $\alpha_{f_{\text{CCl}_4}} = (7,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ e $(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente; estes resultados são comparáveis com o valor apresentado na ref. (40). $\alpha_{f_{\text{CCl}_4}} = 7,65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Figura 14. Dependência do sinal com a posição do feixe de prova.

Figura 15. Dependência da fase do sinal em relação à posição do feixe de prova.

3.7. Comentários e Conclusões

A fonte de Xe de 450 W da Oriel foi posteriormente substituída por uma de 150 W da Bausch & Lomb; devido ao melhor acoplamento ótico da fonte da Bausch & Lomb com o monocronador de sua fabricação e ao fato da lâmpada de Oriel já estar no final de sua vida útil, a potência na saída do monocromador foi praticamente a mesma.

Também a mesa que originalmente suportava o espectrômetro foi substituída por duas mesas separadas. Sobre uma delas, com o tampo de granito e apoiada em câmaras de ar, foi instalado o laser de prova, a câmara das amostras e o detector de posição. O restante do sistema ficou na outra mesa, apoiada diretamente no piso. Com esta modificação o ruído do espectrômetro diminuiu cerca de 30 vezes. Se antes o ruído era devido basicamente às vibrações da mesa, depois da modificação o ruído predominante deve-se provavelmente às flutuações da posição do feixe do laser de prova ("pointing noise") considerado como o ruído limitante da precisão das medidas por E.D.F.³. As outras fontes de ruído são³: flutuações na intensidade do feixe de prova, ruídos eletrônicos (basicamente "shot noise") e ruídos devidos à amostra ou ao ambiente (conexão, turbulência, vibrações mecânicas).

Os valores $\psi_{\min} = 2 \times 10^{-7}$ rad e $(\Delta T_m)_{\min} = 2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$ (seções 3.2 e 3.3.) foram estabelecidos a partir do ruído que o espectrômetro apresentava na mesa antiga ($\sim 2 \text{ } \mu\text{V}$). Na nova montagem estes valores são $\psi_{\min} \simeq 10^{-8}$ rad e $(\Delta T_m)_{\min} \simeq 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$; estes valores são comparáveis aos relatados por Badoz³⁷ e Jackson³: $\psi_{\min} = 10^{-9}$ rad e $(\Delta T_m)_{\min} = 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, respectivamente.

CAPÍTULO IV

PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Na análise de traços de metais em água a pré-concentração da solução aquosa tem sido utilizada em conjunção com a espectroscopia de absorção atômica para se atingir limites de detecção^{42,43} mais baixos. Um dos procedimentos adotados⁴³ para concentrar uma solução de íons metálicos consiste em percolar um grande volume da solução em resina de troca iônica e posterior extração com pequenas quantidades de eluente.

Em um projeto conjunto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC e a Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG para o desenvolvimento de técnicas para pesquisas hidrogeoquímicas, estudou-se⁴⁴ por meio de traçadores radioativos os fatores de retenção da resina, em função da concentração da solução, do tempo de percolação, da massa da resina, do diâmetro da coluna, do pH da solução, assim como⁴⁵ da competição iônica em solução com diversos elementos.

No presente trabalho preparamos cada amostra percolando 2 litros de solução aquosa através de 200 µg de resina de troca catiônica fortemente ácida Merck I. A coluna tinha um diâmetro $d = 4$ mm e altura $h = 15$ mm, com uma vazão de 15 ml/min. Preparamos as soluções diluindo soluções padrão Merck Titrisol em água deionizada com pH = 6. Após a percolação a resina foi triturada em almofariz de ágata, e então, já seca, prensada em forma de pastilhas ($\phi = 6$ mm).

Com o objetivo de aumentar o sinal fototérmico a câmara foi preenchida com CCl_4 (ver Capítulo III). Este líquido é transparente em toda a região espectral estudada (200 - 1600 nm) e não afeta as propriedades óticas das amostras.

4.1. Espectros Fototérmicos do Cobalto, Níquel e Cobre em Resina de Troca Iônica

O espectro de deflexão fototérmica, corrigido (duplo-feixe) com relação à intensidade do feixe monocromático $I(\lambda)$, da resina pura entre $0,7 \mu\text{m}$ e $1,6 \mu\text{m}$ é mostrado na Figura 16 (Curva a). A banda de absorção em $\sim 1500 \text{ nm}$ deve-se à presença residual de água na resina.⁴⁶ A curva b é um exemplo de um espectro fototérmico de uma resina percolada com uma solução aquosa de 45 ppm de íons de cobalto nas mesmas condições experimentais. As curvas a e b foram normalizadas ao mesmo valor em $0,88 \mu\text{m}$. A curva c é a razão da curva b pela curva a.

Uma comparação das três curvas mostra que a altura relativa das bandas, associadas apenas à matriz (resina), não mudam quando os íons são incorporados uma vez que a razão de ambas as curvas é praticamente constante ($S_{\text{Co}} / S_r \sim 1$) (aproximadamente um) na região espectral $\lambda < 0,9 \mu\text{m}$ e $\lambda > 1,45 \mu\text{m}$. Consequentemente atribuímos as bandas que aparecem entre 1 e $1,4 \mu\text{m}$ à presença de íons de cobalto na resina.

Considerações semelhantes podem ser feitas com relação às Figuras 17 e 18 que mostram respectivamente a razão dos sinais fototérmicos da resina saturada com níquel e com cobre pelos sinais da resina pura (as curvas das Figuras 17 e 18 são equivalentes à curva C da Figura 16).

As Figuras 17 e 18 mostram que para $\lambda > 1,55$ e $\lambda > 1,45 \mu\text{m}$ respectivamente, os íons incorporados não modificam o espectro fototérmico da resina.

Assim as alturas ou áreas das bandas de absorção dos íons dos metais na resina podem ser usadas como medida da concentração destes metais na resina. Entretanto os valores absolutos dos sinais fototérmicos dependem de vários fatores geométricos tais como a dis

Figura 16. Espectro de deflexão fototérmica de duplo-feixe (escala esquerda) da resina catiônica Merck I percolada com 2 litros de água pura deionizada (curva a) e com 2 litros de uma solução aquosa com 45 ppm de cobalto (curva b). Ambas as curvas foram normalizadas a 1 em $0.88 \mu\text{m}$. Curva c (escala direita) é a razão da curva b pela curva a.

tância do feixe de prova da amostra (Capítulo III), o ângulo de incidência deste feixe e de possíveis irregularidades na superfície da amostra; assim é muito difícil ajustar os parâmetros geométricos aos mesmos valores depois da troca de amostras e uma comparação direta dos sinais de amostras com diferentes concentrações tor

Figura 17. Razão do espectro fototérmico da resina catiônica Merck I percolada com 2 litros de uma solução aquosa com 35 ppm de Ni pelo espectro da resina percolada com 2 litros de água deionizada.

Figura 18. Razão do espectro fototérmico da resina catiônica Merck I percolada com 2 litros de uma solução aquosa com 30 ppm de Cu pelo espectro da resina percolada com 2 litros de água deionizada.

na-se uma tarefa pouco prática. Felizmente as Figuras 16, 17 e 18 mostram que os íons destes metais absorvem em uma região diferente da resina pura e que os picos fototérmicos da resina não são afetados pela incorporação dos íons. Assim é possível uma comparação relativa entre as amostras com diferentes concentrações.

4.2. Variação dos Sinais Fototérmicos com a Concentração

A Figura 19 mostra o comportamento dos sinais fototérmicos referido na seção 4.1. para concentrações de cobalto em solução variando entre $0 \leq C \leq 45$ ppm. Plotamos as razões S_{Co} / S_r do sinal fototérmico S_{Co} , em configuração de feixe único, medido em 1285 nm, e que é devido ao cobalto + resina, pelo valor do sinal fototérmico (feixe único), medido em 915 nm, devido apenas à resina. Cada ponto representa a média de quatro medidas. A curva foi traçada através dos pontos experimentais para facilitar a visualização do comportamento dos sinais com a concentração.

A Figura 16 (curva a) mostra que β é praticamente o mesmo em 1250 e 915 nm, a razão S_{Co}/S_r não é ~ 1 para $C = 0$ devido às diferentes intensidades do feixe de excitação nestes comprimentos de onda. A razão tende à saturação para uma concentração da solução $C > 10$ ppm.

Resultados similares foram obtidos para os íons de cobre em solução aquosa. Medidas em função da concentração mostram que o sinal fototérmico relativo $S = S_{Cu} / S_r$, onde S_{Cu} é o sinal fototérmico em configuração de feixe único devido à absorção do

Figura 19. Razão da deflexão fototérmica S_{Co}/S_r em função da concentração de íons de cobalto na solução. Os sinais S_{Co} e S_r são medidos em feixe único em $\lambda = 1285$ nm e $\lambda_{Co} = 915$ nm respectivamente. Os pontos experimentais ($\bullet$, Δ) referem-se a dois padrões Merck Tritisol distintos e seus valores são a média de quatro medidas. A curva foi traçada através dos pontos para facilitar a visualização do comportamento dos sinais com a concentração.

cobre medido em 895 nm e S_r é o sinal fototérmico em configuração de feixe único devido à absorção da resina tomada a 1475 nm e também tende a saturar para concentrações $C > 10$ ppm (Figura 20).

Os sinais fototérmicos para o cobre são maiores dos que os do cobalto ou do níquel (que são comparáveis) e permite a detecção em concentrações muito mais baixas. O efluente obtido na percolação da solução de cobre foi analisada, por I.C.P. ("Induced Coupled Plasma", no C.E.N.A. em Piracicaba-S.P.) para determinar a quantidade de íons que ficaram efetivamente incorporados na resina. Os resultados mostram que a resina absorveu aproximadamente

Figura 20. Razão da deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r em função da concentração dos íons de cobre na solução. Os sinais S_{Cu} e S_r são medidos em feixe único em $\lambda = 895 \text{ nm}$ e $\lambda_{Cu} = 1475 \text{ nm}$ respectivamente; curva a (escala superior) curva b (escala inferior). Cada ponto experimental é a média de quatro medidas e a curva foi traçada através dos pontos para facilitar a visualização do comportamento dos sinais com a concentração.

50% dos íons para concentrações aquosas até 5 ppm (ver Tabela II, Capítulo V). Para concentrações maiores o fator de incorporação diminui até atingir a saturação. A resina ficou totalmente saturada para $C > 10 \text{ ppm}$. A Figura 21 mostra o mesmo sinal fototérmico

Figura 21. Razão da deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r (veja Figura 20) em função da concentração dos íons de cobre na resina (veja Figura 20); curva a (escala superior), curva b (escala inferior). A marca "C máx" refere-se à concentração máxima absorvida na resina.

S_{Cu}/S_r plotado agora contra a concentração dos íons de cobre na resina medida em ppm da solução (escala superior) (1 ppm correspondendo a 2 mg de cobre absorvido em 200 mg de resina). O comportamento não é linear. A curva inferior mostra o mesmo resultado em uma escala expandida 1000 vezes (ppb). As curvas foram traçadas através dos pontos experimentais para facilitar a visualização do comportamento dos sinais com a concentração.

4.3. Comentários e Conclusões

O fato do sinal fototérmico não ser linear em função da concentração pode ser compreendido qualitativamente. Como foi visto no Capítulo II a intensidade do sinal fototérmico depende essencialmente de dois parâmetros: O comprimento de absorção ótica da amostra $\mu_{\beta} = \beta^{-1}$ onde β é o coeficiente de absorção ótica e o comprimento de difusão térmica $\mu_s = a_s^{-1}$ onde a_s é o coeficiente de difusão térmica da amostra. Nossas amostras, de espessura $l \sim 1$ mm, são termicamente grossas ($a_s \cdot l \gg 1$) e na região espectral de interesse são opticamente espessas ($\beta l > 1$). Neste caso, desprezando o efeito do espalhamento da radiação pela amostra (ver Capítulo V), o sinal fototérmico é proporcional a $\frac{\mu_s}{k_s} (\mu_s \cdot \beta)$ quando $\beta \cdot \mu_s < 1$, onde k_s é a condutividade térmica. O sinal é proporcional a $\frac{\mu_s}{k_s}$ quando $\beta \cdot \mu_s > 1$ e não depende mais do coeficiente de absorção ótica.

Tabela I. Valores dos parâmetros da resina e dos metais puros.

	k_s	μ_s (a 13.8Hz) (cm)	β (cm ⁻¹)	$\frac{\mu_s}{k_s}$ (cm ² s ^o C/Cal)	$\rho_s C_s$ (Cal/cm ³ oC)
Resina ²¹	2.6×10^{-4}	4.4×10^{-3}	100	17	0.31
Cobre ²²	9.3×10^{-1}	1.6×10^{-1}	>>	0.17	0.83
Cobalto ²²	1.65×10^{-1}	6.5×10^{-2}	>>	0.40	0.89

Como no Capítulo III estamos considerando que os parâmetros térmicos da resina μ_s e k_s , são os mesmos do seu constituinte básico: o poliestireno. Vemos que a razão $\frac{\mu_s}{k_s}$ vai diminuir ligeiramente com o aumento da concentração do metal na resina. Por outro lado, os parâmetros μ_s e β vão aumentar com a concentração com uma taxa muito maior. Uma vez que a faixa de concentração dos íons metálicos na resina é pequena, podemos considerar em uma primeira aproximação que $\frac{\mu_s}{k_s} \propto \frac{1}{C}$, $\mu_s \propto C$ e $\beta \propto C$.

Deste modo, para concentrações muito baixas e na medida que $\beta \mu_s < 1$, os sinais S_{Co} e S_{Cu} crescerão linearmente com a concentração do metal na resina. Mas à medida que o produto $\beta \mu_s$ aumenta, a taxa de crescimento de S_{Cu} e S_{Co} diminui a saturação e então decrescerão, proporcionalmente à razão $\frac{\mu_s}{k_s}$ a partir de $\beta \mu_s > 1$. O sinal S_r é proporcional a $\frac{\mu_s}{k_s} (\mu_s \cdot \beta)$; o valor de β na região dos sinais de referência não é modificado pela incorporação dos íons (Figuras 16 e 18), assim S_r terá uma variação proporcional a $\frac{\mu_s^2}{k_s} = \frac{2}{\rho_s \cdot C_s}$ à medida que a concentração varia, diminuindo ligeiramente com a concentração do metal na resina. Assim as razões $\frac{S_{Cu}}{S_r}$ e $\frac{S_{Co}}{S_r}$ vão ter um comportamento ditado basicamente pelo comportamento de S_{Cu} e S_{Co} , crescendo inicialmente com o aumento da concentração do metal da resina e depois da saturação decrescendo proporcionalmente a $\frac{\mu_s/k_s}{\mu_s^2/k_s} = \frac{1}{\mu_s}$. Este decréscimo do sinal deveria ocorrer para concentrações muito maiores do que as concentrações que podem ser fisicamente absorvidas pela resina. Experimentalmente a Figura 21 mostra efetivamente que S_{Cu}/S_r inicialmente aumenta linearmente com a quantidade do metal incorporado à resina e então tende a saturar. O terceiro estágio não é observado. No Capítulo V este assunto será tratado detalhadamente.

CAPÍTULO V

DADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados das análises dos efluentes das percolações das soluções aquosas em resina de troca catiônica e os sinais de deflexão fototérmica para amostras com diferentes concentrações de cobalto e cobre. Na seção 5.2 estimamos os limites de detecção para estes dois metais e a seguir apresentamos considerações sobre a determinação dos parâmetros térmicos e óticos das diversas amostras.

5.1. Análise dos Efluentes

Como vimos no Capítulo IV os efluentes das percolações das soluções de cobre foram também analisados por ICP no C.E.N.A. - Centro de Energia Nuclear na Agricultura - em Piracicaba - S.P., para determinar a quantidade de íons que ficaram efetivamente incorporados nas amostras. Os resultados estão na Tabela II.

A Tabela II mostra, que a resina absorveu aproximadamente 50% dos íons para concentrações aquosas até 5 ppm. Para concentrações maiores o fator de incorporação diminui até atingir a saturação. A resina ficou completamente saturada para $C \geq 10$ ppm.

Observa-se, para concentrações menores que 200 ppb que as flutuações no percentual de retenção de resina são muito grandes. Remetemos algumas amostras do efluente de soluções de cobalto para a determinação analítica deste metal e do cobre. O C.E.N.A. não teve, naquela época, condições de analisar

Tabela II. Análise do efluente e a retenção na resina (Cu).

Concentração do Cobre na solução em ppb ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Concentração do Cobre no efluente em ppb ($\mu\text{g}/\text{l}$) (a)	Retenção do Cobre na resina (%)	Concentração do Cobre na resina em μg (cobre) g (resina)
Água deionizada	< 20 (b)	40	-	-
1	20	40	-	-
2	50	40	20	$1,0 \times 10^2$
3	1×10^2	20	80	$8,0 \times 10^2$
4	2×10^2	$1,0 \times 10^2$	50	$1,0 \times 10^3$
5	3×10^2	$1,2 \times 10^2$	60	$1,8 \times 10^3$
6	3×10^2	$1,4 \times 10^2$	53	$1,6 \times 10^3$
7	3×10^2	$1,5 \times 10^2$	50	$1,5 \times 10^3$
8	4×10^2	$1,6 \times 10^2$	60	$2,8 \times 10^3$
9	1×10^3	$4,3 \times 10^2$	57	$5,7 \times 10^3$
10	2×10^3	$9,6 \times 10^2$	52	$1,0 \times 10^4$
11	5×10^3	$2,60 \times 10^3$	48	$2,4 \times 10^4$
12	1×10^4	$5,88 \times 10^3$	41	$4,1 \times 10^4$
13	$1,5 \times 10^4$	$1,009 \times 10^4$	33	$4,9 \times 10^4$
14	2×10^4	$1,364 \times 10^4$	32	$6,4 \times 10^4$
15	$2,5 \times 10^4$	$1,904 \times 10^4$	24	$6,0 \times 10^4$
16	3×10^4	$2,352 \times 10^4$	22	$6,5 \times 10^4$

(a) Resultados obtidos por I.C.P. e fornecidos pelo C.E.N.A.

(b) Resultado da análise por I.C.P. Os demais são valores nominais da diluição do padrão de cobre (Merck I Titrisol).

o cobalto, mas os resultados para o cobre, mostrados na Tabela III, permitem avaliar que os resultados divergem da ordem de 50 ppb de Cu em amostras com baixas concentrações do metal (as soluções foram sempre preparadas a partir de um mesmo lote de água deionizada).

Tabela III. Análise do efluente da solução de cobalto.

Concentração de Cobalto na solução em ppb ($\mu\text{g/l}$) (a)	Amostra	Resultados para a concentração de Cobre no efluente (ppb) (b)
1×10^2	A	30
1×10^3	B	< 20
2×10^3	C	< 20
2×10^3	D	80
3×10^3	E	50
4×10^3	F	< 20

(a) Valores nominais resultantes da diluição do padrão de cobalto (Merck I Titrisol).

(b) Resultados obtidos por I.C.P. e fornecidos pelo C.E.N.A.

Para avaliar a quantidade de íons incorporados à resina em concentrações muito baixas, uma alternativa pode ser a determinação direta na resina por meio de traçadores radioativos. Em trabalho anterior⁴⁷ percolamos 1 litro de uma solução aquosa de ^{60}Co , com uma concentração 10 ppb, em 1 grama de resina catiônica Merck I (a mesma agora utilizada). Preparamos

quatro amostras nas mesmas condições. A vazão média foi de 50 ml/min. Preparamos as soluções percoladas a partir da diluição de 1 ml do padrão de cobalto Merck-Tritisol (1000 ppm) irradiada na mesa giratória do reator TRIGA MARK I do C.D.T.N./NUCLEBRÁS, durante 12 horas. O padrão de cobalto adquiriu uma atividade de $\sim 1 \mu\text{Ci}$.

A contagem de radiação gama foi feita em um analisador multicanal Packard modelo 930 utilizando como detector um cristal NaI (Tl), tipo poço. O tempo de contagem foi de 10 minutos para cada amostra. Os resultados estão na Tabela IV.

Tabela IV. Massa de cobalto retido na resina

Resina	Cobalto retido (μg)
1	$7,48 \pm 0,05$
2	$7,91 \pm 0,05$
3	$7,58 \pm 0,05$
4	$7,76 \pm 0,05$

Os desvios para cada amostra ($0,05 \mu\text{g}$) correspondem a um desvio na concentração do metal no efluente de 0,05 ppb, resultando cerca de 3 ordens de grandeza melhor que os obtidos analisando-se o efluente por I.C.P. O valor médio de retenção foi de $7,68 \mu\text{g}$ ou seja, 76,8% e o desvio padrão $0,2 \mu\text{g}$, que corresponde $\sim 3\%$. Este valor (3%) pode ser considerado como a melhor precisão que pode ser obtida nas análises por E.D.F. que estará sempre limitada pela incerteza na retenção pela resina.

5.2. Análise dos Metais na Resina por E.D.F.

Os resultados obtidos, por E.D.F., das amostras com diferentes concentrações de cobalto estão na Tabela V. A Figura 19 foi traçada a partir dos dados desta tabela.

O comportamento irregular de S_{Co} e S_r deve-se à variação de posição do feixe de prova com relação à superfície das diferentes amostras. Este comportamento mostra a necessidade de fazer a razão S_{Co}/S_r , que minimiza os fatores geométricos. O comportamento do desvio padrão σ , nas colunas S_{Co} e S_r deve-se também a variações na posição do feixe de prova com relação à amostra durante a série de quatro medidas e quando da seleção do comprimento de onda; dois destes comportamentos são ilustrados nas Tabelas V-a e V-b e referem-se às medidas das amostras 13 e 15 da Tabela V.

Estes resultados mostram que apesar da maior flutuação das medidas de S_{Co} e S_r na Tabela V-a em comparação com V-b, a flutuação da razão dos sinais permaneceu praticamente a mesma em ambas.

A Tabela VI mostra os resultados das análises por E.D.F. das amostras com diferentes concentrações de cobre.

Os comentários feitos à respeito da Tabela V se aplicam também à Tabela VI. A Figura 20 foi traçada a partir dos dados da Tabela VI.

As Figuras 22 e 23 mostram as razões S_{Co}/S_r e S_{Cu}/S_r para as quatro primeiras amostras de ambas as tabelas, respectivamente.

Tabela V. Sinais fototérmicos das amostras de cobalto

Amostra	Concentração na solução em ppb(µg/l)	(a) S _{Co} (µV)		(b) S _r (µV)		S _{Co} /S _r	
		M(C)	σ	M(C)	σ	M(C)	σ
1	0	8	2	75	9	0.110	8 x 10 ⁻³
2	1 x 10 ²	7	1	62	5	0.12	1 x 10 ⁻²
3	2,5 x 10 ²	10	1	74	9	0.14	1 x 10 ⁻²
4	5 x 10 ²	14	2	79	8	0.17	1 x 10 ⁻²
5	1 x 10 ³	19	0,5	87	1	0.215	3 x 10 ⁻³
6	2 x 10 ³	39	1	123	3	0.32	1 x 10 ⁻²
7	2 x 10 ³	39	3	138	7	0.28	2 x 10 ⁻²
8	2,5 x 10 ³	29	1	100	4	0.289	6 x 10 ⁻³
9	2,5 x 10 ³	44	3	145	7	0.30	1 x 10 ⁻²
10	3 x 10 ³	34	2	97	3	0.36	2 x 10 ⁻²
11	5 x 10 ³	30,2	0,3	77	3	0.39	1 x 10 ⁻²
12	1 x 10 ⁴	83	3	160	4	0.51	3 x 10 ⁻²
13	1,5 x 10 ⁴	115	4	214	4	0.54	1 x 10 ⁻²
14	2,5 x 10 ⁴	71	2	121	2	0.59	2 x 10 ⁻²
15	3,5 x 10 ⁴	90,3	0,6	156	2	0.58	1 x 10 ⁻²
16	4,5 x 10 ⁴	118	3	206	1	0.57	1 x 10 ⁻²

(a) Sinal fototérmico em λ = 1250 nm

(b) Sinal fototérmico em λ = 915 nm

(c) Média de 4 medidas

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}}$$

onde x representa cada um dos quatro resultados de S_{Co}, S_r e S_{Co}/S_r, correspondentemente.

Tabela V-a. Resultados da série de quatro medidas da Amostra 13.

$S_{Co} \text{ (}\mu\text{V)}$	$S_r \text{ (}\mu\text{V)}$	S_{Co}/S_r
118	218	0,54
120	214	0,56
112	209	0,54
111	213	0,52
$\bar{S}_{Co} = 115$ $\bar{v} = 4$	$\bar{S}_r = 214$ $\bar{v} = 4$	$\left(\frac{\bar{S}_{Co}}{\bar{S}_r}\right) = 0,54$ $\bar{v} = 0,02$

Tabela V-b. Resultados da série de quatro medidas da amostra 15.

$S_{Co} \text{ (}\mu\text{V)}$	$S_r \text{ (}\mu\text{V)}$	S_{Co}/S_r
89,8	155	0,58
91,1	154	0,59
90,2	153	0,58
90,2	158	0,57
$\bar{S}_{Co} = 90,3$ $\bar{v} = 0.6$	$\bar{S}_r = 156$ $\bar{v} = 2$	$\left(\frac{\bar{S}_{Co}}{\bar{S}_r}\right) = 0,58$ $\bar{v} = 0,01$

Tabela VI. Sinais fototérmicos das amostras de cobre

Amostra	Concentração na solução em ppb (µg/l)	(a) S _{Cu} (mV)		(b) S _r (mV)		S _{Cu} /S _r	
		M ^(c)	σ	M ^(c)	σ	M ^(c)	σ
Resina Pura	0	0,106	4 x 10 ⁻⁴	0,134	2 x 10 ⁻³	0,79	0,01
1	20	0,138	2 x 10 ⁻³	0,137	2 x 10 ⁻³	0,96	0,03
2	50	0,197	2 x 10 ⁻³	0,166	1 x 10 ⁻³	1,19	0,02
3	1 x 10 ²	0,26	1 x 10 ⁻²	0,172	4 x 10 ⁻³	1,53	0,03
4	2 x 10 ²	0,38	1 x 10 ⁻²	0,157	7 x 10 ⁻³	2,45	0,05
5	3 x 10 ²	0,49	1 x 10 ⁻²	0,190	2 x 10 ⁻³	2,60	0,07
6	3 x 10 ²	0,450	2 x 10 ⁻³	0,175	1 x 10 ⁻³	2,56	0,04
7	3 x 10 ²	0,440	1 x 10 ⁻³	0,181	4 x 10 ⁻³	2,43	0,05
8	4 x 10 ²	0,460	1 x 10 ⁻³	0,138	2 x 10 ⁻³	3,32	0,07
9	1 x 10 ³	1,13	0,03	0,156	1 x 10 ⁻³	7,31	0,2
10	2 x 10 ³	2,70	0,06	0,193	4 x 10 ⁻³	14,0	0,1
11	5 x 10 ³	6,31	0,05	0,279	5 x 10 ⁻³	22,6	0,2
12	1 x 10 ⁴	11,0	0,1	0,413	5 x 10 ⁻³	26,7	0,3
13	1,5 x 10 ⁴	13,3	0,3	0,47	1 x 10 ⁻²	28,3	0,6
14	2 x 10 ⁴	12,5	0,1	0,39	1 x 10 ⁻²	31,7	0,7
15	2,5 x 10 ⁴	12,4	0,1	0,41	1 x 10 ⁻²	30,2	0,5
16	3 x 10 ⁴	14,8	0,1	0,51	5 x 10 ⁻²	28,3	0,3

(a) Sinal Fototérmico em λ = 8950 nm

(b) Sinal Fototérmico em λ = 14750 nm

(c) Média de 4 medidas

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}}$$
 onde x representa cada um dos quatro resultados de S_{Cu}, S_r e S_{Cu}/S_r, correspondentemente.

Figura 22. Razão dos sinais de deflexão fototérmica S_{Co}/S_r das amostras com concentrações mais baixas

As retas das Figuras 22 e 23 foram traçadas pelo método dos mínimos quadrados⁴⁸.

Para analisar uma determinada amostra ($m + 1$), preparada a partir da percolação de uma solução de concentração conhecida, devemos fazer uso da equação de regressão determinada pelas medidas de m padrões.

$$y = \bar{y} + b (x - \bar{x}) \quad (25)$$

Figura 23. Razão dos sinais de deflexão fototérmica S_{Cu}/S_r das amostras com concentrações mais baixas

onde x é a concentração do metal na solução, $\bar{x}$ é a média das concentrações do metal nas soluções dos padrões, $\bar{y}$ é a média dos valores médios das razões dos sinais fototérmicos (S_{Cu}/S_r ou S_{Co}/S_r) e b é o coeficiente angular da reta de mínimos quadrados.

Através da equação (25) podemos encontrar a concentração x_{m+1} correspondente a amostra $m + 1$ a partir da razão dos sinais fototérmicos, y_{m+1} , desta amostra:

$$x_{m+1} = \frac{y_{m+1} - \bar{y}}{b} + \bar{x} \quad (26)$$

O erro na determinação será⁴⁸:

$$S \left\{ x_{m+1} \right\} = \frac{S_o}{b} \left[1 + \frac{1}{m} + \frac{(y_{m+1} - \bar{y})^2}{b^2 \left(\sum_{i=1}^m x_i^2 - m\bar{x}^2 \right)} \right]^{1/2} \quad (27)$$

com S_o^2 correspondendo à variância que caracteriza o espalhamento dos pontos com relação à reta de regressão:

$$S_o^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{y}_{pi} - y_i)^2}{m - 2} \quad (28)$$

onde $\bar{y}_{pi}$ é a média das razões dos sinais fototérmicos de cada um dos padrões.

A partir da equação (27) podemos determinar os limites de confiança para o resultado da $(m + 1)$ éxima amostra.

$$x_{m+1} \pm t_p \cdot S \left\{ x_{m+1} \right\}$$

onde t_p é o valor do t de Student, usado na estatística de pequenos números de amostras⁴⁸, para o nível de significância desejado, para $m - 2$ graus de liberdade.

Para visualizar a região dos possíveis valores x_{m+1} para diferentes y_{m+1} , devemos representar os limites de confiança da seguinte forma⁴⁸:

$$y_{tp} = a + b \left\{ x_{m+1} + \frac{s_o t_p}{b} \left[1 + \frac{1}{m} + \frac{(y_{m+1} - \bar{y})^2}{b^2 \left(\sum_{i=1}^m x_i^2 - m\bar{x}^2 \right)} \right]^{1/2} \right\} \quad (29)$$

onde a é a interseção da reta dos mínimos quadrados com o eixo y .

Nas Figuras 22 e 23 foram plotadas as hipérboles definidas pela equação (29) para os níveis de significância de 68 e 95% para os quais $t_p = 1,31$ e $4,30$ respectivamente, para 2 graus de liberdade.

Com relação à determinação dos limites de detecção encontra-se na literatura um grande número de expressões matemáticas e de terminologias⁴⁹. Estas expressões estão geralmente ligadas aos desvios padrões das leituras do "branco" (que aqui equivaleria às leituras da resina pura) e variam de uma a 20 vezes o desvio padrão, σ_b , das leituras do "branco"⁴⁹. Um processo de determinação do limite de detecção que pode ser utilizado, e que leva em consideração, as incertezas na determinação da reta de calibração, consiste em fazer $y_{m+1} = a$ na equação (27), multiplicando o resultado obtido pelo valor de t_p para o nível de significância desejado.

Utilizando este critério e os 4 primeiros resultados apresentados nas Tabelas V e VI obtemos um limite de detecção de 14 ppb para o cobalto e 4 ppb para o cobre, respectivamente, para o nível de significância de 68%. Estes resultados correspondem a uma determinação "a posteriori" do limite de detecção. Uma determinação "a priori" deve levar em consideração a dispersão esperada dos pontos experimentais com relação a reta de calibração. Isto pode ser feito, fazendo $\bar{y}_{pi} - y_i = 2\sigma_b$ na equação (28), e levando este resultado na equação (27), com $y_{m+1} = a$ como no parágrafo anterior. Com este procedimento obtemos limites de detecção "a priori" de 270 e 5 ppb para o cobalto e o cobre respectivamente. Os limites de detecção "a priori" aqui determinados correspondem

a um sinal cerca de quatro vezes o desvio padrão das razões S_{Co}/S_r e S_{Cu}/S_r . Estes resultados foram obtidos com o espectrômetro ainda na primeira mesa; com as modificações introduzidas e que resultaram em uma redução de cerca de 30 vezes no ruído do espectrômetro (ver Capítulo III) estes limites de detecção "a priori" caem para 9 ppb (cobalto) e 170 ppt (cobre). Estes resultados podem ser melhorados com o uso de feixes de excitação mais potentes.

Pelos resultados das Figuras 16 e 17 podemos esperar limites de detecção do níquel próximos aos do cobalto.

5.3. Amostras Termicamente grossas e a Radiação Espalhada

Tanto o módulo como a fase do sinal fototérmico fornecem informações sobre as propriedades térmicas e óticas da amostra. A função obtida por Burggraf e Leyden⁵⁰, a partir do modelo de Rosencwaig e Gersho⁵, para amostras termicamente espessas:

$$C\beta\mu_s = \frac{\sqrt{2} q}{\sin(\Psi - \pi/4)} \quad (30)$$

combina a fase e o módulo do sinal fototérmico e permite expandir a faixa linear do sinal fototérmico para valores de $\beta\mu_s$ muito maiores do que aqueles que limitam a faixa linear usando-se apenas a magnitude do sinal⁵⁰.

Na equação (30), q é o módulo do sinal fototérmico normalizado em relação a amostra de referência,

$$C = \frac{k_f a_f + k_r a_r}{2^{1/2} (k_f a_f + k_s a_s)} \quad , \quad \text{o índice r, referindo-se à amostra de referência, f ao fluido e s à amostra.}$$

e

$$\Psi = \Psi_s - \Psi_r + \frac{\pi}{4}$$

onde Ψ_s e Ψ_r são as fases da amostra e da referência, respectivamente.

A função resposta (30) seria linear com a absorbância das amostras se as variações nas propriedades térmicas e no espalhamento de luz pelas amostras fossem pequenos^{35,50}.

A dificuldade na utilização de (30) provém da necessidade de determinar a fase, ψ_r , do material de referência para que se possa eliminar os efeitos de fase devido à instrumentação e a efeitos termoelásticos^{35,50}. O material de referência deveria, além de ser um "absorvedor perfeito", ter as mesmas propriedades térmicas de cada uma das amostras em análise. Para contornar esta dificuldade Field et al³⁵ sugerem estimar a fase do "absorvedor perfeito" plotando a fase de amostras de absorbância crescente, e a partir desta curva, que tende assintoticamente a um limite, extrapolar para determinar a fase para uma absorbância infinita.

Com uma câmara fotoacústica este procedimento não apresenta dificuldades, mas com E.D.F. temos de tomar o cuidado de manter o feixe de prova sempre na mesma posição com relação à superfície das diferentes amostras, uma vez que a fase e a amplitude do sinal dependem drasticamente desta distância. Isto pode ser conseguido com uma montagem experimental dedicada a estas medidas e com amostras especialmente elaboradas, o que é problemático.

Na seção 4.3. fizemos algumas considerações, supondo que as amostras não espalhassem a luz, sobre a forma das curvas da Figura 21 a partir dos casos da teoria de Rosencwaig e Gersho⁵ (seção 2.3) e do valor do produto $\beta \mu_g$. Conhecendo-se um dos fatores deste produto pode-se determinar o outro ajustando-se a curva teórica aos pontos experimentais. Entretanto, para amostras que espalham a radiação (que é o caso das amostras uti

lizadas) a densidade de fótons próxima à superfície iluminada é maior que a distribuição prevista pela lei de Lambert - Beer considerada na teoria de Rosencwaig-Gersho⁵.

Burggraf e Leyden⁵⁰ mostram que para amostras ótica e termicamente espessas e que espalham a luz (como as aqui utilizadas) a equação (30) torna-se

$$C \beta \mu_s = \frac{2^{1/2} q}{(1 + R) \sin(\psi - \pi/4)} \quad (31)$$

onde R é a reflectância, que escrita em termos da fase, é dada por⁵⁰:

$$R = \frac{\beta \mu_s}{f + \left[f^2 + (\beta \mu_s)^2 \right]^{1/2}} \quad (32)$$

$$\text{com } f = \frac{2}{\tan \psi - 1}$$

e onde B é o coeficiente de espalhamento da amostra e deve variar⁵⁰ com o inverso do diâmetro das partículas da amostra, d, e com o comprimento de onda λ , de acordo com a relação

$$B \propto \lambda^{-\alpha}$$

onde $\alpha \sim 4$ para $d \ll \lambda$, $\alpha \sim 1$ para $d \sim \lambda$ e $\alpha \sim 0$ para $d \gg \lambda$.

Para obter a equação (31), Burggraf e Leyden⁵⁰, supuseram que a luz é perfeitamente difundida através da amostra, isto é, supuseram que a distribuição angular dos fótons na amostra é a mesma em todas as direções. Yasa et al⁵¹ e Monchalin et al⁵² apresentam tratamentos equivalentes que evitam a exigência da iluminação perfeitamente difusa da amostra; nestes dois trabalhos as equações (19) (Yasa et al) e (29) (Monchalin et al) são as que tratam de forma unificada amostras com parâmetros térmi-

cos e óticos variando como nas amostras que utilizamos (não reproduziremos aqui estas equações por não ser necessário e por serem muito longas).

Na determinação de parâmetros térmicos e óticos de uma série de amostras como as analisadas é vantajoso utilizar uma câmara fotoacústica convencional com relação à E.D.F.: minimiza os efeitos geométricos (posicionamento das amostras, variações na forma) permitindo obter informações diretamente comparáveis entre as diversas amostras, sobre a fase e a amplitude dos sinais. Na E.D.F., mergulhar as amostras num líquido como o CCl_4 significa um aumento da sensibilidade de cerca de 10^2 vezes isto, entretanto, modifica as propriedades térmicas das amostras; se já tivermos estes dados para amostras secas (o comum) estas informações serão parcialmente perdidas.

CAPÍTULO VI

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Com um espectrômetro de deflexão fototérmica na sua configuração atual podemos detectar deflexões do feixe de prova até 10^{-8} rad, que corresponde a uma sensibilidade angular de aproximadamente 20 V/rad. A menor variação da temperatura na superfície da amostra detectável é de cerca de 10^{-6}°C . Estes valores são comparáveis aos apresentados por Badoz³⁷ e Jackson³: 10^{-9} rad e 10^{-6}°C , respectivamente.

Foram testadas amostras de cobre, cobalto, níquel, cádmio, zinco e urânio, sendo que as três últimas não se apresentaram adequadas para a análise na região espectral à disposição. Nas presentes condições experimentais, podemos detectar o cobalto e o cobre a níveis de 9 ppb e 170 ppt, respectivamente. Os limites de detecção do níquel são semelhantes aos do cobalto. Estes limites podem ser ainda abaixados podendo-se contar com feixes de excitação mais potentes. O tempo de preparação das amostras pode ser consideravelmente diminuído fazendo a percolação sob pressão.

Outras técnicas têm sido utilizadas na detecção de traços em resina de troca iônica, tais como traçadores radioativos e fluorescência de raios X^{53} , resultando em limites de detecção de 2 ppb para o cobre e 1 ppb para o cobalto. Nestas experiências foram utilizados 2 gramas de resina e 2 litros de solução. Os resultados favorecem a fluorescência X em relação ao cobalto (resultado 9 vezes melhor) e a E.D.F. no caso do cobre (12 vezes).

O cádmio, o zinco e o urânio não apresentam bandas de absorção na região de 0,7 a 1,6 μm , onde aparecem as bandas do

cobalto, cobre e níquel. Estes resultados podem ser utilizados no estudo da competição iônica em soluções altamente concentradas destes metais com relação ao Co, Cu e Ni. Por outro lado, análises de soluções mistas de íons de cobre, níquel e cobalto permitiram avaliar a precisão com que se pode determinar as suas concentrações relativas na resina. Como a análise por E.D.F. é não destrutiva seria possível associar esta técnica com a espectrofotometria de absorção atômica eluindo a resina com um ácido forte.

Fora da região espectral de 0,7 a 1,6 μm , as análises tornam-se problemáticas porque para comprimentos de onda maiores que 1,6 μm a intensidade do feixe de excitação é muito pequena e na região do visível e do ultra-violeta a componente do sinal de vida à resina tende a saturar a resposta fototérmica. Esta última dificuldade pode ser contornada utilizando-se de outras matrizes. Em um trabalho recente⁵⁴ sugerimos a utilização de vidros porosos, que são transparentes na região UV-IV próximos, e absorvem soluções líquidas em até 20-30 % em massa. Coincidentemente, Field et al³⁵ utilizaram matriz de sílica-gel na determinação quantitativa de cobre, também por E.D.F., com uma sensibilidade comparável aos nossos resultados. Resta saber qual é a precisão associada à retenção pela sílica-gel (na resina esta precisão é da ordem de 5% conforme os resultados com traçadores radioativos apresentados na seção 5.1).

O processo que utilizamos para medir o raio do laser de prova, deslocando o detector de posição numa direção transversal ao feixe de prova e modulando este feixe mecanicamente, revelou-se bastante adequado na determinação do raio de feixes de laser de pequenos diâmetros, como mostra a correlação entre os pontos experimentais (Figura 9) e a curva determinada pela integral da distribuição espacial da intensidade do feixe (equação 13).

O comportamento da amplitude do sinal fototérmico com a frequência de modulação do feixe de excitação mostra que podemos utilizar a E.D.F. para medir com precisão a distância de um feixe de laser em relação a uma superfície; a Figura 12 mostra que é possível medir a posição do feixe com uma precisão melhor que $5 \mu\text{m}$ com uma variação da frequência de modulação de cerca de 80 Hz.

Os resultados da seção 3.6 sugerem a aplicação desta técnica na medida da difusividade térmica de sólidos transparentes ao feixe de prova. Neste caso podemos enegrecer uma das faces da amostra e fazer incidir aí o feixe de excitação. Com as medidas da magnitude e/ou fase dos sinais da deflexão do feixe, em várias posições a partir da superfície enegrecida, pode-se determinar a difusividade térmica do sólido a partir das equações (23) e (24).

Não podemos ajustar a curva prevista na teoria de Rosencwaig - Gersho⁵ aos pontos experimentais da Figura 21 e daí obter os parâmetros óticos e térmicos das amostras utilizadas, devido ao espalhamento da luz pelas mesmas; nestas amostras a densidade dos fótons não segue^{50,51,52} a distribuição estabelecida na lei de Beer-Lambert considerada naquela teoria. Com estes tipos de amostras devem ser feitas correções adequadas (50, 51, 52). Para isto devemos utilizar câmaras fotoacústicas convencionais (com microfone) ou então um espectrômetro de deflexão fototérmica, dedicado a estas medidas, que minimize os efeitos devidos a fatores geométricos (posição do laser de prova, ângulo e incidência) que impedem uma comparação direta da magnitude e da fase dos sinais das diferentes amostras. Neste último caso é necessário, ainda, uniformizar a superfície das amostras; assim consideramos vantajoso o uso da câmara fotoacústica para medidas com esta finali-

dade. Utilizando esta câmara podemos dispensar a medida do sinal fototérmico de referência e fazer medidas apenas na banda de absorção do metal, desde que as propriedades térmicas das amostras não se modifiquem sensivelmente com a incorporação dos íons.

Medidas com os óxidos de terras raras seriam interessantes porque estas amostras, que também espalham a luz, têm seus parâmetros óticos e térmicos já conhecidos⁵⁵, ao contrário das amostras aqui utilizadas. No Apêndice I apresentamos espectros fototérmicos de algumas misturas de CeO_2 e Dy_2O_3 ; um estudo destas amostras poderia fornecer informações sobre, por exemplo, o comportamento da condutividade térmica em relação às proporções relativas destes óxidos nas amostras e sobre o espalhamento da luz.

Durante este trabalho desenvolvemos⁵⁶ uma célula foto térmica aberta especialmente adequada para as medidas "in-vivo" que utiliza como transdutor um cristal de niobato de lítio (ver Apêndice II). Suas características são comparáveis a uma câmara fotoacústica fechada convencional.

APÊNDICE I

ESPECTROS FOTOTÉRMICOS DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS

Para fazer uma avaliação preliminar das possibilidades da E.D.F. na detecção de traços, preparamos algumas amostras de óxido de cério (pureza 99,9%) com pequenas quantidades de óxido de disprósio (99,999%), fornecidos pela Thiokol - Alfa Products. Estes óxidos, depois de pesados, foram homogeneizados com uma espátula e então prensados.

Os espectros de deflexão fototérmica destas amostras estão nas Figuras A.1, A.2 e A.3 nas quais os percentuais de óxido de disprósio são 0,1%, 0,5% e 1,0% respectivamente. As Figuras A.4 e A.5 mostram os espectros de CeO_2 e do Dy_2O_3 respectivamente. Todos os espectros foram obtidos a 13.8 Hz e sem correção com relação à intensidade espectral, $I(\lambda)$, do feixe de excitação (configuração do feixe único).

Figura A.1. Espectro fototérmico em configuração de feixe único:
 CeO_2 com 0,1% de Dy_2O_3 .

Figura A.2. Espectro fototérmico em configuração de feixe único:
 CeO_2 com 0,5% de Dy_2O_3 .

Figura A.3. Espectro fototérmico em configuração de feixe único:
 CeO_2 com 1,0% de Dy_2O_3 .

Figura A.4. Espectro fototérmico, em configuração de feixe único do CeO_2 .

Figura A.5. Espectro fototérmico, em configuração de feixe único Dy_2O_3 .

Medidas com óxidos de terras raras seriam interessantes porque estas amostras, assim como as resinas de troca iônica, também espalham a luz, e ao contrário destas, têm parâmetros térmicos e óticos⁵⁵ conhecidos. Estudos fototérmicos de misturas de óxidos como as apresentadas neste Apêndice poderiam fornecer informações sobre, por exemplo, o comportamento de condutividade térmica em relação às proporções relativas destes óxidos nas amostras. As Figuras aqui apresentadas ilustram também a relação sinal/ruído dos espectros fototérmicos que obtivemos por E.D.F.

APÊNDICE II

UMA CÉLULA FOTOTÉRMICA ABERTA PARA MEDIDAS "IN VIVO"

As câmaras fotoacústicas convencionais fechadas impõem restrições quanto ao tamanho das amostras. Isto pode impedir a sua utilização em análises não destrutivas e em medidas "in-vivo".

Rosencwaig⁵⁷ menciona a possibilidade de medidas "in vivo" em pele humana utilizando uma câmara aberta, na qual o lado aberto é selado contra o local a ser analisado. Alguns modelos usando microfones têm sido testados^{25,58,59}. A maior dificuldade está nos ruídos introduzidos pelos movimentos do corpo. Poulet et al⁵⁹ minimizou este problema construindo um detector fotoacústico que utiliza um microfone diferencial entre duas câmaras idênticas possibilitando assim medidas cutâneas "in vivo" com boa reproducibilidade e razão sinal/ruído (~ 200 a 25 Hz). McQueen^{60, 61} propôs duas configurações, usando uma placa de safira colada a um transdutor piezoelétrico, adequadas para medidas de amostras líquidas e em pó.

Desenvolvemos recentemente⁵⁶ uma célula fototérmica aberta que utiliza como detector um transdutor piezoelétrico transparente. Ela permite estudos "in-vivo" e medidas fototérmicas em amostras que não podem ser adaptadas em células convencionais.

O esquema da célula é mostrado na Figura A.6. O elemento-chave é o transdutor transparente. Testamos até agora dois transdutores: LiNbO_3 ⁶² e quartzo cristalino. O cabo ótico (diâmetro 6 mm) permite medidas em amostras de difícil acesso mesmo fora do laboratório (plantas vivas, p.ex).

Figura A.6. Esquema da célula fototérmica aberta acoplada ao cabo óptico.

Utilizando como transdutor o niabato de lítio a nova célula foi testada inicialmente com carbono pressionado, por meio de uma mola, diretamente sobre o cristal. A Figura A.7 mostra o espectro não corrigido (feixe único) na região UV-visível medido com resolução de 96 Å e frequência de modulação de 27.5 Hz. A célula limitada na região do ultra-violeta, em comprimento de onda menores que ~ 320 nm, devido à absorção de luz pelo LiNbO_3 .

A Figura A.8 mostra a resposta da célula em função da potência da luz incidente nas seguintes condições experimentais: $\lambda = 915$ nm, frequência 6.47 Hz. A resposta é linear com potência incidente em pelo menos três ordens de grandeza. A re-

Figura A.7. Espectro de carbono obtido com o transdutor de LiNbO_3 em configuração de feixe único.

lação sinal/ruído é muito boa permitindo medidas com potência incidente da ordem de 10^{-7} W (sinal/ruído = 1).

Figura A.8. Magnitude do sinal fototérmico do carbono e a potência incidente. Transdutor: LiNbO_3 .

Figura A.9. Espectros fototérmicos "in-vivo" e "in-vitro" da folha de avenca "*Polypodium adiantum*" mostrando a banda da clorofila entre 600 e 700 nm.

A Figura A.9 mostra os resultados de uma medida "in vi vo" com a nova câmara feita em uma folha de avenca "Polypodiun adiantum". A frequência de modulação foi de 27.5 Hz e a resolução espectral 9.6 nm). A célula foi colocada numa folha ainda ligada à planta. Uma comparação é feita com a folha ainda intacta, mas já removida da planta. Ambos os espectros estão corrigidos com relação à intensidade do feixe de excitação. Os resultados obtidos mostram um comportamento espectral análogo ao observado por Rosencwaig⁶³, Merle et al⁶⁴ e Veeranjanyulu e Das⁶⁵ mostrando as características espectrais dos cloroplastos na folha como a banda da clorofila entre 600 e 720 nm. É clara a boa relação sinal/ruído em ambos os espectos.

O transdutor de quartzo cristalino é cerca de 80 vezes menos sensível que o LiNbO_3 mas, na região do ultra-violeta, não alcançada pelo niobato de lítio, ele pode ser utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOCCARA, A.C.; FOURNIER, D., BADOZ, J. - Appl. Phys. Lett. 36 (2), 130-32, (1980).
2. MURPHY, J.C. & AAMODT, L.C. - J. Appl. Phys. 51 (9), 4580-88, (1980).
3. JACKSON, W.B.; AMER, N.M.; BOCCARA, A.C. & FOURNIER, D. - Appl. Opt. 20 (8), 1333-44, (1981).
4. ROSENCWAIG, A. - Opt. Commun. 7 (4), 305-308, (1973).
5. ROSENCWAIG, A. & GERSHO, A. - J. Appl. Phys. 47 (1), 64-9, (1976).
6. AAMODT, L.C.; MURPHY, J.C. & PARKER, J.G. - J. Appl. Phys. 48 (3), 927-33, (1977).
7. AAMODT, L.C. & MURPHY, J.C. - J. Appl. Phys. 49 (6), 3036-45, (1978).
8. MCDONALD, F.A. & WETSEL JR., G.C. - J. Appl. Phys. 49 (4), 2313-22, (1978).
9. FARROW, M.M.; BURNHAM, R.K.; AUZANNEAU, M.; OLSEN, S.L.; PURDIE, N. & EYRING, E.M. - Appl. Opt. 17 (7), 1093-98, (1978).
10. PATEL, C.K.N. & TAM, A.C. - Appl. Phys. Lett. 34 (7), 467-70, (1979).
11. WETSEL JR., G.C. - J. Opt. Soc. Am. 70 (5), 471-74 (1980).
12. JACKSON, W. & AMER, N.M. - J. Appl. Phys. 51 (6), 3343-53, (1980).

13. STONE, J. - J. Opt. Soc. Am. 62(3), 327-33 (1972).
14. STONE, J. - Appl. Opt. 12 (8), 1828-30, (1973).
15. SWOFFORD, R.L.; LONG, M.E. & ALBRECHT, A.C. - Science, 191, 183-85, (1976).
16. SWOFFORD, R.L.; LONG, M.E. & ALBRECHT, A.C. - J. Chem. Phys. 65 (1), 179-90, (1976).
17. HORDVIK, A. & SCHLOSSBERG, H. - Appl. Opt. 16 (1), 101-07, (1977).
18. WETSEL JR, G.C. & MCDONALD, F.A. - Appl Phys. Lett. 30(5), 252-54, (1977).
19. FOURNIER, D.; BOCCARA, A.C.; AMER, N.M. & GERLACH, R. - Appl. Phys. Lett. 37 (6), 519-21, (1980).
20. ADAMS, M.J.; HIGHFIELD, J.G. & KIRKBRIGHT, G.F. - Anal. Chem. 52 (8), 1260-64, (1980).
21. IRONSIDE, C.N.; TAYLOR, R.A. & RYAN, J. - J. de Physique, Colloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 579-85, (1983).
22. DAVIDSON, R.S. - J. de Physique, colloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 267-74, (1983).
23. ROSENCWAIG, A.; OPSAL, J. & WILLENBORG, D.L - J. de Physique, Colloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 483-89 (1983).
24. THOMAS, R.L.; POUCH, J.J.; WONG, Y.H.; FAVRO, L.D.; KUO, P.K. & ROSENCWAIG, A. - J. Appl. Phys. 51 (2), 1152-56, (1980).
25. POULET, P. & CHAMBRON - J. de Physique, Coloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 413-18, (1983).

26. KREUZER, L.B. - J. Appl. Phys. 42 (7), 2934-43, (1971).
27. ROSENGREN, L.G. - Appl. Opt. 14 (8), 1960-76, (1975).
28. KRITCHMAN; E.; SHTRIKMAN, S. & SLATKIN, M. - J. Opt. Soc. Am. 68 (9), 1257-71, (1978).
29. SOURLIER; D. & OEHLER; O. - J. de Physique, Colloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 587-91, (1983).
30. DOVICH, N.J. & HARRIS, J.M. - Anal. Chem. 51 (6), 728-31, (1979).
31. DENG, Y.; SHENG, R. & WANG, M. - J. de Physique, Colloque C6, Suppl. au n° 10, 44, 565-72, (1983).
32. LAHMANN, W.; LUDEWIG, H.J. & WELLING, H. - Anal. Chem. 49 (4), 549-51, (1977).
33. ODA, S.; SAWADA, T. & KAMADA, H. - Anal. Chem. 50 (7), 865-67, (1978).
34. JIN, Q.; KIRKBRIGHT, G.F. & SPILLANE; D.E.M. - Appl. Spectrosc. 36 (2), 120-23, (1982).
35. FIELD; R.S.; LEYDEN, D.E.; MASUJIMA; T. & EYRING, E.M. Appl. Spectrosc. 39 (5), 753-55, (1985).
36. BADOZ, J.; FOURNIER, D. & BOCCARA, A.C. - J. Optics (Paris) 11 (6), 399-408, (1980).
37. DE PAULA, M.H.; CARVALHO, A.A.; MASCARENHAS, S. & ZIMMERMAN, R.L. - Med. Phys. 11 (6), 866-68, (1984).
38. SWOFFORD, R.L. & MORRELL, J.A. - J. Appl. Phys. 49 (7), 3667-74, (1978).
39. International Critical Tables (McGraw-Hill, New York, 1933).

40. American Institute of Physics Handbook. 3rd edition. New York, McGraw-Hill Book, 1982.
41. BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.H. - Polymer Handbook, 2nd edition, Wiley Interscience (1975).
42. RILEY, J.P. & TAYLOR, D. - Anal. Chim. Acta. 40, 479-85, (1969).
43. CHAO, T.T.; FISHMAN, M.J. & BALL, J.W. Anal. Chim. Acta. 47, 189-195, (1969).
44. PIMENTEL, E.A.; SANTOS, C.A.C.; ROSA, A.C.; SALMEN, F.A. & FEU A. Silva, C.A. - CETEC Nota TRLH - 02/77.
45. PIMENTEL, E.A.; SANTOS, C.A.C.; ROSA, A.C. & FEU A. Silva, C.A. - CETEC, Nota TRLH - 03/78.
46. GODDU, R.F. & DELKER, D.A. - Anal. Chem. 32 (1), 140-141, (1960).
47. DE PAULA, M.H. - Tese de Mestrado, UFMG (1981).
48. NALIMOV, V.V. - "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis". Addison-Wesley, Reading, Massachussets, Pergamon Press, (1963).
49. CURRIE, L.A. - Anal. Chem. 40 (3), 586-93, (1968).
50. BURGGRAF, L.W. & LEYDEN, D.E. - Anal. Chem. 53 (6), 759-64, (1981).
51. YASA, Z.A.; JACKSON, W.B. & AMER, N.M. - Appl. Opt. 21 (1) 21-31, (1982).
52. MONCHALIN, J.P.; BERTRAND, L. & ROUSSET, G. - J. Appl. Phys. 56 (1), 190-210, (1984).

53. FEU A. SILVA, C.A.; PIMENTEL, E.A.; ROSA, J.C. & SANTOS, S.A. - CETEC, Nota TRLH-01/79.
54. DE PAULA; M.H. & AEGERTER; M.A. - Anal. Lett. 19 (3,4), 251-65, (1986).
55. TILGNER; R. - Appl. Opt. 20 (21), 3780-86, (1981).
56. DE PAULA, M.H.; CARVALHO, A.A.; ALVES, L.M. & AEGERTER, M.A. J.Appl. Phys. A ser publicado.
57. ROSENCWAIG, A., Photoacustics and Photoacoustic Spectroscopy, p.242, J. Wiley, N.Y. (1980).
58. CAMPBELL, S.D.; YEE, S.S.; AFROMOWITZ, A.A., IEEE Trans. Biomed. Eng. BME 26, 220 (1979).
59. PINES, E. & CUNNINGHAM, T. In: Bioengineering and the skin. Ed. A. Marks & P.A. Payne, MTP Press, 283 (1981).
60. MCQUEEN, D.H., J.Phys. D: Appl. Phys. 15(3), 437-44, (1982).
61. MCQUEEN, D.H., J.Phys. E: Sci.Instr. 16(8), 738-39, (1983).
62. O Cristal de niobato de lítio foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. J.P. Andreeta do Laboratório de Crescimento de Cristais do IFQSC.
63. ROSENCWAIG, A. Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 46 (L.Marton, Ed.), Academic Press, NY, (1978).
64. MERLE, A.M.; CHERQAQUI, A. & BRZEZINSKI, L., J. de Physique, Colloque C6, Suppl. ou nº 10, 44, 361 (1983).
65. VEERANJANEYULU, K. & DAS, V.S.P., J. of Experimental Botany, 33, 515 (1982).