



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA NA
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO-PRÓXIMO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE *OVERTONES* E BANDAS DE
COMBINAÇÃO EM SOLUÇÕES**

Maryleide Ventura da Silva

DOURADOS – MS
FEVEREIRO/2017





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA NA
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO-PRÓXIMO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE *OVERTONES* E BANDAS DE
COMBINAÇÃO EM SOLUÇÕES**

Acadêmica: Maryleide Ventura da Silva
Orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima

“Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Recursos Naturais.”

DOURADOS – MS
FEVEREIRO/2017



*“ Tudo tem o seu tempo determinado,
e há tempo para todo o propósito
debaixo do céu. ”*

(Eclesiastes 3:1)

*Aos meus amados pais, meu porto seguro,
Rubens e Cláudia, exemplos de humildade, trabalho e amor ...*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus pelo dom da vida. Agradeço pela saúde e paz, mesmo em momentos difíceis. Agradeço a Ele por sempre estar ao meu lado, me guiando, protegendo, iluminando e dando forças para superar todos os desafios e lutar pelos meus objetivos, responsável por todas as maravilhas que acontecem em minha vida... *Deus, minha rocha fortaleza!!!*

Quando iniciamos um trabalho dessa natureza, não calculamos o quanto as pessoas que nos rodeiam podem nos ajudar na conclusão dessa tarefa. Pesquisar, produzir conhecimento, inovar é uma tarefa muito difícil, que se torna prazerosa se no caminho contarmos com a companhia de preciosos amigos – confidentes e interlocutores – que se colocam a nossa disposição para qualquer tipo de ajuda. Portanto, quando chega a hora de agradecer, tememos ser traídos pela nossa memória, cometendo alguma injustiça. Mas esse é um risco que devemos correr.

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram direta e indiretamente para a conclusão desse trabalho, em especial:

Aos meus amados pais, Rubens e Cláudia, pela dedicação, cuidado, amor, conselhos, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, me incentivando, apoiando e torcendo por mim. Amor eterno, razão do meu existir!!!

Ao meu amor Júlio, pelo companheirismo, paciência, apoio, confiança e carinho. Obrigada por estar sempre ao meu lado, me incentivar e esperar... “ *O amor é paciente, o amor é bondoso... (1 Coríntios 13:4).* ”

Ao meu irmão Rogério e minha cunhada Ana pelo apoio, compreensão, amizade e por dar de presente à nossa família a princesinha Giovanna.

À toda minha grande família, tios, primos e em especial aos meus avós, que sempre me incentivaram a estudar e torcem por mim.

Aos meus queridos professores Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade e Dr. Sandro Marcio Lima, orientador deste trabalho, e meu orientador desde a iniciação científica, a 10 anos!!! Muito obrigada pela oportunidade de estar aprendendo a cada dia com os senhores, pelo conhecimento passado, incentivo, apoio, conselho e amizade. Vocês são exemplos de verdadeiros educadores. Serei sempre grata por tudo!!! Muito obrigada, sempre!!!

Ao Prof. Dr. Christ Glorieux, por ter aceitado a me orientar no estágio doutoral (doutorado sanduíche), durante 6 meses na Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven),

Bélgica. Ao Prof. Dr. Salvador Alvarado, meu co-orientador (tutor), pela paciência e por me ensinar as técnicas de caracterização no Laboratório de Acústica e Biofísica. Agradeço imensamente a todos do laboratório de pesquisa, pela recepção, paciência e por estarem sempre dispostos a me ajudar. Esse período foi de grande aprendizado tanto pessoal como profissional. Muito obrigada!!!

Ao Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Junior, pela ajuda e atenção, por ter preparado as amostras do pesticida sulfentrazone em metanol e realizado as análises cromatográficas.

Aos meus amigos, minha segunda família, do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF), pelo companheirismo, trocas de conhecimento e momentos de descontração durante os almoços e cafezinhos. Muito obrigada por estarem dispostos a ajudar quando preciso e acima de tudo pela amizade. Espero que essa amizade perpetue por muito tempo.

Aos meus amigos, Alex e Francylaine, que estão comigo desde a graduação, pelo companheirismo, trocas de conhecimentos, dividindo momentos alegres e as vezes, nem tão alegres. Espero ter vocês sempre por perto !!!

Ao Prof. Dr. Junior Reis Silva, pelo incentivo, explicações e por estar sempre disposto a ajudar no que for necessário.

A todos os meus verdadeiros amigos, que sempre acreditaram e torceram por mim durante esta jornada. Obrigada pela amizade!!!

Ao Programa Ciência sem Fronteiras do CNPq pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche e a CAPES pela bolsa de doutorado.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui...

Muito obrigada !!!

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
CAPÍTULO 2 – Considerações gerais	5
2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo: <i>overtones</i> e bandas de combinação	5
2.1.1. Breve histórico.....	5
2.1.2. Princípios teóricos	6
2.2. Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)	19
2.2.1. Desenvolvimento histórico da ELT	20
2.2.2. Desenvolvimento teórico da ELT	21
2.3. Estudo em soluções	26
2.3.1. Solventes	26
2.3.2. Pesticida Sulfentrazone (SFZ).....	29
2.3.3. Blendas biodiesel-diesel	31
CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos	34
3.1. Preparação das amostras	34
3.1.1. Solventes	34
3.1.2. Pesticida Sulfentrazone	35
3.1.3. Blendas biodiesel-diesel	35
3.2. Técnicas de caracterização	36
3.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio	36
3.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo	38
3.2.3. Arranjo experimental da ELT	39

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão	43
4.1. Determinação de <i>overtones</i> , bandas de combinação e propriedades termo-ópticas em solventes: clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol	44
4.2. Espectroscopia de Lente Térmica no N-NIR na identificação de traços do pesticida sulfentrazone (SFZ) em metanol	59
4.3. Caracterização de blendas biodiesel-diesel na região espectral do N-NIR com a ELT	68
CAPÍTULO 5 – Considerações finais.....	79
CAPÍTULO 6 – Anexo.....	81
CAPÍTULO 7 – Referências bibliográficas.....	109

RESUMO

As espectroscopias de absorção óptica nas regiões do infravermelho médio e próximo, além da espectroscopia de lente térmica (ELT) com excitação na região do infravermelho próximo-próximo (Near-near infrared, N-NIR) foram utilizadas para identificar *overtones*, bandas de combinação e determinar as propriedades termo-ópticas de diferentes soluções. Dentre elas estão os solventes clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, o pesticida sulfentrazone (SFZ) e as blendas biodiesel-diesel. Os resultados obtidos com os solventes mostraram que o conjunto de métodos torna possível a determinação de *overtones*, bandas de combinação, constantes de anarmonicidade (χ) e energia de dissociação (D_e) para as ligações C-H e O-H destas amostras. O uso da ELT na região espectral do N-NIR nos solventes possibilitou ainda explorar o terceiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H ($4\nu(\text{C-H})$) proporcionando a determinação de parâmetros termo-ópticos, como a relação dn/dQ , que indica como o índice de refração depende da quantidade de calor depositado na amostra, o coeficiente de absorção (A) e a difusividade térmica (D). No estudo com o pesticida SFZ foi possível avaliar a presença deste em metanol, atribuindo os principais *overtones* e bandas de combinação na região do N-NIR. A difusividade térmica provou ser útil na distinção entre o metanol e o SFZ, mesmo na menor concentração de SFZ estudada (2 ng/ μL). O coeficiente de absorção óptico em 960 nm oriundo à banda de combinação $3\nu(\text{N-H})+1\delta(\text{C-H})$ foi identificado como um marcador da presença de SFZ em metanol, a partir do qual foi possível obter uma correlação entre o coeficiente de absorção e a concentração de SFZ no metanol. Nas blendas biodiesel-diesel foi possível atribuir *overtones* e bandas de combinação, calcular as constantes de anarmonicidade e determinar as energias de dissociação da vibração de estiramento da ligação C-H do óleo de soja, biodiesel, diesel S-10 e S-500. Por meio dos espectros de absorção do biodiesel, diesel e das blendas obtidos pela ELT foi possível escolher o melhor comprimento de onda de excitação para se determinar as propriedades termo-ópticas das amostras, sendo este em 916nm, concluindo que tanto o produto entre o coeficiente de absorção, A , com dn/dQ , Adn/dQ , quanto a difusividade térmica são parâmetros os quais podem prever níveis de biodiesel inseridos no diesel. Por fim, o presente estudo mostra que a ELT aplicada na região do N-NIR em diferentes soluções é uma importante metodologia para ser empregada na avaliação e/ou controle de ambientes naturais: no caso do estudo com pesticida, pode ajudar no controle da contaminação ambiental; e no caso dos combustíveis é útil na avaliação das

características físico-químicas de blendas (níveis de biodiesel inserido no diesel, por exemplo) para a certificação das mesmas.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho. Espectroscopia de lente térmica. Propriedades termo-ópticas. Solventes. Sulfentrazone. Blendas biodiesel-diesel.

ABSTRACT

The optical absorption spectroscopy in the mid and near infrared regions, as well as the thermal lens spectroscopy (ELT) with excitation in the near-near infrared (N-NIR) region were used to identify overtones, combination bands and to determine thermo-optical properties of different solutions. Among them are the chloroform, dichloromethane, methanol and ethanol solvents, the sulfentrazone pesticide (SFZ) and biodiesel-diesel blends. The results obtained with the solvents showed that the group of methods enable the determination of overtones, combination bands, anharmonicity constants (χ) and dissociation energy (D_e) for the C-H and O-H bonds of these samples. The use of the ELT in the N-NIR spectral region in the solvents also allowed to explore the third overtone of the C-H bond stretching vibration (4ν (C-H)) providing the determination of thermo-optical parameters, such as the dn/dQ ratio, that indicates how the refractive index depends of the amount of heat deposited in the sample, the absorption coefficient (A) and the thermal diffusivity (D). In the study with the SFZ pesticide was possible to assess the presence of this in methanol, assigning the main overtones and combination bands in the N-NIR region. The thermal diffusivity showed to be useful in the distinction between methanol and SFZ, even at the lowest concentration of SFZ tested (2 ng/ μ L). The absorption coefficient at 960 nm due to the combination band $3\nu(\text{N-H}) + 1\delta(\text{C-H})$ was identified as a marker of the presence of SFZ in methanol, from which was possible to obtain a correlation between the absorption coefficient and the concentration of SFZ in methanol. In the biodiesel-diesel blends it was possible to assign overtones and combination bands, to calculate the anharmonicity constants and to determine the dissociation energies of the C-H bond stretching vibration of soybean oil, biodiesel, S-10 and S-500 diesel. Through the absorption spectra of biodiesel, diesel and blends obtained by ELT, it was possible to choose the best excitation wavelength to determine the thermo-optical properties of the samples, being this in 916 nm, concluding that both the product between the absorption coefficient, A , with dn/dQ , Adn/dQ and the thermal diffusivity are parameters which can to monitor levels of biodiesel inserted in the diesel. Finally, the present study shows that the ELT applied in the N-NIR region in different solutions is an important methodology to be used in the evaluation and/or control of natural environments: in the case of the study with pesticide, it can help in the control of the environmental contamination; and in the case of fuels it is useful in the

evaluation of the physico-chemical characteristics of blends (levels of biodiesel inserted in diesel, for example) for the certification of the same.

Keywords: Infrared spectroscopy. Thermal lens spectroscopy. Thermo-optical properties. Solvents. Sulfentrazone. Biodiesel-diesel blends.

CAPÍTULO 1

Introdução

A Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é uma técnica fototérmica que consiste em observar a variação no índice de refração induzida pela mudança local na temperatura da amostra provocada por um laser. Ao analisar a resposta temporal do efeito térmico gerado pelo aquecimento local é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais. Esta é uma técnica sensível, capaz de detectar pequenas absorções em amostras líquidas que podem chegar à ordem de 10^{-8} cm^{-1} (CRUZ et al., 2009; CRUZ et al., 2011), bastante explorada em estudos com diferentes tipos de materiais com excitação na região do ultravioleta e visível. Isso devido em grande parte aos lasers comerciais serem disponíveis nesta região espectral, além de que, grande parte dos materiais apresentarem bandas de absorção devido a transições eletrônicas nesta faixa espectral, a qual resulta em geração de calor nas amostras devido a transições não radiativas. Entretanto, com os avanços nas pesquisas e no desenvolvimento tecnológico, novos lasers na região do infravermelho próximo foram desenvolvidos, como os lasers de Nd:YAG, Ti:Safira e diodo. Como consequência, medidas de ELT com excitação na região espectral do infravermelho próximo-próximo (N-NIR) passaram a ser realizadas, permitindo assim o estudo de processos de absorção em forma de *overtone* e/ou bandas de combinação de modos vibracionais (FRANKO & TRAN, 2010).

O primeiro trabalho a utilizar a ELT no N-NIR fazendo o uso de um laser de Ti:Safira como fonte de excitação (860 a 1060 nm) foi o desenvolvido por Tran e colaboradores, na excitação de *overtones* e bandas de combinações dos grupos funcionais O-H e C-H, determinando purezas químicas e isotópicas em alguns solventes (TRAN et al., 1994). Outro trabalho, foi o realizado por Baptista e Tran, em que aplicaram a ELT no N-NIR na determinação sensível de nucleotídeos, com a utilização combinada de um amplificador de fibra dopado com érbio como fonte de luz para a região do infravermelho próximo (BAPTISTA & TRAN, 1997). Nos últimos anos a ELT no N-NIR vem sendo usada no estudo de materiais dopados com íons terras-raras. Neste caso é possível excitar os estados metaestáveis de energia dos íons, e a diferença entre a energia de excitação e a energia dos

fótons emitidos pode ser convertida em calor através da emissão de fônons, gerando calor na amostra e conseqüentemente sinal de lente térmica (TL) (LIMA et al., 2001; LIMA et al., 2002).

As bandas de absorção na região do infravermelho próximo (NIR) possuem baixas intensidades, cerca de 10 a 100 vezes menores do que suas correspondentes bandas de absorção no infravermelho médio (MIR) (AENUGU et al., 2011). Esses baixos coeficientes de absorção não é um problema para a ELT, visto que esta é uma técnica altamente sensível, refletindo absorções referentes a *overtones* dos modos vibracionais da região do MIR. Outra vantagem é que pela ELT no N-NIR não se percebe efeitos indesejáveis na amostra, como a reação química fotoinduzida (PCR, *photochemical reaction*) e efeitos de difusão de massa, também conhecido como efeito de Soret (MALACARNE et al., 2011). Estes efeitos são mais facilmente observados quando as amostras são excitadas na região do visível e ultravioleta.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho é utilizar a ELT na configuração de feixe duplo no modo descasado, com excitação na região do N-NIR, utilizando um laser de Ti:Safira no intervalo espectral compreendido entre 870 e 1039 nm, para identificação de *overtones* e bandas de combinação e determinação de parâmetros termo-ópticos, em diferentes soluções, entre elas, os solventes clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, o pesticida sulfentrazone e blendas biodiesel-diesel.

Os solventes foram escolhidos com o intuito de se estudar seus *overtones* e bandas de combinação na região espectral do N-NIR e visível, além de determinar suas propriedades termo-ópticas. O estudo com os solventes é importante para compreender os *overtones* e através de modelos existentes na literatura, determinar a constante de anarmonicidade (χ) e a energia de dissociação (D_e) referente aos estiramentos das ligações C-H e O-H de cada amostra, uma vez que não se tem este tipo de estudo detalhado na literatura. Os valores de difusividade térmica obtidos nos solventes foram comparados com os valores reportados na literatura, a fim de dar confiabilidade ao aparato experimental utilizado. Este tipo de caracterização é importante para dar suporte aos estudos aplicados com os solventes, visto que eles são amplamente utilizados em diferentes áreas da ciência. Por exemplo, o metanol e o diclorometano podem ser usados no estudo com pesticidas e o metanol e etanol, no estudo com biodiesel.

O pesticida sulfentrazone (SFZ) é um herbicida que vem sendo amplamente utilizado na agricultura, controlando eficientemente pragas, doenças e ervas daninhas. No entanto, seu uso excessivo é de preocupação global, uma vez que estes compostos podem contaminar o

solo, as águas superficiais e as águas subterrâneas, após a aplicação para o controle pré ou pós-emergência de ervas daninhas (OLIVEIRA M.A. et al., 2014). Com isso, a busca de metodologias que determinam traços de pesticida no ambiente (solo, água, etc.) é de extrema importância. Medidas de absorção na região do infravermelho próximo (NIR) usando espectrômetros convencionais vem sendo utilizadas nas caracterizações de alguns pesticidas, porém, no SFZ não se tem dados reportados na literatura. Além disso, a espectroscopia convencional no NIR não é um método que possui alta sensibilidade para determinação direta do SFZ diluído em um solvente, sendo necessário ferramentas estatísticas para a interpretação dos resultados (MOROS et al., 2005; GOWEN et al., 2011). Isso ocorre devido esta região do NIR possuir baixas intensidades de absorção e sobreposição espectral de diferentes modos vibracionais. A ELT surge então como uma metodologia alternativa e eficiente na caracterização de pesticidas. Alguns trabalhos utilizando a ELT na detecção de pesticidas tem sido desenvolvidos com excitação na região do ultravioleta e visível (GUZSVÁNY et al., 2007; POGACNIK & FRANKO, 2003), porém, com excitação na região do N-NIR ainda não se tem referências na literatura. Dessa forma, neste trabalho, utilizou-se a ELT na região do N-NIR no intuito de monitorar a absorção de *overtone*s e as bandas de combinação do herbicida SFZ diluído em metanol, e determinar uma região espectral ou pico de absorção característico (marcador) para o SFZ. Além disso, objetivou-se ainda determinar os parâmetros termo-ópticos deste pesticida. As caracterizações foram realizadas utilizando-se pequenas concentrações de SFZ em metanol, próximas das concentrações frequentemente utilizadas na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para estudo com este tipo de pesticida.

No estudo com blendas biodiesel-diesel, caracterizações na região do NIR usando espectrômetros convencionais vem sendo utilizadas na determinação de pequenas concentrações de biodiesel inseridas no diesel. Porém, continua sendo necessário ferramentas estatísticas para a diferenciação destas blendas (LIRA et al., 2010; FERNANDES et al., 2011). O uso da ELT em caracterizações de blendas biodiesel-diesel é recente. Em um trabalho realizado pelo Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS), a ELT na configuração de feixe único em 632,8 nm foi utilizada para a caracterização de blendas. Neste comprimento de onda de excitação as curvas transientes em tempo longo apresentaram um efeito divergente do esperado, mais pronunciado em regime de alta potência. Esse efeito é conhecido como difusão de massa (ou efeito de Soret), que será detalhado no decorrer do

trabalho. Quando este efeito está presente na amostra o modelo teórico usado para descrever o efeito de LT não pode ser o proposto inicialmente por Shen *et al.*, mas sim o modelo completo desenvolvido por Malacarne e colaboradores (MALACARNE *et al.*, 2011). Dessa forma, a fim de não se ter este efeito presente no biodiesel, diesel e nas blendas biodiesel-diesel, o objetivo desta parte do trabalho é utilizar a ELT na região do N-NIR, identificando *overtones* e bandas de combinação e determinando as propriedades termo-ópticas do biodiesel, dois tipos de dieseis (S-10 e S-500) e suas blendas biodiesel-diesel. Com isso, o modelo de Shen *et al.* pode ser empregado sem qualquer necessidade de correção.

CAPÍTULO 2

Considerações gerais

Neste capítulo será apresentado a fundamentação teórica a respeito da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, destacando a região espectral do infravermelho próximo. Serão apresentados os modelos quântico do oscilador harmônico (ideal) e do oscilador anarmônico (real), os quais serão utilizados para a interpretação dos resultados obtidos na pesquisa. Ainda, será apresentada uma breve revisão de literatura a respeito da principal técnica de caracterização utilizada no trabalho, a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT). Finalizando, serão abordadas as principais características das amostras estudadas e quais justificativas para usá-las na pesquisa. Entre as amostras estudadas estão os solventes, clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol; o pesticida sulfentrazone e as blendas biodiesel-diesel.

2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo: *overtone*s e bandas de combinação

2.1.1. Breve histórico

A radiação infravermelha foi descoberta por Frederick William Herschel em 1800, utilizando o mesmo princípio do experimento de Isaac Newton, que demonstrou que ao atravessar um prisma, a luz solar se decompõe nas cores do arco-íris. Herschel realizou a experiência com a ajuda de termômetros de bulbo escurecido e um grande prisma de vidro, na qual procurou registrar a quantidade de calor associada a cada cor que constitui a luz solar, observando um aumento significativo de temperatura, na região acima da luz vermelha. Este resultado foi inesperado, na medida em que se verificou numa região invisível da radiação, a qual foi denominada infravermelho próximo (NIR) (CIURCZAK, 2006; PASQUINI, 2003).

Embora a radiação no NIR tenha sido detectada antes do infravermelho médio (MIR), foi esta última região espectral que primeiro ganhou ampla aceitação após o trabalho iniciado

em 1900 por William Weber Coblentz, que foi o primeiro pesquisador a obter espectros de absorção de substâncias puras e verificar a sua utilidade para a identificação de grupos funcionais orgânicos. Ele construiu um espectrômetro rudimentar, usando um prisma feito de sal de rocha, com uma termopilha acoplada a um galvanômetro de espelho conseguiu produzir os primeiros espectros de compostos orgânicos, compreendendo que cada composto possuía o seu próprio espectro, sendo este específico e único à sua constituição (PASQUINI, 2003; BURNS & CIURCZAK, 2008; AENUGU et al., 2011).

Enquanto a espectroscopia no MIR ganhou ampla aceitação por parte dos espectroscopistas, a região espectral do NIR foi pouco explorada até 1950. A principal razão para isso foi devido à complexidade dos espectros, que apresentavam bandas largas resultantes da sobreposição de picos individuais e de baixas intensidades, dificultando a interpretação (PASQUINI, 2003; BLANCO & VILLARROYA, 2002).

Possivelmente, a primeira medida quantitativa no NIR foi a determinação da umidade atmosférica no observatório de Mount Wilson por F. E. Fowle em 1912, seguida do trabalho de Ellis e Bath (1938), que determinaram quantidade de água em gelatina (BURNS & CIURCZAK, 2008; PASQUINI, 2003). O trabalho desenvolvido por Hart e colaboradores no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) impulsionou o desenvolvimento da espectroscopia no NIR. Eles buscaram através da espectroscopia no NIR uma nova metodologia para a determinação da umidade em produtos agrícolas (HART et al., 1962; PASQUINI, 2008).

A partir da década de 1980 o número de artigos publicados utilizando a espectroscopia no NIR aumentou consideravelmente. Esse aumento aconteceu principalmente devido o desenvolvimento da microeletrônica e uso de microcomputadores, que proporcionaram um avanço nas análises instrumentais, possibilitando a aquisição rápida e fácil de um grande número de dados de uma mesma amostra (BURNS & CIURCZAK, 2008). Além disso, para o tratamento dos dados obtidos passou-se a exigir o desenvolvimento de modelos mais complexos, e com isso, o uso de ferramentas estatísticas se tornou essencial para a análise dos dados (McCLURE, 2003; ESBENSEN, 2002).

2.1.2. Princípios teóricos

A região espectral no infravermelho compreende a faixa de radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm⁻¹. Esta radiação induz movimentos

rotacionais e vibracionais de átomos e grupos ligados por meio de ligações covalentes. O espectro na região do infravermelho é usualmente dividido em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR) (SKOOG et al., 2006; BARBOSA, 2007). A Tabela 2.1 ilustra a divisão espectral na região do infravermelho.

Tabela 2.1: Divisão espectral na região do infravermelho.

Região	Número de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)
NIR	12.800 – 4000	780 – 2.500
MIR	4000 – 200	2.500 – 50.000
FIR	200 – 10	50.000 – 1.000.000

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis. Uma das grandes vantagens é que qualquer amostra, em praticamente qualquer estado, líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser estudadas. Além disso, possui rapidez na aquisição dos espectros, alta resolução espectral, é não destrutível e apresenta boa reprodutibilidade (STUART, 2004).

Para uma molécula apresentar absorções no infravermelho, o seu momento de dipolo intrínseco deve mudar durante a vibração provocada pela radiação infravermelha. Esta é a regra de seleção geral para a espectroscopia no infravermelho. Classicamente, a ideia é que para que a molécula seja capaz de interagir com o campo eletromagnético da radiação incidente e absorver ou criar um fóton de frequência ν , ela deve possuir, pelo menos transitoriamente, um dipolo oscilante com esta frequência característica. Assim, as vibrações que ocorrem devido à alteração do momento de dipolo, quando os átomos estão deslocados uns em relação aos outros, são ditas ativas no infravermelho. As vibrações que não modificam o momento de dipolo da molécula, de modo que não absorvem, são chamadas de inativas no infravermelho (SMITH, 1999; STUART, 2004). Moléculas homonucleares como O₂, N₂ ou Cl₂ não sofrem variações efetivas no momento de dipolo durante a vibração e rotação e, conseqüentemente, não absorvem no infravermelho. Assim, são consideradas “inativas no infravermelho”. Ao contrário, moléculas diatômicas heteronucleares (HCl, CO, entre outras) apresentam modos vibracionais de absorção ativos no infravermelho. A Figura 2.1 ilustra o exemplo de uma molécula diatômica heteronuclear "infravermelha-ativa". O momento dipolar dessa molécula muda à medida que a ligação se expande e se contrai devido a interação com o campo eletromagnético da radiação incidente (STUART, 2004).

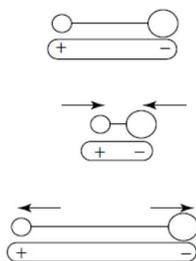


Figura 2.1: Mudança no momento de dipolo de uma molécula diatômica heteronuclear (STUART, 2004).

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (STUART, 2004). As posições relativas dos átomos em uma molécula variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação angular. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Algumas dessas ligações podem se esticar em fase (estiramento simétrico) ou fora de fase (estiramento assimétrico). Já, as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e podem ser dos seguintes tipos: tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*), torção (*twisting*) e estiramento (*stretching*) (SILVERSTEIN et al., 1991; BARBOSA, 2007). Na Figura 2.2 pode-se observar os 7 modos vibracionais característicos do infravermelho, representado pelas ligações C-H (CH_2), N-H e C-O.

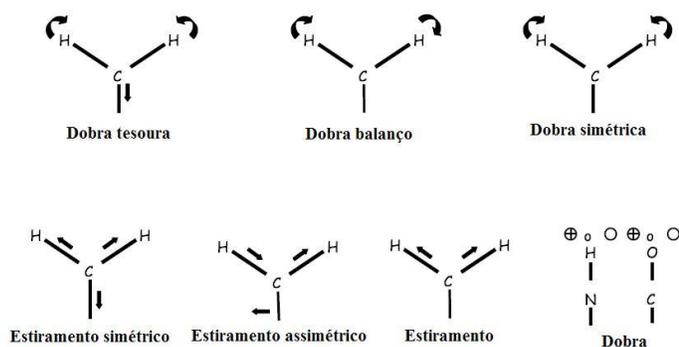


Figura 2.2: Representação dos modos vibracionais no infravermelho das ligações C-H (CH_2), N-H e C-O.

O modelo clássico para compreender a interação da radiação com a matéria na região espectral do infravermelho pode ser descrito por uma molécula diatômica com duas massas esféricas (m_1 e m_2) conectadas por uma mola com uma constante de força (k). Na molécula, esta mola corresponderia à ligação química, conforme ilustra a Figura 2.3. Uma perturbação na posição de equilíbrio das massas resulta em uma vibração, que pode ser descrita pela equação de um oscilador harmônico (SALA, 2008; BURNS & CIURCZAK, 2008).

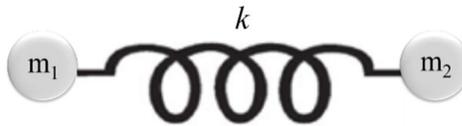


Figura 2.3: Molécula diatômica como um oscilador harmônico.

Primeiramente, considera-se a vibração de uma partícula de massa m ligada a uma parede rígida (massa infinita) por uma mola cuja constante de força é k . Para um deslocamento pequeno da partícula em relação à posição de equilíbrio haverá uma força de restauração que obedece à lei de Hooke, $F = -kx$, onde x é o deslocamento sofrido e o sinal ($-$) indica que a força é do tipo restauradora. Assim, a força tende a restaurar a massa à sua posição original. Igualando esta força com a lei de Newton, tem-se a equação de movimento:

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (2.1)$$

com \ddot{x} sendo a aceleração da partícula. Esta é a equação de um oscilador harmônico simples, cuja solução pode ser do tipo:

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2.2)$$

em que: ν corresponde à frequência natural de vibração, A à amplitude máxima do movimento e ϕ a constante de fase.

Substituindo a Equação (2.2) em (2.1) é possível escrever uma equação para a frequência vibracional do oscilador harmônico (SKOOG et al., 2006; SALA, 2008):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.3)$$

Esta equação pode ser modificada para descrever o comportamento de um sistema constituído por duas massas, ligadas por uma mola, como descrito anteriormente. Neste caso, é necessário substituir a massa m , pela massa reduzida (μ) do sistema, definida por:

$$\mu = \frac{(m_1 m_2)}{(m_1 + m_2)} \quad (2.4)$$

Assim, a frequência vibracional clássica para o sistema é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

Assim, o comportamento de uma vibração molecular é análoga ao modelo mecânico descrito.

No caso da mecânica clássica, a energia potencial (V) é dada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.6)$$

em que: $x = (r - r_e)$ é a coordenada de deslocamento, r é a distância internuclear durante a vibração, r_e é a distância internuclear de equilíbrio.

A energia cinética (T) do sistema é dada por: $T = \frac{1}{2} m\dot{x}^2$. Assim, a energia mecânica clássica (E) do oscilador é dada por:

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ E &= \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Derivando e substituindo x (Eq. (2.2)) em (2.7) chega-se em E :

$$E = \frac{1}{2} kA^2 \quad (2.8)$$

com A sendo o máximo ou mínimo alcance atingido pelos corpos em contato. Esta equação mostra que a energia do sistema é contínua, parabólica, e com máximo valor nas extremidades da oscilação.

As equações descritas acima para a mecânica clássica não descrevem completamente o comportamento de partículas de dimensões atômicas. Por exemplo, a natureza quantizada das energias vibracionais moleculares, e de outras energias atômicas e moleculares também não aparece nestas equações. Entretanto, pode-se usar o conceito do oscilador harmônico simples (clássico) para a dedução do modelo quântico do oscilador harmônico dada pela Equação de Schrödinger.

A dedução do modelo quântico pode ser feita pela Hamiltoniana, que contempla informações a respeito da posição e do momento linear da partícula em movimento, representando a energia total do sistema ($\mathbf{H}\Psi = \mathbf{T}\Psi + \mathbf{V}\Psi = \mathbf{E}\Psi$). Para a dedução é necessário obter os operadores associados ao momento linear e as energias envolvidas na Hamiltoniana. Neste caso, o operador correspondente ao momento linear em uma dimensão é dado por:

$$\mathbf{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}; \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (2.9)$$

em que: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Para a molécula diatômica considera-se a massa reduzida μ , e os pequenos deslocamentos descritos pela coordenada interna, q ($q = x = (r - r_e)$). As coordenadas internas caracterizam as variações da forma de uma molécula, quando esta se distingue da forma de equilíbrio, independentemente da posição e da orientação da molécula no espaço. As mais comuns definem mudanças de comprimento das ligações e dos seus ângulos de ligação com relação à posição de equilíbrio. No caso da molécula diatômica, a coordenada interna se relaciona apenas ao estiramento da ligação (OLIVEIRA, 2009). Diante dessas informações, o operador de energia cinética, \mathbf{T} , pode ser obtido efetuando duas operações sucessivas com o operador \mathbf{p} :

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad (2.10)$$

Com os operadores energia cinética e energia potencial ($\mathbf{V} = \frac{1}{2}kq^2$), em termos da coordenada interna q , a Equação de Schrödinger torna-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\Psi &= \mathbf{T}\Psi + \mathbf{V}\Psi = \mathbf{E}\Psi \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{kq^2}{2}\Psi &= \mathbf{E}\Psi \end{aligned}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{kq^2}{2} \right) \Psi = 0 \quad (2.11)$$

Para resolvê-la, propõe-se uma função de onda particular e verifica-se se ela satisfaz a Equação (2.11):

$$\Psi(q) = A \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (2.12)$$

Derivando $\Psi(q)$ duas vezes, e substituindo o resultado na Equação (2.11), obtém-se:

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} = -\alpha\Psi + \alpha^2 q^2 \Psi \quad (2.13)$$

$$-\alpha + \alpha^2 q^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{\mu k q^2}{\hbar^2} \quad (2.14)$$

Igualando os termos que dependem de q^2 e os termos que não dependem de q^2 , tem-se:

$$\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} E \quad (2.15)$$

$$\alpha^2 = \frac{\mu k}{\hbar^2} \quad (2.16)$$

Substituindo (2.16) em (2.15), obtém-se o autovalor:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.17)$$

Isto mostra que, se a energia tiver este valor, a função de onda considerada na Equação (2.12) satisfaz a Equação (2.11). Este valor representa a energia do estado fundamental do oscilador, denominada energia do ponto zero. Os estados excitados (de mais alta energia) podem ser obtidos multiplicando a função de onda considerada anteriormente por um polinômio em q , resultando nas funções de onda do oscilador harmônico:

$$\Psi_n(q) = N_n H_n(\sqrt{\alpha} q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (2.18)$$

em que: N_n corresponde a um fator de normalização e $H_n(\sqrt{\alpha}q)$ são polinômios de Hermite. Fazendo $x = \sqrt{\alpha}q$, estes polinômios têm os seguintes valores em função de n (número quântico vibracional), para n de 0 a 3:

$$\begin{aligned}H_0(x) &= 1 \\H_1(x) &= 2x \\H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\H_3(x) &= 8x^3 - 12x\end{aligned}$$

Neste caso, os autovalores correspondentes a energia vibracional quântica é dada por:

$$\begin{aligned}E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \\E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu\end{aligned}\tag{2.19}$$

Assim, a energia vibracional (E_n) assume apenas valores discretos, com n correspondendo ao número quântico vibracional, admitindo somente valores inteiros positivos (0, 1, 2, 3, 4...), e h sendo a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js).

Assume-se agora que as transições entre os níveis de energia vibracionais podem ser provocadas pela absorção de radiação, desde que, a energia da radiação corresponda exatamente a diferença nos níveis de energia entre os estados quânticos vibracionais e desde que, a vibração provoque uma mudança no momento dipolar. Esta diferença é idêntica entre qualquer par de níveis adjacentes, pois, n na Equação (2.19) pode assumir somente números inteiros, isto é:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}\tag{2.20}$$

A frequência de radiação ν_{rad} , necessária para provocar uma mudança de estado é idêntica à frequência vibracional clássica da ligação, isto é:

$$E_{\text{radiação}} = hv_{\text{rad.}} = \Delta E = hv = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

Uma outra diferença importante entre o modelo do oscilador harmônico clássico e o quântico é o estado de mais baixa energia. No modelo quântico, o oscilador ainda possui energia vibracional do ponto zero ($n = 0$), $(\frac{1}{2}hv_{\text{clássico}})$, e classicamente, no mínimo do poço de potencial a energia é zero (SALA, 2008).

Sabendo que:

$$v = \frac{c}{\lambda(\text{cm})} \quad (2.22)$$

e definindo $\bar{\nu}$ como:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.23)$$

É possível escrever uma expressão para a energia E como:

$$E = hv = hc\bar{\nu} \quad (2.24)$$

Substituindo a Equação (2.24) em (2.19) e isolando a nova variável $\bar{\nu}$, os termos de energia podem ser escritos nesta unidade (BURNS & CIURCZAK, 2008; SALA, 2008):

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{v}{c} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ \bar{\nu} &= G_n(\text{cm}^{-1}) = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

em que: $\bar{\nu} = G_n(\text{cm}^{-1})$ representa a transição vibracional dada em unidade de cm^{-1} (número de onda), c corresponde a velocidade da luz no vácuo e ω_e é o valor clássico do número de onda do oscilador (em cm^{-1}), também conhecida como frequência harmônica, dada por (SALA, 2008):

$$\omega_e = \frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

Embora a unidade cm^{-1} seja de número de onda, ainda é costume em espectroscopia vibracional denominá-la como frequência, ou frequência em cm^{-1} . Assim, as energias para os primeiros níveis, nesta unidade, são (SALA, 2008):

$$\begin{aligned} n = 0 &\rightarrow G_0 = \frac{1}{2}\omega_e \\ n = 1 &\rightarrow G_1 = \frac{3}{2}\omega_e \\ n = 2 &\rightarrow G_2 = \frac{5}{2}\omega_e \end{aligned} \quad (2.27)$$

Segundo esse modelo, os níveis energéticos vibracionais são igualmente espaçados e apenas transições vibracionais $\Delta n = \pm 1$ (regra de seleção) são permitidas, portanto, as diferenças de energia são sempre iguais a ω_e . Apesar de ser útil para o entendimento da energia vibracional, este modelo apresenta dois problemas: o primeiro é que não prevê a existência de uma energia de dissociação, pois, não há limite para o valor de n , e o segundo é que, em alguns espectros de absorção no infravermelho observa-se a existência de bandas vibracionais com, aproximadamente, o dobro, triplo etc. da frequência ω_e , violando a regra $\Delta n = \pm 1$. A razão disto é que, no desenvolvimento da série de Taylor na função potencial foi considerada a expansão até o termo de segunda ordem. Com isso, considerando o termo de terceira ordem, a nova função potencial deve ser incluída na dedução do modelo dado pela Equação de Schrödinger e a expressão dos autovalores (em cm^{-1}) de energia, torna-se (SALA, 2008; PASQUINI, 2003):

$$G_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.28)$$

em que: χ corresponde à constante de anarmonicidade da vibração, ω_e continua sendo o valor clássico da frequência do oscilador harmônico e $\omega_e \chi$ representa a correção da anarmonicidade.

Neste modelo do oscilador anarmônico, descrito pela Equação (2.28), a regra de seleção muda para $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, que permite a observação de frequências harmônicas. Deste modo, o comportamento das moléculas reais, que se desviam da idealidade, pode ser melhor representado pelo modelo do oscilador anarmônico, no qual os níveis de energia não são igualmente espaçados, ficando cada vez mais próximos à medida que n aumenta. Esse

modelo prevê a ocorrência de transições vibracionais com $\Delta n = \pm 2, \pm 3 \dots$ (*overtones*), que correspondem a aproximadamente, múltiplos da frequência vibracional fundamental, e a existência de bandas de combinação, resultantes de interferências construtivas de frequências, isto é, suas frequências vibracionais são a soma de múltiplos de cada frequência que está interagindo no sistema. Assim, *overtones* e bandas de combinação dominam os espectros de absorção no NIR (780 – 2500 nm). Este intervalo de energia é maior do que o necessário para promover apenas vibrações fundamentais nas moléculas, como o que ocorre no MIR, e inferiores aos valores típicos necessários para a excitação de elétrons em moléculas, com exceção de alguns compostos de terras raras (SALA, 2008; PASQUINI, 2003).

As bandas de absorção associadas aos *overtones* e bandas de combinação são principalmente devidas as vibrações fundamentais das ligações N-H, C-H, O-H e S-H que ocorrem na região do infravermelho médio. Uma razão para isso é o fato que a maior parte das ligações (X-H) referentes a vibração fundamental absorvem em números de onda maiores que 2000 cm^{-1} no MIR, de modo que seus primeiros *overtones* aparecem no NIR. Já, os grupos polares que levam as absorções fundamentais mais intensas no MIR, como por exemplo, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{F})$, $\nu(\text{Si}-\text{O})$, por outro lado, absorvem em números de onda menores que 2000 cm^{-1} , de modo que, seus primeiros *overtones* ainda ocorrem na região do MIR. (BLANCO & VILLARROYA, 2002; BURNS & CIURCZAK, 2008; PASQUINI, 2003).

A Figura 2.4 ilustra o esquema dos níveis de energia e a curva de energia potencial, para o oscilador harmônico quântico (a) e anarmônico (b), notando-se que para o oscilador harmônico os níveis de energia são igualmente espaçados e a separação é igual à frequência vibracional ω_e . Pela expressão (2.28) do oscilador anarmônico, é possível observar que quando o número quântico n aumenta, a energia dos níveis diminui, chegando ao ponto de ocorrer a energia de dissociação (D_e) da ligação, não observada no oscilador harmônico (SALA, 2008; BURNS & CIURCZAK, 2008).

A curva de energia potencial para o oscilador anarmônico pode ser descrita pela expressão conhecida como Potencial de Morse (SALA, 2008):

$$V(q) = D_e [1 - \exp(-\beta q)]^2 \quad (2.29)$$

Em que a energia de dissociação (D_e) é medida em relação ao mínimo da curva potencial e o termo β é dado por, $\beta = \omega_e \sqrt{2\pi^2 c \mu / D_e h}$, onde D_e e ω_e estão em cm^{-1} .

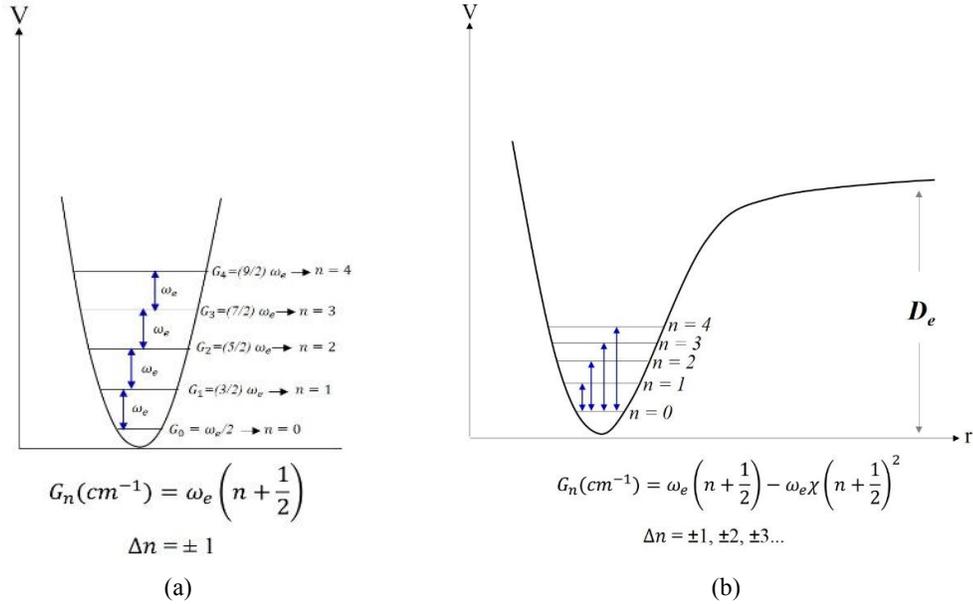


Figura 2.4: Níveis de energia e curvas potenciais para o (a) oscilador harmônico quântico e (b) oscilador anarmônico.

Pela Figura 2.4. é possível observar que na região próxima a posição de equilíbrio as curvas são semelhantes, logo a aproximação do potencial real, anarmônico para o harmônico (potencial parabólico) é válida. Entretanto, com o aumento do número quântico n , os níveis do oscilador anarmônico tornam-se cada vez menos espaçados e a frequência, então observada experimentalmente, será sempre menor do que a ω_e , facilmente calculada pelo modelo do oscilador harmônico (STUART, 2004; BURNS & CIURCZAK, 2008) .

Para o oscilador anarmônico, a energia no ponto zero vale:

$$G_0 = \omega_e \frac{1}{2} - \omega_e \chi \frac{1}{4} \quad (2.30)$$

Com a Equação (2.28), a posição do número de onda da vibração fundamental ($\bar{\nu}_1$) ou de um *overtone* $\bar{\nu}_n$ ($n = 2, 3, 4, \dots$) do oscilador anarmônico pode ser dada por (BURNS & CIURCZAK, 2008; GROH, 1988):

$$G_n - G_0 = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e \frac{1}{2} + \omega_e \chi \frac{1}{4}$$

$$\bar{\nu}_n = G_n - G_0 = \omega_e n - \omega_e \chi n(n + 1) \quad (2.31)$$

Em que ω_e não está diretamente acessível e a partir dos espectros de absorção apenas os números de onda $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2 \dots$ podem ser obtidos. Portanto, substituindo ω_e na Equação (2.28) por:

$$\omega_e = \frac{\bar{\nu}_1}{1-2\chi} \quad (2.32)$$

Isso resulta em:

$$\bar{\nu}_m = \frac{\bar{\nu}_1 m - \bar{\nu}_1 \chi m(m+1)}{1-2\chi} \quad (m = 2,3,4, \dots) \quad (2.33)$$

Assim, se a posição do número de onda da vibração fundamental ($\bar{\nu}_1$) e a constante de anarmonicidade (χ) são conhecidas, as posições espectrais dos *overtones* ($\bar{\nu}_m$) com $m = 2,3,4 \dots$, podem ser calculadas por esta Equação (2.33), proposta por Groh. Alternativamente, χ pode ser calculado se, por exemplo, $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ são conhecidas (GROH, 1988).

A constante de anarmonicidade, em geral, é maior para vibrações envolvendo átomos leves, onde a amplitude da vibração é grande, e menor para vibrações envolvendo átomos pesados. Além disso, as intensidades das bandas de absorção dos *overtones* dependem além da mudança no momento de dipolo, mudança também na anarmonicidade da ligação, e tem sido mostrado que vibrações com baixa constante de anarmonicidade, também possuem baixas intensidades de absorção no NIR. Vibrações de estiramento de X-H, por exemplo, possuem maiores constantes de anarmonicidade e, portanto, dominam os espectros na região do NIR. Pelo contrário, as bandas de ligações, tais como, C=O, C-C e C-Cl são muito mais fracas ou mesmo ausentes no NIR (SALA, 2008; BURNS & CIURCZAK, 2008). A Tabela 2.2 mostra as constantes de anarmonicidade para a vibração de estiramento de alguns grupos funcionais. As constantes de anarmonicidade das ligações C-H, C-D, C-F, C-Cl e C=O foram obtidas a partir da caracterização de alguns compostos orgânicos, entre eles, metacrilato de metila (MMA - C₅H₈O₂), monômero deuterado de metacrilato de metila (MMA-d₈), pentafluoro propionato de metila (C₄H₃F₅O₂), tetracloreto de carbono (CCl₄) e composto perfluorado, calculados a partir da Equação (2.23), substituindo as posições espectrais referentes a vibração fundamental e o primeiro overtone (GROH, 1988). No caso da ligação O-H, essa constante foi determinada a partir de alguns álcoois, entre eles, metanol e etanol,

fazendo o uso da teoria da perturbação de segunda ordem, encontrando experimentalmente a vibração fundamental, o primeiro overtone e a frequência harmônica desta ligação, e com isso, obtendo χ (KOLLIPOST et al., 2014). Para a ligação N-H, a constante foi obtida caracterizando a amônia (NH₃) e calculando através da Equação (2.23) a constante χ (RAM et al., 1999).

Tabela 2.2: Constantes de anarmonicidade para a vibração de estiramento de alguns grupos funcionais obtidas na literatura.

Grupos Funcionais	Constantes de anarmonicidade (χ)	Molécula
v (C-H)	$\sim 1,9 \times 10^{-2}$	C ₅ H ₈ O ₂ e C ₄ H ₃ F ₅ O ₂
v (O-H)	$\sim 2,3 \times 10^{-2}$	CH ₄ O e C ₂ H ₆ O
v (N-H)	$\sim 2,4 \times 10^{-2}$	NH ₃
v (C-D)	$\sim 1,5 \times 10^{-2}$	MMA-d ₈
v (C-F)	$\sim 4,0 \times 10^{-3}$	C ₄ H ₃ F ₅ O ₂
v (C-Cl)	$\sim 5,9 \times 10^{-3}$	CCl ₄
v (C=O)	$\sim 6,5 \times 10^{-3}$	C ₄ H ₃ F ₅ O ₂

As bandas de absorção na região do NIR são tipicamente largas, sobrepostas e bem menos intensas (cerca de 10 a 100 vezes) do que suas correspondentes bandas de absorção no MIR (AENUGU et al., 2011). Entretanto, isso não é uma desvantagem do NIR, visto que já se encontram disponíveis, para uso nessa região, fontes de radiação intensas e detectores de alta eficiência que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído (BLANCO & VILLARROYA, 2002).

2.2. Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)

A espectroscopia fototérmica compreende uma classe de técnicas espectroscópicas de alta sensibilidade utilizadas para a medida de absorção óptica e características térmicas de uma amostra. Estas técnicas têm como base a mudança fotoinduzida no estado térmico do material, em que, a energia da luz absorvida por um meio, não perdida por emissões posteriores, resulta no aquecimento e geração de calor na amostra. Como consequência, ocorrem mudanças na temperatura, bem como, alterações em parâmetros termodinâmicos da amostra, que estão relacionados à temperatura. Com isso, as diversas técnicas fototérmicas são classificadas em função da propriedade medida. Por exemplo, o aquecimento local pode

gerar uma variação na pressão, base da espectroscopia fotoacústica, onde a propriedade medida é uma onda acústica. No caso da Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), a mudança de temperatura induz uma variação no índice de refração da amostra. Analisando a resposta temporal deste efeito é possível determinar as propriedades termo-ópticas de diferentes materiais (FRANKO & TRAN, 2010; BIALKOWSKI, 1996).

As técnicas fototérmicas são consideradas metodologias de alta sensibilidade, ideais para a determinação de traços e medidas de absorbâncias muito baixas. Essas técnicas são consideradas como de análise indireta da absorção óptica, pois, não medem diretamente a absorção da luz que excita a amostra, mas sim, o efeito que a absorção óptica tem sobre essa amostra. É essa natureza de medida indireta, que confere aos métodos fototérmicos maior sensibilidade do que aqueles tradicionais por transmitância. A principal razão para isso está no fato do efeito fototérmico amplificar o sinal óptico medido. Assim, a absorbância de uma amostra pode não ser detectável por transmitância (ou sua detecção se tornar difícil devido a flutuações), enquanto que, o efeito do calor gerado no meio é facilmente observado por alterações nas propriedades termo-ópticas da amostra (BIALKOWSKI, 1996).

2.2.1. Desenvolvimento histórico da ELT

O efeito de Lente Térmica (LT) foi descoberto em 1964, quando J.P. Gordon e colaboradores, entre eles, os brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, em estudos de espalhamento Raman, colocaram amostras de líquidos orgânicos puros na cavidade de um laser de HeNe e inesperadamente, observaram um decaimento transiente, uma mudança no modo do laser e relaxação de oscilação, com constante de tempo que era da ordem de segundos, atribuindo ao efeito de uma lente induzida pelo perfil de índice de refração do líquido. Com esta publicação, a LT pôde ser considerada como o primeiro método fototérmico a ser aplicado na análise química sensível de substâncias orgânicas (BIALKOWSKI, 1996; GORDON et al., 1964). Usando esta mesma configuração, Leite e colaboradores propuseram um embasamento para a formulação de um modelo denominado parabólico. Eles apenas determinaram a distância focal da LT, visto estarem interessados em comprovar o efeito de lente, e com isso, calcularam absorções para alguns líquidos puros, encontrando valores da ordem de 10^{-4} cm^{-1} (LEITE et al., 1964).

O maior problema do experimento intra-cavidade, era a reprodutividade dos resultados, pois, os parâmetros experimentais eram difíceis de serem controlados. A partir

de então, outros pesquisadores foram aperfeiçoando os aparatos experimentais para medir amostras com coeficientes de absorção cada vez menores. Começou-se a fazer caracterizações em amostras na extra-cavidade do aparato de LT, sendo a primeira montagem experimental realizada por Rieckhoff, que observou uma divergência induzida em um feixe laser HeNe em uma célula de 98 cm de comprimento, contendo vários solventes puros (RIECKHOFF, 1966; BIALKOWSKI, 1996).

Hu e Whinnery foram os primeiros que, realmente, propuseram um modelo (parabólico) para o efeito de LT, na configuração de feixe único, estudando a dependência da sensibilidade com a posição da amostra e observando que a máxima sensibilidade ocorria na posição onde o raio de curvatura do feixe laser era mínimo (HU & WHINNERY, 1973).

Em 1982, S.J. Sheldon e colaboradores foram os primeiros a considerarem a natureza aberrante da LT (modelo aberrante). Eles usaram a teoria de difração para encontrar uma expressão da intensidade no centro do feixe laser em um campo distante. Este modelo foi derivado para a situação de feixe único, porém, podia ser aplicado na configuração de feixe duplo no modo-casado, ou seja, dois feixes de laser (prova e excitação) com suas cinturas sobrepostas uma sobre a outra (SHELDON et al., 1982).

Em 1992, J. Shen e colaboradores propuseram um novo modelo, mais geral e sensível para o efeito de LT. Neste modelo, Shen deriva uma expressão simples e conveniente para ambas as medidas no estado estacionário e resolvida no tempo, levando em consideração a natureza aberrante da LT e descrevendo a situação de feixe duplo no modo-descasado, onde um feixe é utilizado para excitar a amostra, fazendo surgir o efeito de lente, e o outro serve para provar esse efeito. O modelo ainda é apropriado para as configurações experimentais de feixe único e feixe duplo no modo-casado (SHEN et al., 1992). Este modelo é o mais empregado na caracterização de diferentes materiais e foi o utilizado neste trabalho, sendo apresentado a seguir.

2.2.2. Desenvolvimento teórico da ELT

O princípio básico da ELT consiste na observação do calor gerado na amostra quando esta é submetida a um aquecimento provocado por um laser de perfil de intensidade Gaussiano. Ao se analisar a resposta temporal do efeito gerado pelo aquecimento local é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais a serem analisados. Esta é uma técnica altamente sensível, capaz de detectar pequenas absorções em amostras líquidas

que podem chegar na ordem de 10^{-8} cm^{-1} , fornecendo informações sobre as propriedades termo-ópticas de sólidos, líquidos e gases (CRUZ et al., 2009; CRUZ et al., 2011). Dentre essas propriedades, a mais relevante de ser destacada é a difusividade térmica (D), que está diretamente relacionada com a estrutura e composição do material analisado, além de ter relação direta com a viscosidade, parâmetro importante no estudo em soluções (VENTURA et al., 2012; VENTURA et al., 2013).

Nos experimentos de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado, o efeito de LT é gerado quando uma radiação laser, com perfil de distribuição de intensidade Gaussiano, no modo transversal eletromagnético fundamental TEM_{00} (feixe de excitação), incide em uma amostra e a fração de energia absorvida produz uma variação de temperatura de forma radial $\Delta T(r)$. Essa variação de temperatura é maior no centro do feixe ($r = 0$) do que na borda ($r > 0$), seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. Como resultado desse processo, o índice de refração da amostra também sofre uma variação radial que é proporcional a $n(r) = n_0 + (dn/dT) \Delta T(r)$, a qual passa a ter características de uma lente, criando a LT. O segundo feixe de laser, também de perfil de intensidade Gaussiano TEM_{00} (feixe de prova), ao passar pela LT formada, sofre uma variação na sua frente de onda, da ordem de milissegundos. Essa variação pode ser convergente ou divergente, dependendo das propriedades intrínsecas do material. Ao medirmos essa variação, algumas propriedades térmicas e ópticas podem ser determinadas (BAESSO et al., 1994).

A Figura 2.5 ilustra geometricamente a disposição dos feixes na amostra. Na Figura, L_1 e L_2 são lentes convergentes usadas para focar os dois feixes (excitação e prova), w_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação, w_{op} é o raio da cintura do feixe de prova, w_p corresponde ao raio do feixe de prova na posição da amostra. A distância focal do feixe de excitação e prova são dadas por Z_{oe} e Z_{op} , respectivamente, e Z_1 corresponde a distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra. A posição do feixe de prova é definida como a origem do eixo óptico Z , e a amostra de espessura L está posicionada a uma distância Z_1 da cintura do feixe de prova. O plano do detector está localizado em $Z_1 + Z_2$, sendo Z_2 a distância entre a posição da amostra e o plano do detector.

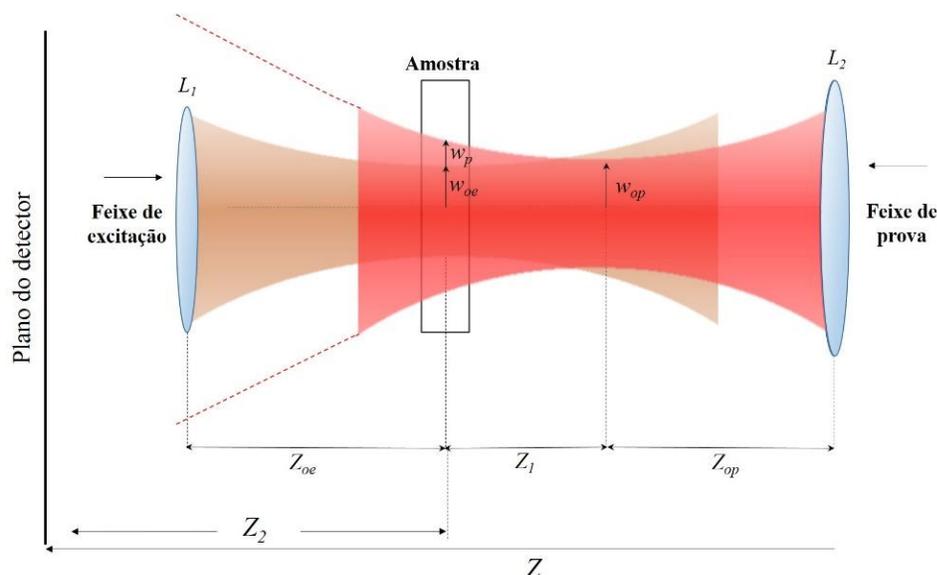


Figura 2.5: Esquema geométrico do plano focal dos dois feixes no experimento de LT com feixe duplo no modo descasado.

Para o modelo de LT definido por Shen ser válido é necessário que:

- i. A espessura da amostra seja pequena comparada com a menor distância confocal de um dos dois feixes, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante dentro da amostra;
- ii. As dimensões da amostra precisam ser grandes comparadas com o raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos de borda;
- iii. A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar efeitos de convecção;
- iv. O coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) deve se manter constante com o aumento de temperatura do sistema.

A dedução deste modelo segue basicamente três passos: primeiro, deve-se determinar a variação de temperatura local da amostra, depois a variação do índice de refração com a temperatura, seguida da diferença de fase que o feixe de prova sofre ao passar pela LT e, por fim, a propagação do feixe de prova após passar pela amostra até chegar no detector, que pode ser deduzida a partir da Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff (IDFK). A demonstração matemática destes passos pode ser consultada na referência SILVA, 2009.

Com isso, a intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector, é expressa por (SHEN et al., 1992; BAESSO et al., 1994; LIMA et al., 1999):

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} + [1+2m+V^2] \right)} \right) \right] \right\}^2 \quad (2.34)$$

A Equação acima descrita foi a utilizada para o ajuste de todas as curvas características (transientes) de LT obtidas nos experimentos. Na Equação, $I(t)$ corresponde ao sinal transiente, $I(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero, t_c corresponde a constante de tempo característica de formação da LT, sendo $t_c = w_{oe}^2/4D$, onde D (cm²/s) corresponde a difusividade térmica. Os parâmetros m e V são variáveis dependentes da montagem da técnica (feixe único e feixe duplo), dados por:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{oe}} \right)^2 \quad (2.35)$$

$$V = V' + \frac{Z_{cp}}{Z_2} (V'^2 + 1) \quad (2.36)$$

em que: $V' = \frac{Z_1}{Z_{cp}}$, Z_{cp} corresponde a distância confocal do feixe de prova, que pode ser escrito como: $Z_{cp} = \frac{\pi w_{op}^2}{\lambda_p}$, com λ_p sendo o comprimento de onda do laser de prova. Os parâmetros geométricos constantes m e V foram determinados através das medidas de perfil dos feixes de excitação e de prova, cujo os resultados são mostrados no Capítulo 3.

O parâmetro θ corresponde à amplitude do efeito térmico, relacionado com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, após este passar pela região aquecida da amostra. Assim, quanto maior for a absorção da radiação, maior será o calor gerado na amostra e conseqüentemente, maior θ . Isto fica claro analisando a dependência de θ (SHEN et al., 1992; SILVA, 2009; LIMA et al., 2000):

$$\theta = - \frac{PAL}{\lambda_p K} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (2.37)$$

sendo, P (W) a potência de excitação, A (cm⁻¹) o coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação λ_{exc} . (nm), L (cm) a espessura da amostra (cubeta), K (Wm⁻¹K⁻¹) a condutividade térmica, dada por $K = \rho CD$, com ρ (gcm⁻³) sendo a densidade da amostra e C (Jg⁻¹ K⁻¹) o calor específico; dn/dT (K⁻¹) o coeficiente de temperatura do índice de refração

no comprimento de onda do feixe de prova λ_p (nm) e φ a fração de energia absorvida e convertida em calor pela amostra.

Nos experimentos, em todas as amostras caracterizadas φ foi igual a 1, ou seja, toda energia absorvida foi convertida em calor, mais especificamente, as amostras não apresentaram fluorescência nos comprimentos de onda de excitação.

Para a interpretação dos dados de LT nas soluções estudadas, fez-se uma manipulação na Equação (2.37), substituindo K ($K = \rho CD$) e reescrevendo esta Equação em função de dn/dQ da seguinte forma (LIMA et al., 2000; VENTURA et al., 2012):

$$\theta = -\frac{PAL}{\lambda_p D} \frac{dn}{dQ} \quad (2.38)$$

em que $\frac{dn}{dQ} = \frac{1}{\rho C} \frac{dn}{dT}$ é definido para mostrar como o índice de refração muda com o calor depositado por unidade de volume.

O primeiro trabalho a utilizar a ELT no N-NIR fazendo o uso de um laser de Ti:Safira como fonte de excitação (860 a 1060 nm) foi o desenvolvido por Tran e colaboradores, na excitação de *overtones* e bandas de combinação dos grupos funcionais O-H e C-H, determinando purezas químicas e isotópicas em alguns solventes, entre eles, D₂O, DMSO-*d*₆ e metanol substituído com deutério, bem como, a secura de solventes orgânicos como o tetraidrofurano (TRAN et al., 1994). A ELT no N-NIR também foi aplicada na determinação sensível de nucleotídeos, com a utilização combinada de um amplificador de fibra dopado com érbio, como fonte de luz para a região do infravermelho próximo (BAPTISTA & TRAN, 1997). Em outro trabalho, Gupte *et al.* utilizaram a ELT e a técnica Z-scan no N-NIR para determinar espectros de absorção (700-980 nm) e medir coeficientes de absorção em água destilada e um cristal de sulfato tioureia de zinco (ZTS) (GUPTE et al., 2001). Uma outra aplicação da ELT no N-NIR é no estudo em materiais dopados com íons terras-raras, que permite excitar os estados metaestáveis de energia dos íons, em que, a diferença entre a energia de excitação e a energia dos fótons emitidos é convertida em calor através da emissão de fônons, gerando sinais de TL, possibilitando o estudo espectral nesta região (LIMA et al., 2001; LIMA et al., 2002).

2.3. Estudo em soluções

2.3.1. Solventes

Os solventes estudados foram o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol. Estes solventes são amplamente utilizados em diferentes áreas da ciência, como por exemplo, em diluições de diferentes materiais para caracterizações, como também, no próprio controle de qualidade de sua pureza química e isotópica. A Figura 2.6 ilustra a estrutura química de cada solvente estudado. É possível notar que do clorofórmio para o diclorometano existe alteração na quantidade de hidrogênio do grupo funcional C-H, o que ajudará no estudo dos *overtones* desta ligação C-H. De maneira semelhante, observa-se um aumento deste grupo funcional no par metanol e etanol, além da existência do grupo funcional O-H, o qual poderá se estudar a sobreposição dos picos de absorção referentes as ligações C-H e O-H, para estes dois solventes.

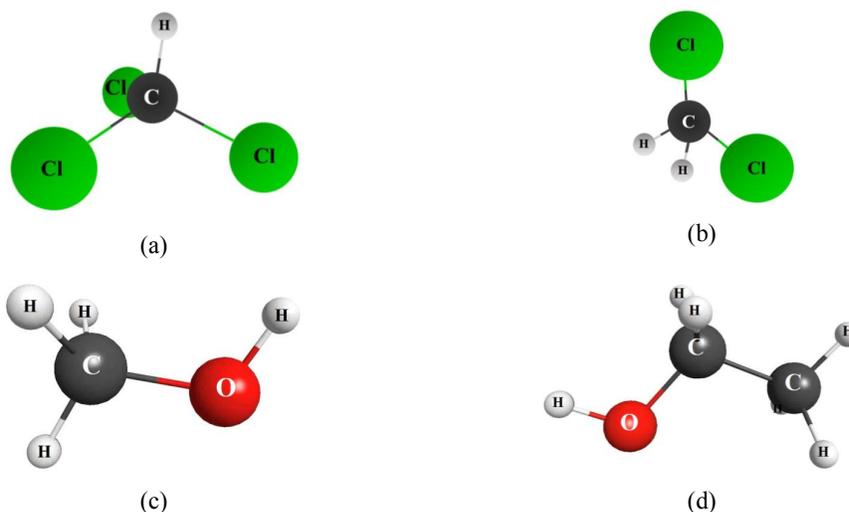


Figura 2.6: Representação da estrutura química do (a) clorofórmio, (b) diclorometano, (c) metanol e (d) etanol.

O clorofórmio (CHCl₃) é um derivado líquido incolor, volátil, de triclorometano com um odor semelhante ao éter. Já foi muito utilizado como anestésico inalatório durante cirurgias, mas, foi proibido de ser utilizado devido à sua suspeita de carcinogenicidade. A toxicidade aguda do clorofórmio resulta em função hepática diminuída, arritmia cardíaca, náuseas e disfunção do sistema nervoso central. Atualmente é utilizado em laboratórios e indústrias, como solvente na extração e purificação de produtos na indústria farmacêutica,

em alguns antibióticos, alcaloides e vitaminas, como reagentes de laboratório para utilização como meio de reação na preparação de alguns compostos orgânicos, ácidos, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, éteres e outros produtos químicos. É utilizado também como intermediário químico na preparação de corantes, plásticos, resinas e pesticidas. Como subproduto da cloração de água, o clorofórmio pode estar presente em pequenas quantidades em água clorada, sendo sua presença na água um grande fator de poluição, mesmo que em pequenas quantidades (WINSLOW & GERSTNER, 1978; IPCS, 2004).

O diclorometano (CH_2Cl_2) é um hidrocarboneto clorado, também conhecido como cloreto de metileno, produzido por uma reação química com cloreto de metilo ou metano com cloro a 400–500°C. É um líquido incolor e volátil, com um odor doce. É amplamente utilizado como solvente, pois, é considerado um dos compostos organoclorados menos perigosos, imiscível em água e dissolve a maioria dos solventes orgânicos. Existe uma gama de aplicações para este solvente, entre elas, produção de plásticos, borracha natural, ésteres de celulose, gorduras, inseticidas, tintas, vernizes; é utilizado também para extrações em fase sólida e líquida-líquida, fluidos para desengorduramento e limpeza, extração de óleos essenciais, processamento de alimentos, aerossóis, aplicações farmacêuticas e intermediários químicos. Entretanto, o diclorometano é considerado também como um carcinogêneo, podendo provocar queimaduras químicas, edema pulmonar, disfunções hepáticas e renais. Ele entra no corpo humano através da ingestão de água, alimentos e pela adsorção através da pele, afetando, principalmente o sistema nervoso central. Além disso, o diclorometano dissolvido em corpos de água inibe o crescimento e a reprodutibilidade dos organismos aquáticos (EPA, 1994; SHESTAKOVA & SILLANPÄÄ, 2013).

O metanol (CH_3OH), também conhecido como álcool metílico, é um líquido incolor, inflamável, de chama invisível e tóxico. Ele pode ser obtido pela destilação seca de madeiras, que é o processo mais antigo. Este processo compreende duas fases de aquecimento, a primeira até aproximadamente 230 °C, quando ocorre a secagem da madeira e a segunda é a destilação propriamente dita que, a partir desta temperatura, torna-se espontânea, não devendo ultrapassar 350°C, visto que, na destilação, a queima é incompleta. Com isso, forma-se três frações: gasosa, líquida e sólida, obtendo-se o metanol (LEWANDOWSKI & MILCHERT, 2011). Atualmente, o metanol é obtido pela reação do gás de síntese, produzido a partir de origens fósseis, como o gás natural, em uma mistura de H_2 com CO passando sobre um catalisador metálico a altas temperaturas e pressões. É aplicado como um solvente industrial, dissolvendo alguns sais melhor do que o etanol, é utilizado na indústria de

plásticos, na extração de produtos animais e vegetais, na indústria farmacêutica, no preparo de vitaminas, hormônios (SOLOMONS,1996). Alguns trabalhos de produção de metanol a partir de biomassa estão sendo desenvolvidos (HAMELINCK, 2002). Além disso, é amplamente usado no processo de transesterificação de óleos e gorduras, para a produção de biodiesel (MEHER et al., 2006).

O etanol (C_2H_6O), também conhecido como álcool etílico, é o mais comum dos álcoois, incolor e volátil. É obtido pela fermentação de certos carboidratos. É dividido em etanol absoluto (anidro), com pureza de pelo menos 99,6%, e hidratado, com pureza de 92,6%. Possui atividade bactericida e é usado frequentemente como um desinfetante tóxico. É miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos. É amplamente utilizado como solvente em laboratórios e indústrias, por exemplo, na fabricação de perfumes, tintas, vernizes e explosivos, como conservante em materiais biológicos, em preparações farmacêuticas, como combustível para automóveis, e também, na reação de transesterificação para a produção de biodiesel (SOLOMONS,1996; MEHER et al., 2006).

A Tabela 2.3 ilustra algumas propriedades dos solventes estudados obtidas na literatura, entre elas, a densidade (ρ), o calor específico (C), o índice de refração (n), o coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) e a difusividade térmica (D).

Tabela 2.3: Algumas propriedades físicas e termo-ópticas dos solventes estudados.

Solventes	ρ (gcm^{-3})	C ($Jg^{-1} K^{-1}$)	n	$dn/dT \times 10^{-4}$ (K^{-1}) (632,8 nm)	$D \times 10^{-3}$ (cm^2/s)	Referências
Clorofórmio	1,52	0,95	1,446	-6,03	$0,80 \pm 0,05$	BIALKOWSKI, 1996; BENITEZ, et al, 2009.
Diclorometano	1,33	1,08	1,425	-5,50	0,85	BIALKOWSKI, 1996.
Metanol	0,787	2,53	1,311	-3,98	$1,07 \pm 0,05$	BIALKOWSKI, 1996; BENITEZ, et al, 2009; GONZÁLEZ, et al., 2006; KUMAR et al., 2014.
Etanol	0,785	2,36	1,360	-4,0	$0,89 \pm 0,01$	BIALKOWSKI,1996; GONZÁLEZ, et al., 2006; CABRERA et al., 2006; KEDENBURG et al, 2012.

Existem muitos trabalhos na literatura utilizando a ELT na determinação das propriedades termo-ópticas em solventes (CRUZ et al., 2009; CRUZ et al., 2011; BENITEZ,

et al., 2009; CABRERA et al., 2006), porém, caracterizações com a ELT na região do N-NIR na obtenção de espectros de absorção, determinação de *overtones* e bandas de combinação tem-se poucos trabalhos ainda. Assim, o intuito de se estudar estes solventes foi o de determinar os *overtones* e bandas de combinação na região espectral do N-NIR e visível através da ELT, determinando as constantes de anarmonicidade das ligações C-H e O-H, a energia de dissociação e as propriedades termo-ópticas, como a difusividade térmica, a fim de dar suporte em estudos aplicados, visto que, solventes são amplamente utilizados em diferentes áreas da ciência, por exemplo, o metanol e o diclorometano podem ser usados no estudo com pesticidas e o etanol, assim como, o metanol no estudo com biodiesel.

2.3.2. Pesticida Sulfentrazone (SFZ)

A aplicação de pesticidas em sistemas de produção agrícola pode controlar eficientemente pragas, doenças e ervas daninhas. No entanto, seu uso excessivo é de preocupação global, principalmente, devido à possibilidade de contaminação ambiental. Este problema é maior para os herbicidas com longos períodos residuais no solo, tais como, o sulfentrazone (SFZ) (OLIVEIRA M.A. et al., 2014), que pode danificar a cultura tratada ou ser ineficaz no controle de ervas daninhas, dependendo da dose utilizada e das condições climáticas locais. Estes compostos podem contaminar o solo, as águas superficiais e as águas subterrâneas, após a aplicação para o controle pré ou pós-emergência de ervas daninhas (LIMA et al., 2010).

O sulfentrazone é um herbicida pré-emergente do grupo químico aril triazolinonas, utilizado no controle de plantas daninhas. Este grupo de herbicidas atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase, resultando na ruptura das membranas celulares lipídicas. Quanto ao modo de aplicação, o sulfentrazone pode ser aplicado em pré-plantio incorporado ou, preferencialmente, em pré-emergência, imediatamente após o plantio ou semeadura das culturas, no controle de várias espécies de plantas daninhas, mono e dicotiledôneas, principalmente em culturas de cana-de-açúcar, soja, café, eucalipto, fumo e citrus. (LIMA et al., 2010; OLIVEIRA M.A. et al., 2014).

A nomenclatura e estrutura química desse composto, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é N-[2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-phenyl]methanesulfonamide (OLIVEIRA M.A. et al., 2014). Sua estrutura química está representada na Figura 2.7.

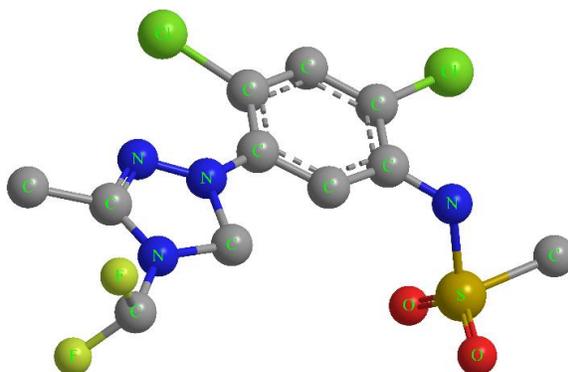


Figura 2.7: Estrutura química do sulfentrazone.

Medidas de absorção na região do infravermelho próximo (NIR) usando espectrômetros convencionais são amplamente utilizadas para estudar soluções de muitos compostos, incluindo, pesticidas (MOROS et al., 2005; GOWEN et al., 2011). Conforme mencionado anteriormente, esta região espectral abrange a gama de comprimentos de onda de 780-2500 nm, sendo a absorção atribuída a *overtones* e/ou bandas de combinação. As transições nas energias mais elevadas neste intervalo (~ 900 nm) no N-NIR, possuem coeficientes de absorção muito baixos, o que dificulta medidas baseadas na determinação direta da razão entre a luz incidente e transmitida.

Diante disso, a ELT torna-se atraente, visto que é uma técnica de alta sensibilidade que pode ser utilizada para estudar amostras líquidas com pequenos coeficientes de absorção ($\sim 10^{-8}$ cm $^{-1}$), além disso, não é destrutiva e nem invasiva. Essa técnica tem sido utilizada para a detecção de contaminantes em soluções, tais como, espécies de cromo em água (PEDREIRA et al., 2006), resíduos e antioxidante em biodiesel (LIMA et al., 2009) e soluções aquosas de Fe (II) -TPTZ em HCl (HERCULANO et al., 2011). Além disso, alguns trabalhos utilizando a ELT na detecção de pesticidas tem sido desenvolvidos, com excitação na região do ultravioleta e visível (GUZSVÁNY et al., 2007; POGACNIK & FRANKO, 2003), porém, com excitação na região do N-NIR ainda não se tem referências na literatura.

Neste trabalho, a ELT na região do N-NIR foi utilizada para monitorar a absorção de *overtones* e as bandas de combinação do herbicida SFZ diluído em metanol. A técnica foi avaliada utilizando-se pequenas concentrações de SFZ em metanol, próxima das concentrações frequentemente utilizadas na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção de arranjo de diodos (DAD) ou espectrometria de massa (MS) para a quantificação do pesticida extraído do solo.

2.3.3. Blendas biodiesel-diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, contendo em sua maioria de 10 a 22 átomos de carbono por molécula, destinado a motores de combustão interna com ignição por compressão. A predominância de um ou outro tipo de hidrocarbonetos depende do petróleo que originou o combustível, além do processamento e tratamento a que foi submetido nas refinarias. A classificação dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis (ALISKE, 2010; PEIXOTO, 2014).

Estão presentes também em sua composição química, pequenas quantidades de compostos que possuem heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, influenciando em certas propriedades deste combustível. A relação carbono/hidrogênio, fundamental para a combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. As propriedades como: densidade, poder calorífico, faixa de destilação, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PEIXOTO, 2014).

Os tipos de óleo diesel comercializados no país são classificados em rodoviário e marítimo. A Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) estabeleceu, através da Resolução ANP nº 50/2013, que o óleo diesel rodoviário pode ser encontrado nas formas (ANP, 2016):

- **Óleo diesel A:** combustível isento de biodiesel de uso rodoviário ou não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel, produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores;
- **Óleo diesel BX a B30:** mistura composta por óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor superior ao compulsório estabelecido pela legislação vigente, sendo de 7% e inferior ou igual a 30%, em volume.

Os óleos dieseis A e B apresentam as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre (ANP, 2013):

- **Óleo diesel A S-10 e B S-10:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mgkg⁻¹;

- **Óleo diesel A S-500 e B S-500:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mgkg⁻¹.

As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel inserido no diesel. Por exemplo, B7 é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel adicionado no diesel é igual a 7%, em volume (vol).

O biodiesel é definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. O processo mais comum de produção do biodiesel é a transesterificação, que consiste em reagir um óleo vegetal, ou animal (triglicerídeo), com um álcool de cadeia curta (metílico ou etílico) na presença de um catalisador, básico ou ácido, formando uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, como subproduto (KNOTHE et al., 2005).

É bem conhecido que o uso de combustíveis alternativos aumentou recentemente devido a vários fatores e que o biodiesel emergiu como o principal substituto ao diesel. As propriedades físicas do biodiesel são muito semelhantes ao diesel, o que permite o uso de biodiesel puro ou misturado, sem qualquer modificação no motor diesel ou na infraestrutura existente de distribuição e armazenamento de combustível. O biodiesel possui outras vantagens, tais como, é biodegradável, não tóxico e renovável, além de estar correlacionado com o desenvolvimento sustentável, conservação de energia, gestão, eficiência e preservação ambiental (KNOTHE et al., 2005).

Dessa forma, o uso obrigatório de blendas (misturas) biodiesel-diesel está crescendo, tornando-se necessário desenvolver ou melhorar métodos capazes de determinar teores de biodiesel no diesel. A espectroscopia de absorção no infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) foi a primeira técnica inicialmente proposta por Aliske *et al.* para a quantificação de biodiesel em blendas biodiesel-diesel, monitorando os teores de biodiesel no diesel pelo pico de absorção do éster (C=O) em torno de 1740 cm⁻¹ (ALISKE et al., 2007). Desde então, uma variedade de técnicas analíticas vem sendo desenvolvidas para quantificar níveis de biodiesel em blendas biodiesel-diesel. Métodos baseados na espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de absorção no ultravioleta, cromatografia líquida e gasosa, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho próximo tem sido relatadas (KNOTHE, 2006; SCHERER, et al., 2011; FERNANDES et al., 2011).

O uso da ELT em caracterizações de blendas biodiesel-diesel é recente. Em um trabalho realizado pelo GEOF-UEMS, utilizou-se a ELT na configuração de feixe único, com um laser de HeNe (632,8 nm) usado tanto para excitar, como para provar o efeito de LT criado na amostra, na caracterização de biodiesel, diesel e blendas biodiesel-diesel. Neste comprimento de onda de excitação, as curvas transientes em tempo longo apresentaram um efeito divergente do esperado, mais pronunciado em regime de alta potência. Esse efeito é conhecido como difusão de massa, também chamado de efeito de Soret (VENTURA et al., 2012). Esse efeito ocorre quando a amostra analisada é composta de diferentes moléculas, sendo uma molécula capaz de absorver a energia do laser de excitação, enquanto outra molécula não absorve, surgindo um gradiente de concentração induzido termicamente, o que resulta em uma mudança dinâmica no índice de refração dentro do volume irradiado. Quando este efeito está presente na amostra, um outro modelo teórico de LT adaptado ao modelo de Shen *et al.* precisa ser usado para o ajuste dos dados experimentais (MALACARNE et al., 2011).

Dessa forma, a fim de não se ter este efeito presente no biodiesel, diesel e nas blendas biodiesel-diesel, neste trabalho propôs-se a estudar a ELT na configuração de feixe duplo no modo descasado com excitação na região do N-NIR, atribuindo *overtone*s, bandas de combinação e determinando as propriedades termo-ópticas do biodiesel, dois tipos de dieséis (S-10 e S-500) e suas blendas biodiesel-diesel, para a análise de níveis de biodiesel no diesel.

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

Neste capítulo será apresentado os materiais investigados no trabalho, bem como, uma breve descrição dos métodos utilizados no processo de caracterização dos mesmos.

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. Solventes

Os solventes escolhidos para o estudo foram: clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol. Estes solventes foram escolhidos para estudar detalhadamente a absorção na região do NIR e N-NIR dos grupos funcionais C-H e O-H, presentes em moléculas de estrutura química conhecida.

Para o estudo, foram separados 20 mL de cada solvente, acondicionando-os em frascos de vidro âmbar. Todos estes reagentes químicos possuem alto grau de pureza, com dosagem mínima de 99,8%, direcionado para análises químicas (P.A) e regulamentado pela American Chemical Society (ACS).

Todos os solventes estudados foram da marca Vetec. O clorofórmio, contendo de 0,5 a 1,0% de etanol como estabilizador e impureza < 0,001% de água, passado no teste para acetona, aldeído, ácido, cloreto, cloro livre (Cl) e ácido sulfúrico. O diclorometano, contendo entre 50 e 150 ppm de amileno como estabilizador, impurezas $\leq 0,001\%$ de água, cloro livre (em conformidade), $\leq 0,001\%$ de ácido livre (como HCl), $\leq 0,001\%$ de matéria não-volátil.

O metanol de grau HPLC ($\geq 99,9\%$), podendo ter as seguintes impurezas: $\leq 0,0002$ meq/g de bases tituláveis, $\leq 0,0003$ meq/g de ácidos tituláveis, $\leq 0,001\%$ de compostos carbonílicos e < 0,05% de água. O etanol com as seguintes impurezas: $\leq 0,001\%$ de ácido livre (como CH₃COOH), $\leq 0,001\%$ de matéria não volátil e uma quantidade $\leq 0,2\%$ de água, determinada pelo método Karl Fischer.

3.1.2. Pesticida sulfentrazone

As amostras do pesticida SFZ diluído em metanol foram preparadas na Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) em parceria com o Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Junior. Para a preparação das amostras utilizou-se o padrão sulfentrazone em pó (250 mg) da marca Chem Service, com 99,5% de pureza.

Primeiramente, preparou-se uma solução estoque de SFZ na concentração de 1,0 g/L em metanol grau HPLC da seguinte maneira: pesou-se em balança analítica, 10,0 mg de padrão de SFZ, transferiu-se para o balão volumétrico de 10,0 mL, completando até o menisco com metanol grau HPLC, obtendo uma concentração de 1,0 g/L, equivalente à 1000 ng/μL.

A partir da solução estoque preparou-se as amostras de SFZ diluído em metanol nas concentrações de 2,0, 5,0 e 10,0 ng/μL para as caracterizações com a ELT. Uma amostra extra foi preparada usando uma alta concentração de SFZ (10,0 ng/μL) em diclorometano, para identificar um marcador de absorção para o SFZ na região do N-NIR. Esta amostra foi necessária porque o metanol exibe uma banda larga de absorção devido ao *overtone* da ligação O-H na região do N-NIR. As concentrações de SFZ em metanol foram confirmadas através da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo modelo Varian 920-LC, operando com um detector de arranjo de diodos (DAD) em parceria com o Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Junior. Todas as amostras preparadas foram acondicionadas em frascos de âmbar e mantidas congeladas em torno de -2 °C.

3.1.3. Blendas biodiesel-diesel

As amostras de biodiesel metílico (B100), diesel S-10 (B0 (S-10)) e diesel S-500 (B0 (S-500)) foram fornecidas pelo Sindicato do Comércio Varejista de Combustíveis, Lubrificantes e Lojas de Conveniência de Mato Grosso do Sul (Sinpetro), em parceria com a UEMS.

De posse das fontes (B100, B0 (S-10) e B0 (S-500)), prepararam-se as blendas de biodiesel inserido nos dieséis S-10 e S-500, nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50 e 100% v/v, em um volume final de 20,0 mL conforme mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Concentração das blendas (BX), preparadas com o diesel S-10 e S-500. Para a preparação das blendas foi utilizada uma pipeta com imprecisão de 0,1 mL.

Biodiesel mL (%)	Diesel mL (%)	Definição
0 (0)	20,0 (100)	B0
1,0 (5)	19,0 (95)	B5
2,0 (10)	18,0 (90)	B10
3,0 (15)	17,0 (85)	B15
4,0 (20)	16,0 (80)	B20
6,0 (30)	14,0 (70)	B30
10,0 (50)	10,0 (50)	B50
20,0 (100)	0 (0)	B100

Todas as soluções preparadas foram caracterizadas com as técnicas descritas na próxima seção.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio

Para a caracterização dos grupos funcionais e modos vibracionais referentes a vibração fundamental existentes nas amostras, fez-se uso da espectroscopia de absorção no MIR. O aparato experimental utilizado consiste em um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo Nexus 670 da Thermo Nicolet, com intervalo de frequência da fonte de bombeio entre 4000 e 650 cm^{-1} ($2,5 - 15,4\text{ }\mu\text{m}$), acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR - Nexus Smart ARK), usado para medir as amostras dos solventes, óleo de soja, biodiesel, diesel e as blendas biodiesel-diesel. Para medir a amostra de sulfentrazone analítico em pó, fez-se o uso de uma célula de detecção fotoacústica (PAS), acoplada neste mesmo espectrofotômetro. A Figura 3.1 (a) ilustra o esquema do funcionamento deste espectrofotômetro FTIR acoplado à célula ATR e (b) representação da célula fotoacústica.

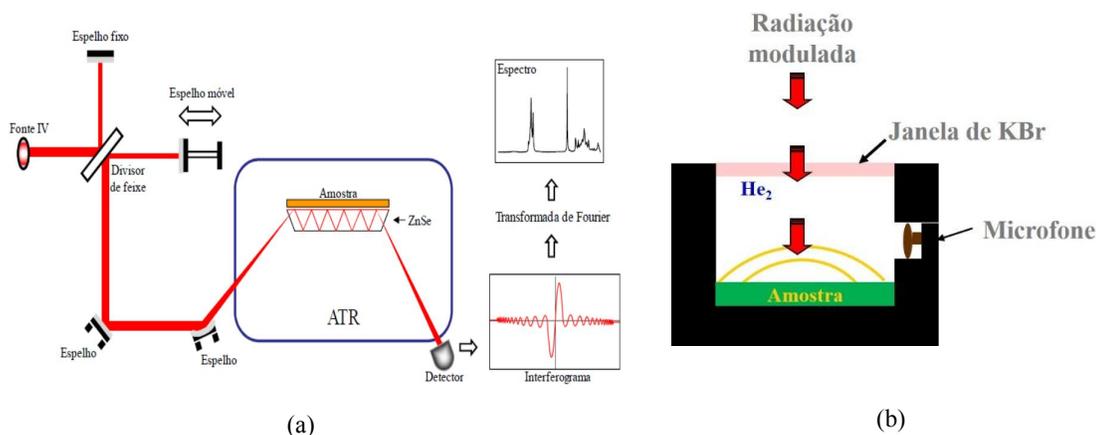


Figura 3.1: (a) Esquema do funcionamento do aparato experimental FTIR utilizado nas medidas, acoplado à célula ATR (FIGUEIREDO, 2009) e (b) representação da célula fotoacústica.

Este aparato FTIR (Fig. 3.1 (a)) apresenta uma fonte de radiação no infravermelho médio, um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel e um divisor de feixes. A radiação incidente infravermelha ao passar pelo espelho semi-prateado (divisor de feixes) divide-se, percorrendo dois caminhos distintos e perpendiculares entre si. Um dos feixes é refletido, indo até o espelho fixo, e o outro transmitido direciona-se até o espelho móvel. Ambos retornam ao divisor de feixes se recombinando e formando interferências construtivas e destrutivas, sendo direcionado à célula ATR. Conforme a posição do espelho móvel se tem como máxima interferência construtiva uma determinada frequência, tal que, no intervalo de espaço percorrido pelo espelho, as frequências entre 650 e 4000 cm^{-1} assumem o máximo de interferência ao menos uma vez. Após o feixe incidir na amostra é direcionado a um detector fotossensível que irá captar o sinal luminoso, transformando-o em um interferograma, que por sua vez, passará por uma operação matemática, conhecida como Transformada de Fourier, convertendo este interferograma em um espectro de absorção óptica infravermelha, sendo do tipo intensidade de absorção (ou absorbância) em função do número de onda (relacionado à energia vibracional da molécula) (BARBOSA, 2007).

Para a realização das medidas nas amostras líquidas, depositou-se uma pequena porção de amostra na célula ATR através de uma micropipeta, em que a radiação refletida foi direcionada para um detector refrigerado com Nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas adicionando-se gota a gota da amostra, em que a cada gota adicionada de 10 μL , fazia-se a leitura espectral, até um volume final de 30 μL (três gotas). Para a análise dos dados, fez-se uma média dos três espectros obtidos na medida, a fim de se ter uma melhor precisão nos resultados espectrais. Para tal, utilizou-se uma resolução de 0,5 cm^{-1} , com uma velocidade no espelho de 0,6329 cm/s , efetuando 16 varreduras.

No caso da medida com a célula fotoacústica (Fig. 3.1 (b)), a amostra é inserida dentro da célula purgada com gás (no caso, Hélio), absorvendo determinadas frequências de radiação e consequentemente vibrando. Estas vibrações são seguidas de aquecimento na amostra após a radiação ser interrompida. Pelo fato de se ter uma radiação modulada, este aquecimento gera ondas de pressão no gás em torno da amostra, que se propaga pelo interior da célula até ser detectada por um microfone sensível que transforma o sinal acústico em elétrico. Geralmente, a célula fotoacústica é usada para medir absorções de amostras opacas e em pó. Assim, ela foi usada para a medida na amostra de SFZ em pó analítico, e o espectrofotômetro foi purgado usando ar seco a fim de eliminar o vapor de água e o CO₂ do interferômetro. Uma referência de carbono negro foi usada para coletar o espectro da fonte infravermelha para a normalização. Os espectros foram obtidos com 8 cm⁻¹ de resolução e 128 varreduras.

3.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo

As medidas de absorção no NIR (780-2500 nm) foram realizadas utilizando um espectrômetro NIRQUEST da marca Ocean Optics, com uma fonte de tungstênio e fibra óptica de 300 µm de diâmetro com transmitância para esta região (TP300-VIS-NIR). As amostras foram inseridas diretamente sobre o espelho da sonda, na quantidade de 10 mL, sem a necessidade de qualquer diluição. Os espectros de absorção foram coletados com tempo de integração de 500 ms, média de 5 espectros por coleta e suavização de 5 pontos (boxcar smooth). A Figura 3.2 apresenta o esquema da montagem experimental.

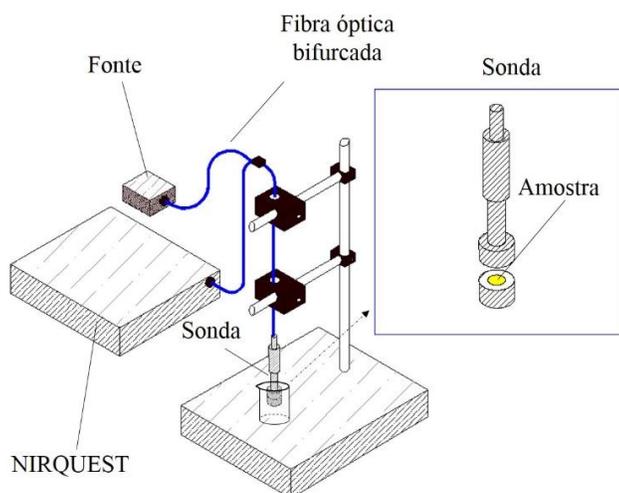


Figura 3.2: Aparato experimental utilizado nas medidas de absorção no NIR (MORASSUTI, 2016).

3.2.3. Arranjo experimental da ELT

Para a realização dos experimentos com a ELT foi utilizado o arranjo experimental na configuração de feixe duplo no modo descasado, representado na Figura 3.3. Na Figura é mostrado somente o esquema do arranjo experimental para os experimentos realizados com excitação utilizando o laser de Ti:Safira, bombeado por um laser semiconductor (Verdi-G), operando em 532 nm. Entretanto, nos experimentos com a ELT, as amostras foram excitadas em vários comprimentos de onda, utilizando os lasers: Ti:Safira (870-1039 nm), semiconductor Verdi-G (532 nm) e um laser de Ar^+ (457, 476, 488, 496, 501 e 514 nm), e para provar o sinal de LT, um laser de HeNe, operando em 632,8 nm. Vale ressaltar que, embora não tenha sido o foco deste trabalho, em alguns momentos a ELT foi usada com excitação no visível, como se verá no próximo capítulo, por este fato apresenta-se aqui os detalhes experimentais utilizados.

Nesse arranjo experimental, a amostra foi colocada no foco do feixe de excitação, acondicionada em uma cubeta de vidro BK7 de 1 mm de espessura. L_1 e L_2 são as lentes convergentes utilizadas para focar os lasers de prova e excitação, respectivamente. D são os detectores e E os espelhos, usados para aumentar o caminho óptico. Para controlar o tempo de incidência da radiação do laser de excitação na amostra utilizou-se um “shutter”. O feixe de excitação que possui uma potência maior que o feixe de prova, quando liberado pelo “shutter”, foi focalizado pela lente L_1 e incidiu na amostra. O seu sinal foi detectado por D_1 , servindo de referência para o osciloscópio. O feixe de prova, de baixa potência, incidiu constantemente na amostra para sentir o efeito de LT gerado pelo feixe de excitação. A radiação proveniente do feixe de prova passou por uma íris (pinhole) de 2 mm de diâmetro, proporcionando que somente a parte central do feixe fosse detectada. Por fim, o sinal detectado por D_2 foi transferido para um osciloscópio digital conectado a um microcomputador, onde os dados foram armazenados para serem ajustados e interpretados.

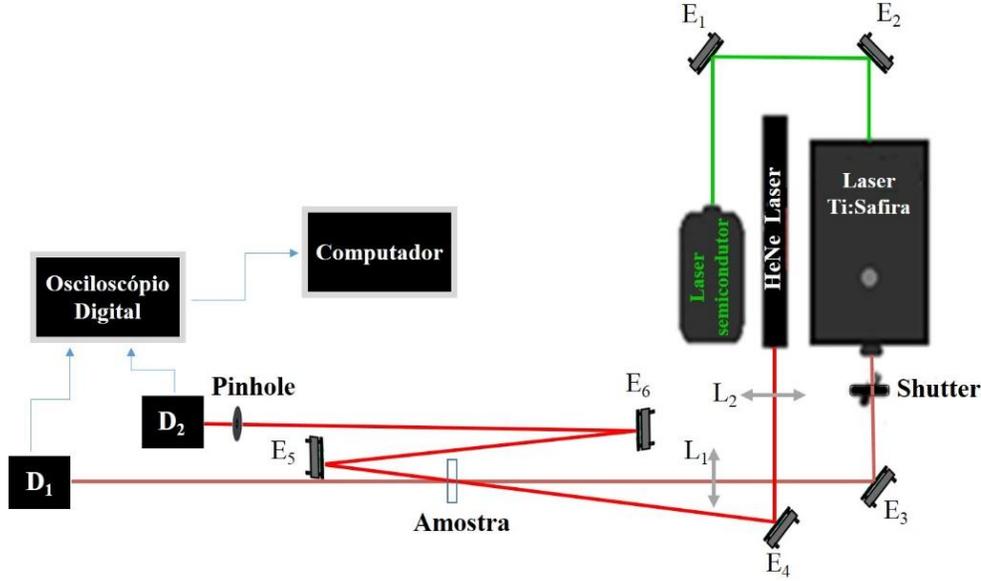


Figura 3.3: Esquema do arranjo experimental de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado utilizado nas medidas.

Para o ajuste da curva transiente de LT, através da Equação (2.24) de $I(t)$, foi necessário determinar os valores de m e V , ou seja, os parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Para isso, foram determinados os raios dos feixes de prova e de excitação ao longo do eixo Z , utilizando um medidor de diâmetros de feixe da marca Thorlabs, modelo BP209.

Sabe-se que a intensidade do feixe laser gaussiano TEM_{00} (modo fundamental), ao longo do eixo Z pode ser expressa por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega^2(Z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(Z)}\right) \quad (3.1)$$

e para o raio do feixe na posição Z tem-se:

$$\omega^2(Z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z-Z_0}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

em que, P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura ($Z = Z_0$) e r é a coordenada radial.

As medidas obtidas dos raios dos feixes de prova e excitação em função da posição Z , foram ajustadas pela Equação (3.2), obtendo w_0 , Z_c e Z_0 (distância focal do sistema). Com isso, sabendo w_p , w_{oe} , Z_l ($Z_l = Z - Z_0$) e Z_{cp} , foi possível determinar os parâmetros m e V , mostrados na Tabela 3.2. Neste caso, para a excitação no visível, $w_p = (250 \pm 13) \mu\text{m}$ e $Z_l = (17,1 \pm 0,1)$

cm. Para a excitação no N-NIR, $w_p = (430 \pm 22) \mu\text{m}$ e $Z_l = (43,8 \pm 0,1)$ cm. Vale ressaltar que, foi considerado um erro de 5% para cada medida dos raios (prova e excitação), que é o estipulado no manual do medidor de diâmetros da Thorlabs.

Tabela 3.2: Parâmetros geométricos da ELT.

Comprimento de onda (nm)	$w_{oe} \pm 5\%$ (μm)	$m \pm 7,0\%$	V
Visível			
457	38	45	$(1,51 \pm 0,02)$
476	39	42	
488	40	38	
496	39	42	
501	39	41	
514	40	39	
532	39	42	
N-NIR			
879	111	15	$(3,88 \pm 0,04)$
882	112	15	
885	114	14	
888	115	14	
891	116	14	
893	113	15	
896	110	15	
899	112	15	
903	114	14	
906	113	14	
909	113	15	
913	113	15	
916	114	14	
919	115	14	
923	117	14	
926	116	14	
930	116	14	
934	114	14	
937	113	15	
941	115	14	
944	118	13	
948	117	13	
952	117	14	
955	116	14	
959	116	14	
963	117	14	
966	121	13	
970	122	13	

974	123	12
977	123	12
981	124	12
985	124	12
989	125	12
993	125	12
996	125	12
1000	126	12
1004	128	11
1007	127	11
1011	127	12
1015	128	11
1018	130	11
1022	130	11
1025	131	11
1029	132	11
1032	134	10
1035	133	10
1039	133	11

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão dos estudos realizados com os solventes (clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol), o pesticida sulfentrazone e as blendas biodiesel-diesel.

Na seção 4.1. será mostrado o estudo nos solventes, identificando *overtones*, bandas de combinação, calculando a constante de anarmonicidade (χ) e obtendo a energia de dissociação (D_e) das principais ligações químicas. Será abordada a caracterização realizada com a ELT com excitação na região do N-NIR e visível, na determinação das propriedades termo-ópticas das amostras.

A seção 4.2. abordará o estudo na região do N-NIR e visível pela ELT na atribuição de *overtones* e bandas de combinação do herbicida SFZ diluído em metanol. Este pesticida foi caracterizado em metanol devido ao fato de que quando se faz a quantificação de traços da presença do SFZ no solo, a extração do mesmo é realizada com metanol. Assim, um marcador para o SFZ foi identificado no espectro de absorção de LT e seu comportamento foi explorado usando diferentes concentrações de SFZ. A caracterização foi realizada utilizando-se pequenas concentrações de SFZ em metanol, que está próxima das concentrações frequentemente utilizadas na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção de arranjo de diodos (DAD) ou espectrometria de massa (MS) para a quantificação do pesticida extraído do solo.

Na seção 4.3 será apresentada a caracterização em blendas biodiesel-diesel na região do N-NIR pela ELT, no intuito de explorar por meio de *overtones* as propriedades termo-ópticas que diferenciam o biodiesel de dois tipos de dieseis (S-10 e S-500), e monitorar através dos parâmetros termo-ópticos, níveis de biodiesel inseridos nos dieseis S-10 e S-500.

4.1. Determinação de *overtones*, bandas de combinação e propriedades termo-ópticas em solventes: clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol

Espectros de absorção na região do MIR por FTIR-ATR foram obtidos para o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, conforme ilustra a Figura 4.1 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A região espectral do MIR é importante na atribuição de grupos funcionais e modos vibracionais referentes a vibração fundamental ($\bar{\nu}_1$) existentes nas amostras, que são fundamentais para a determinação dos *overtones* e bandas de combinação no decorrer da caracterização espectroscópica.

Na região compreendida entre 3700 e 2600 cm^{-1} , verificam-se picos de absorção devido a estiramentos do grupo funcional C-H e O-H. Para o clorofórmio verifica-se apenas um pico de absorção em 3020 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento da ligação C-H. Para o diclorometano tem-se dois picos de absorção em 3055 cm^{-1} e 2987 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupamento metileno (CH_2). No metanol, verifica-se três picos principais de absorção, entre eles, 2942 cm^{-1} e 2831 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramentos assimétrico e simétrico do grupamento metila (CH_3) e 3301 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento do grupo funcional O-H. Para o etanol, observa-se também três picos principais de absorção, entre eles, 2972 cm^{-1} e 2881 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo funcional C-H (CH_3), e o pico em 3326 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento do grupo funcional O-H da molécula do etanol (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999).

Na região compreendida no intervalo de frequência entre 1600 e 650 cm^{-1} , região de impressão digital das amostras, existem alguns picos de absorção que são importantes para a atribuição das bandas de combinação destes solventes na região espectral do N-NIR. Para o clorofórmio tem-se o pico em 1215 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano tipo “torção” do grupo funcional C-H. No caso do diclorometano, tem-se dois picos principais de absorção, 1421 cm^{-1} e 1264 cm^{-1} , referentes a deformação angular do grupo funcional C-H e a deformação angular fora do plano tipo “sacudida” do grupo funcional C-H, ambos da ligação CH_2 , respectivamente. Para o metanol e etanol, tem-se os picos de absorção localizados em 1021 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} , ambos referentes ao estiramento simétrico do grupo funcional C-O, devido ao álcool primário saturado (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999).

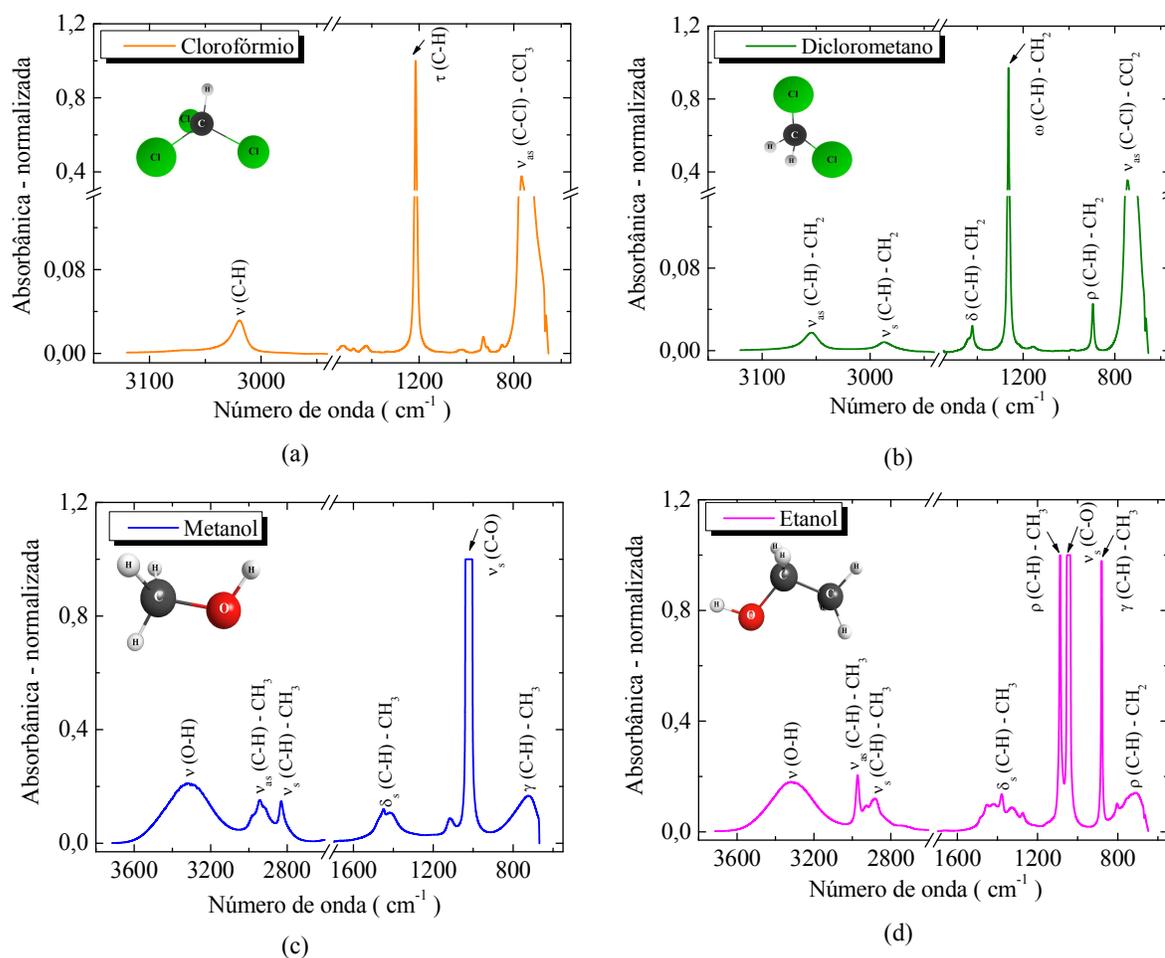


Figura 4.1: Espectros de absorção na região do MIR do (a) clorofórmio, (b) diclorometano, (c) metanol e (d) etanol. Na figura, ν corresponde ao modo vibracional de estiramento, τ corresponde ao modo vibracional de deformação angular fora do plano tipo “torção”, ω ao modo vibracional de deformação angular fora do plano tipo “sacudida”, δ ao modo vibracional de deformação angular, ρ corresponde ao modo vibracional de deformação angular fora do plano do tipo “balanço” e γ ao modo vibracional de deformação angular fora do plano. Os índices “s” significa que o modo vibracional é do tipo simétrico e “as” do tipo assimétrico.

Para a atribuição dos *overtones*, selecionou-se a parte espectral do MIR referente as vibrações fundamentais de estiramento do grupo funcional C-H para todos os solventes, além do estiramento do grupo funcional O-H, para o metanol e etanol.

Foram obtidos espectros de absorção na região do NIR para todos os solventes, através da espectroscopia convencional por transmitância, utilizando o espectrômetro NIRQUEST, conforme ilustra a Figura 4.2 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Os espectros de absorção foram separados em duas regiões de interesse para a determinação dos *overtones*, constantes de anarmonicidade e energias de dissociação das principais ligações químicas destes solventes.

Assim, os *overtone*s foram determinados calculando-se o pico médio de absorção (frequência média) de cada intervalo espectral. Por exemplo, para o clorofórmio, observou-se o espectro de absorção no NIR, comparando sua forma com espectro no MIR, notando que o primeiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (2ν (C-H)), poderia estar em torno de $5750\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, selecionou-se este intervalo de frequência e calculou-se o pico médio de absorção correspondente a este intervalo pela relação:

$$\nu_{méd} = \frac{\int I(\nu) \cdot \nu d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (4.1)$$

em que: $\nu_{méd}$ corresponde ao pico médio de absorção (frequência média) do *overtone*; $I(\nu)$ corresponde a intensidade de absorção e ν corresponde a frequência de absorção. O mesmo cálculo do pico médio de absorção foi feito para o segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (3ν (C-H)) do clorofórmio, localizado em torno de $8400\text{-}8850\text{ cm}^{-1}$. De maneira análoga, obteve-se a frequência média de absorção do primeiro e segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H para os demais solventes estudados. No caso do metanol e etanol, obteve-se também a frequência média de absorção da vibração fundamental de estiramento do grupo funcional O-H (ν (O-H)) e do primeiro *overtone* (2ν (O-H)). Os resultados estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Frequências médias ($\nu_{méd}$) experimentais calculadas para o primeiro e segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H e, para a vibração fundamental e primeiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação O-H, no caso do metanol e etanol.

Amostra	$\nu_{méd}$ (cm^{-1}) - primeiro <i>overtone</i> (2ν (C-H))	$\nu_{méd}$ (cm^{-1}) - segundo <i>overtone</i> (3ν (C-H))	$\nu_{méd}$ (cm^{-1}) - vibração fundamental (ν (O-H))	$\nu_{méd}$ (cm^{-1}) - primeiro <i>overtone</i> (2ν (O-H))
Clorofórmio	5915	8689	-	-
Diclorometano	5930	8711	-	-
Metanol	5740	8398	3301	6440
Etanol	5797	8489	3326	6485

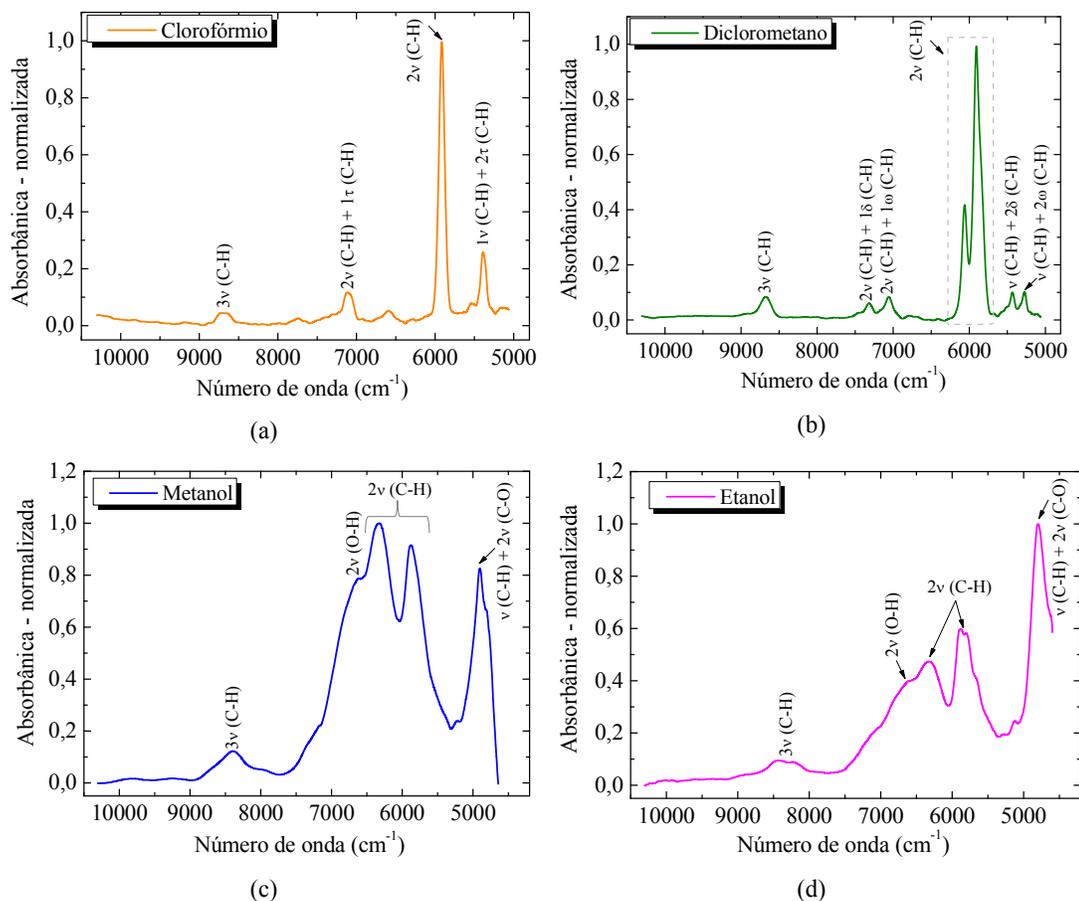


Figura 4.2: Espectros de absorção na região do NIR do (a) clorofórmio, (b) diclorometano, (c) metanol e (d) etanol, atribuídos à *overtones* e bandas de combinação.

A partir das frequências médias das transições vibracionais do primeiro e segundo *overtone* do estiramento da ligação C-H para todos os solventes, além da vibração fundamental e primeiro *overtone* do estiramento da ligação O-H para o metanol e etanol, foi possível determinar as constantes de anarmonicidade (χ) e fazer uma projeção experimental de onde se encontram os próximos *overtones* até a energia de dissociação da ligação do C-H e O-H para cada amostra, usando para isso um sistema de equações obtidos pela Equação (2.33) proposta por Groh, como descrita no Capítulo 2. Vale ressaltar que no caso da ligação O-H, existentes no metanol e etanol, o cálculo para se obter χ e determinar os demais *overtones* até a energia de dissociação, foi realizado considerando a vibração fundamental e o primeiro *overtone*, pois, o segundo *overtone* desta ligação não aparece dentro da região espectral do NIR, mas somente no N-NIR. A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para cada amostra.

Tabela 4.2: Constante de anarmonicidade (χ) e energia de dissociação (D_e) experimental referente aos estiramentos da ligações C-H e O-H de cada amostra.

Amostra	$\chi \times 10^{-2}$	D_e (cm^{-1})	D_e (nm)	$\chi \times 10^{-2}$	D_e (cm^{-1})	D_e (nm)
	<i>Ligação C-H</i>			<i>Ligação O-H</i>		
Clorofórmio	1,9 ± 0,1	38728	258	-	-	-
Diclorometano	1,9 ± 0,1	38872	257	-	-	-
Metanol	2,3 ± 0,2	32074	312	2,3 ± 0,2	35301	283
Etanol	2,2 ± 0,2	33593	298	2,4 ± 0,2	34790	287

Na Tabela 4.2, observa-se que as constantes de anarmonicidade para a vibração de estiramento da ligação C-H do clorofórmio e diclorometano está dentro do esperado pela literatura (Tabela 2.2). Já, para o metanol e etanol existe uma pequena diferença, em torno de 17% para o metanol e em torno de 14% para o etanol. Esta pequena divergência nos valores da χ pode estar relacionada com o fato de que nestas moléculas também existe a absorção da ligação O-H que vai sobrepondo-se com a ligação C-H. As constantes de anarmonicidade para a vibração de estiramento da ligação O-H do metanol e etanol estão em bom acordo com a literatura (Tabela 2.2). Para todas as amostras, a energia de dissociação da ligação C-H e O-H, ocorre na região ultravioleta do espectro, de acordo com o modelo teórico 2.28. Nas caracterizações espectroscópicas é importante conhecer em que região do espectro pode ocorrer a dissociação (quebra) da ligação química da molécula.

A partir da determinação dos *overtones*, foi possível atribuir as bandas de combinação na região do NIR, observadas na Figura 4.2 (a), (b), (c) e (d). Estas bandas de combinação são referentes a vibração fundamental e *overtones* do estiramento da ligação C-H combinado com vibrações fundamentais existentes na região de impressão digital dos espectros no MIR, localizada entre 1600 e 650 cm^{-1} (Figura 4.1), no modo vibracional de deformação angular (δ), deformação angular fora do plano tipo “torção” (τ), “sacudida” (ω) do grupo funcional C-H e estiramento do grupo funcional C-O.

Foram obtidos espectros de absorção na região do N-NIR através da ELT, para a identificação dos próximos *overtones* e bandas de combinação. Para isso, utilizou-se como excitação um laser de Ti:Safira com comprimentos de onda sintonizáveis, entre 11500 e 9630 cm^{-1} (870-1039 nm) e um laser de HeNe (632,8 nm) para provar o sinal de LT. Os espectros foram obtidos no estado estacionário (quando $t = \infty$), em que o sinal θ foi normalizado pela potência de excitação (P), com θ/P multiplicado por λ_p (632,8 nm), ρ , C , D e dividido por dn/dT de cada solvente, resultando em AL (absorbância) na Equação (2.38). Os valores de ρ , C e dn/dT para cada solvente foram obtidos na literatura, mostrados na

Tabela 2.3. Os valores de D usados para o cálculo foram os obtidos no decorrer das caracterizações, as quais serão mostradas adiante. A Figura 4.3 (a), (b), (c) e (d), ilustra os espectros de absorção obtidos com a ELT no N-NIR para o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, respectivamente.

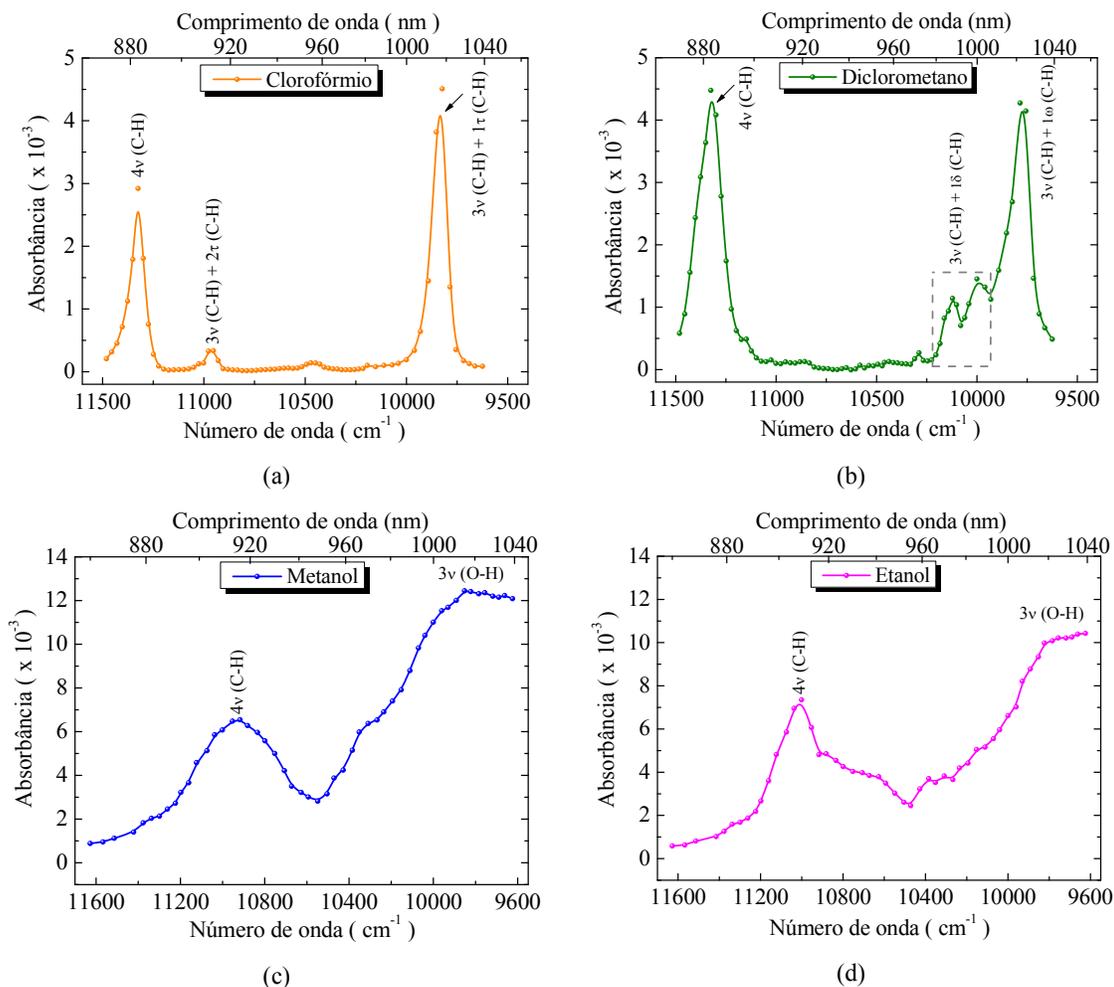


Figura 4.3: Espectros de absorção na região do N-NIR com a ELT para o (a) clorofórmio, (b) diclorometano, (c) metanol e (d) etanol.

A partir das projeções experimentais dos *overtones*, verifica-se que as absorções no N-NIR dos solventes são referentes ao terceiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (4v (C-H)). No clorofórmio e diclorometano, este *overtone* está localizado em 11325 cm⁻¹ (883 nm), no metanol em 10917 cm⁻¹ (916 nm) e no etanol em 11000 cm⁻¹ (909 nm). Além disso, no espectro do metanol e etanol tem-se a vibração de estiramento referente ao segundo *overtone* da ligação O-H (3v (O-H)) em 9785 cm⁻¹ (1022 nm) para o metanol e

em 9756 cm^{-1} (1025 nm) para o etanol (TRAN et al., 1994; BURNS & CIURCZAK, 2008). Vale ressaltar que, no caso do clorofórmio e diclorometano, *overtones* da vibração de estiramento da ligação CCl não são observados na região espectral do NIR e N-NIR, pois a constante de anarmonicidade (χ) desta ligação é muito pequena ($\chi_{(CCl)} = 5,9 \times 10^{-3}$) e pouco intensa, sendo pouco provável de ser encontrada nestas regiões espectrais.

Pelos espectros, nota-se que para o clorofórmio existem duas bandas de combinação localizadas em 10953 cm^{-1} (913 nm) atribuída à $3\nu(\text{C-H})+2\tau(\text{C-H})$ e em 9823 cm^{-1} (1018 nm) referente à $3\nu(\text{C-H})+1\tau(\text{C-H})$. Para o diclorometano, existem os picos de absorção em 10121 cm^{-1} (988 nm) e 10000 cm^{-1} (1000 nm) atribuídos à banda de combinação $3\nu(\text{C-H})+1\delta(\text{C-H})$ e o pico em 9785 cm^{-1} (1022 nm) referente à banda de combinação $3\nu(\text{C-H})+1\omega(\text{C-H})$. Para o metanol e etanol, não são observadas bandas de combinação na região do N-NIR, pois, a absorção do grupo funcional O-H é larga e intensa, podendo ocultar possíveis bandas de combinação nesta região espectral.

Todos os espectros de absorção no N-NIR (Figura 4.3) foram obtidos com a ELT no estado estacionário, uma vez que se tem o mesmo comportamento espectral quando se faz com a ELT resolvida no tempo. Para provar isso, foi levantado um espectro de absorção tanto no estado estacionário como resolvido no tempo para o clorofórmio. Para as medidas com a ELT resolvida no tempo, levantou-se curvas transientes para os vários comprimentos de onda de excitação, ajustando pela Equação (2.34), obtendo θ e normalizando pelas potências de excitação de cada λ_{exc} . Nas medidas no estado estacionário, determinou-se $I(0)$ e $I(\infty)$, em que $I(0)$ corresponde a intensidade inicial (quando o feixe de excitação não está incidindo na amostra) e $I(\infty)$ a intensidade quando o feixe de excitação incide na amostra, formando o sinal transiente, medida aproximadamente um segundo após a formação da LT. Com isso, a Equação (2.34) passa a ser reescrita da seguinte forma:

$$I(\infty) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{1+2m+V^2} \right) \right]^2 \quad (4.2)$$

Assim, obteve-se θ , normalizando pelas potências de excitação de cada λ_{exc} , determinando a absorbância de cada amostra. A Figura 4.4. ilustra os espectros de absorção do clorofórmio obtido das duas maneiras (estado estacionário e resolvido no tempo).

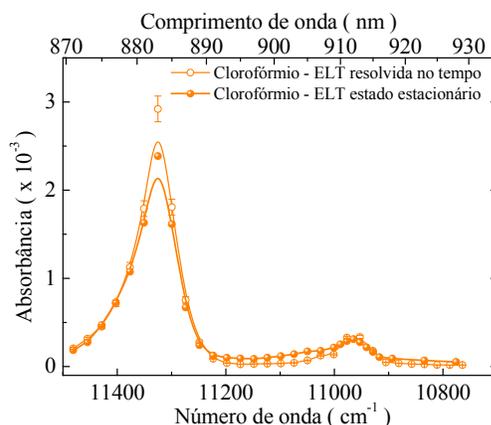


Figura 4.4: Comparação entre os espectros de absorção no N-NIR do clorofórmio obtidos através da ELT no estado estacionário e resolvido no tempo.

Na ELT, tem-se um parâmetro conhecido como fator de enriquecimento (*enhancement factor*, E) que relaciona a magnitude do sinal de LT ao que seria obtido através da espectroscopia de absorção convencional por transmitância, para mostrar a máxima sensibilidade da técnica com relação a potência de excitação. A Equação é dada por:

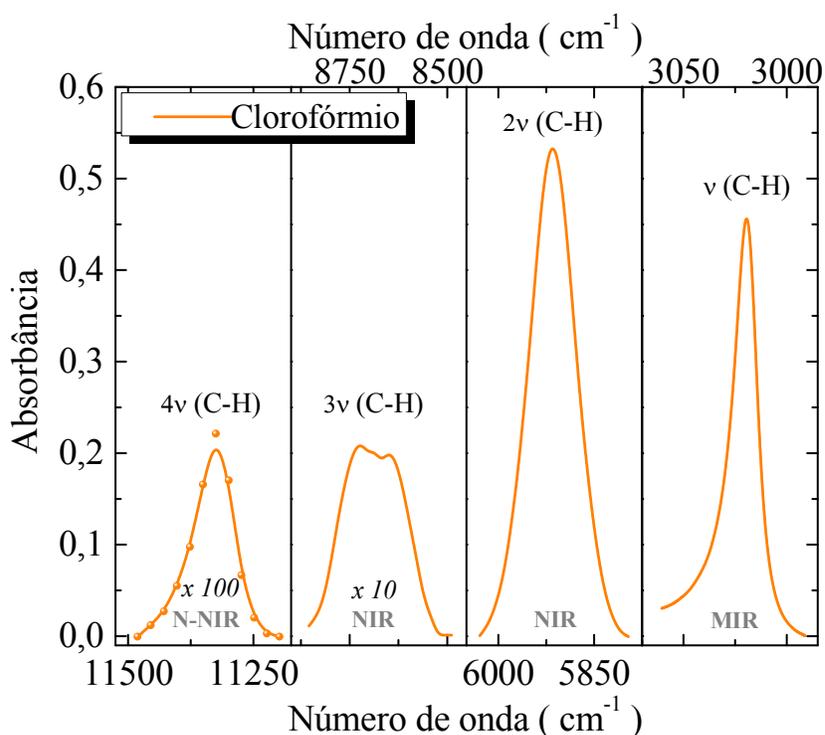
$$E = \frac{P \left(\frac{dn}{dT} \right)}{\lambda K} \quad (4.3)$$

Observa-se que pela expressão de E , esse fator de aumento de sensibilidade é função dos parâmetros relacionados ao feixe de laser: potência (P) e comprimento de onda (λ); e à amostra: variação do índice de refração em relação à temperatura (dn/dT) e condutividade térmica (K). Assim, ao se utilizar um feixe de laser de mais alta potência, pode-se obter uma maximização de E e, conseqüentemente, a medida de absorção com mais alta sensibilidade. A Tabela 4.3 mostra o cálculo da relação E/P para cada solvente estudado no comprimento de onda em 632,8 nm (feixe de prova). Esta relação (E/P) proporciona a noção de como se dá a absorção destes solventes neste comprimento de onda.

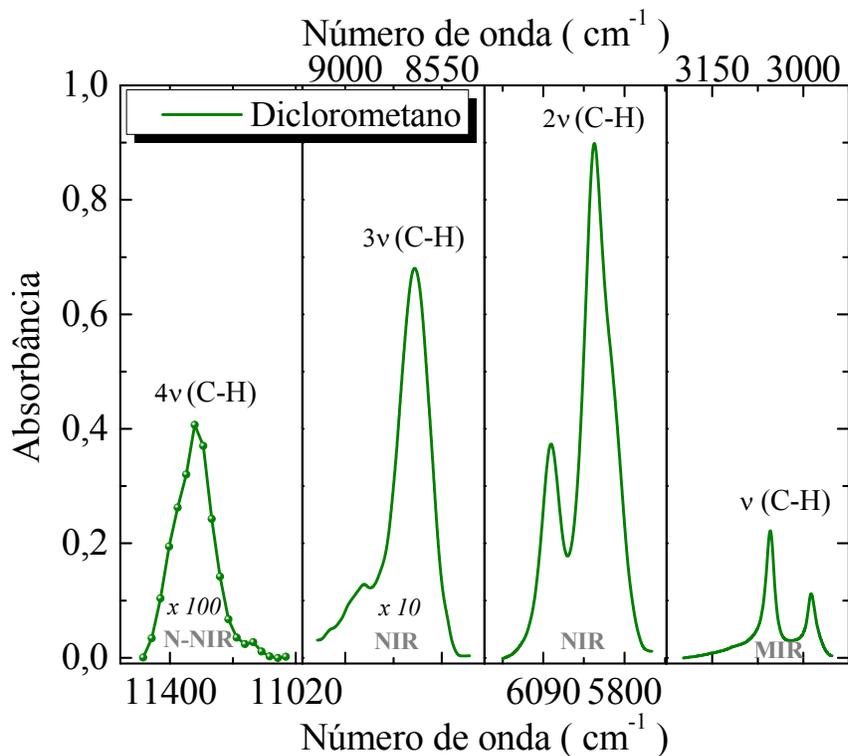
Tabela 4.3: Relação E/P para cada solvente estudado no comprimento de onda em 632,8 nm (feixe de prova).

Amostra	E/P
Clorofórmio	8249
Diclorometano	7119
Metanol	2952
Etanol	3835

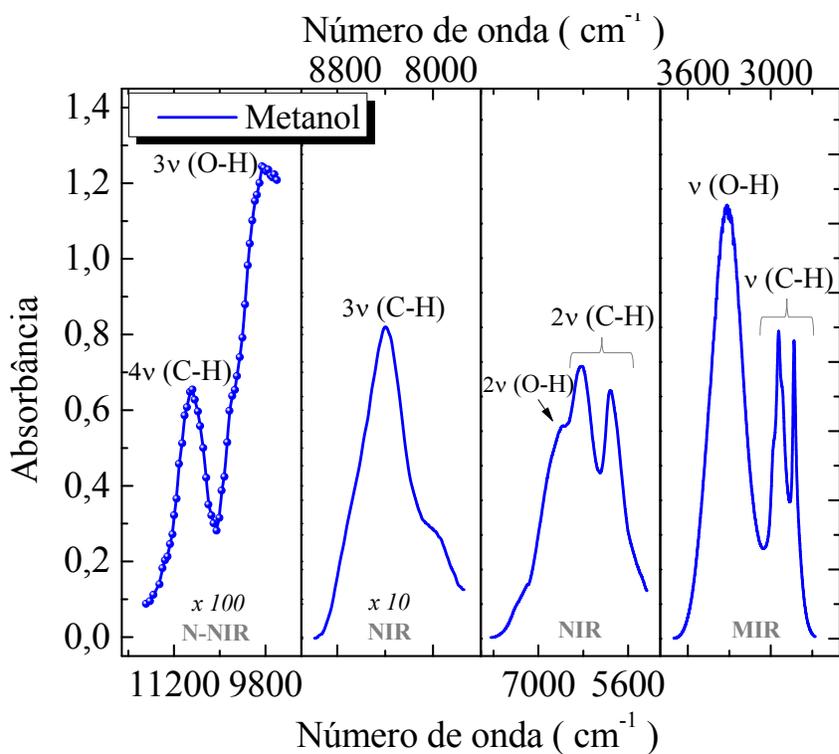
Uma análise geral do comportamento espectral dos *overtones* em função da energia vibracional pode ser visualizada na Figura 4.5. Pelos espectros, nota-se que à medida que se vai para a região espectral do NIR, aumentando a frequência de vibração, ou seja, aumentando a energia vibracional do sistema, os picos de absorção vão se sobrepondo e se tornando mais largos, formando bandas de absorção. Dessa forma, torna-se difícil especificar se estas bandas de absorção ocorrem no modo vibracional de estiramento assimétrico ou simétrico. Pode-se afirmar que existem *overtones* de modo vibracional de estiramento dos grupos funcionais C-H e O-H (para o metanol e etanol) nestes espectros. Além disso, conforme se vai para a região espectral do NIR e N-NIR, as bandas de absorção tendem a ter menor intensidade. Por este fato, os espectros referentes ao segundo e terceiro *overtone* estão multiplicados por 10 e 100, respectivamente. Este comportamento espectral com relação a absorção dada por *overtones* é esperado teoricamente e foi o observado experimentalmente.



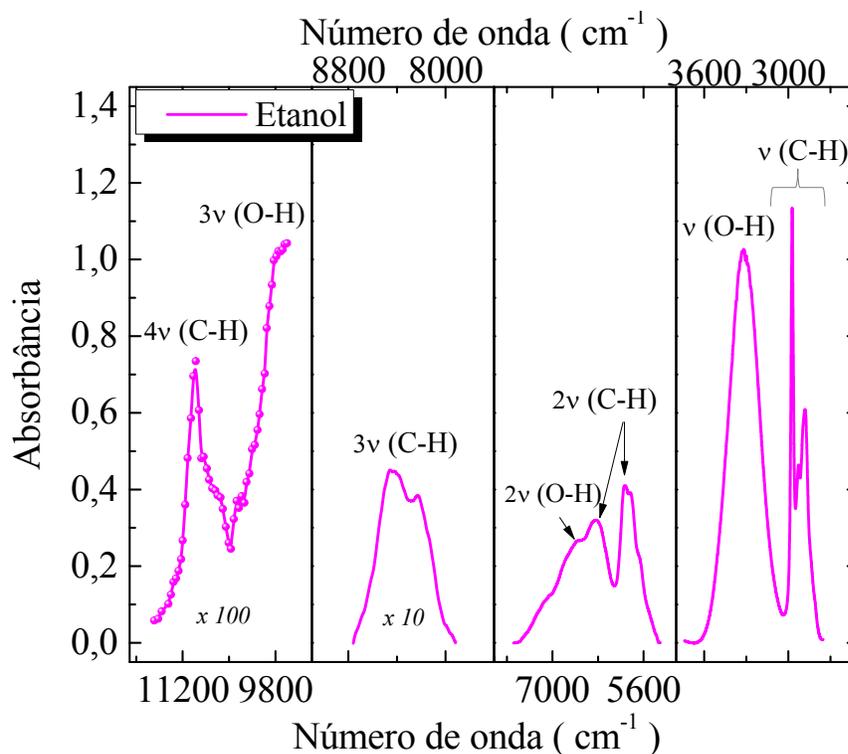
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.5: Espectros de absorção no MIR, NIR e N-NIR para o (a) clorofórmio, (b) diclorometano, (c) metanol e (d) etanol. ν corresponde ao modo vibracional de estiramento.

Caracterizações no N-NIR com a ELT resolvida no tempo foram realizadas nas amostras, com o intuito de observar o comportamento dos sinais transientes de LT em função de várias potências de excitação e determinar as difusividades térmicas. Para isso, escolheu-se os comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{exc.}$) referentes ao terceiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (4v (C-H)) de cada solvente. Neste caso, para o clorofórmio e diclorometano, a excitação foi realizada em 883 nm, para o metanol em 916 nm e para o etanol em 909 nm. Os resultados de θ em função da potência de excitação estão ilustrados na Figura 4.6 (a). Transientes em tempo longo (10s) também foram obtidos nestes comprimentos de onda de excitação, para a observação de possíveis efeitos de difusão de massa nos solventes, conforme ilustra a Figura 4.6 (b).

Pelos resultados da Figura 4.6 (a) observa-se que existe uma relação linear de θ em função da potência de excitação para todas as amostras. Esta linearidade é interessante, pois, indica que o processo de transição vibracional (*overtone*) é linear com a potência, além disso, mostra que nesta região espectral não existem efeitos de difusão de massa e/ou fotoquímicos associados à amostra, mas, somente efeito térmico, confirmados pelos transientes obtidos ao

longo de 10s, conforme ilustra a Figura 4.6 (b). O efeito de difusão de massa, também conhecido como efeito de Soret, ocorre quando a amostra analisada é composta de diferentes moléculas, sendo uma molécula capaz de absorver a energia do laser de excitação, enquanto outra molécula não absorve, surgindo um gradiente de concentração termicamente induzido na amostra, o que resulta em uma mudança dinâmica no índice de refração dentro do volume iluminado. Além disso, um outro efeito chamado reação química fotoinduzida, também conhecido como efeito fotoquímico (PCR) pode ocorrer no volume iluminado. Como resultado da PCR, o número de espécies absorvedoras no líquido diminui dentro do volume iluminado, provocando uma variação no coeficiente de absorção óptico do líquido no comprimento de onda do laser de excitação. Quando estes efeitos estão presentes na amostra, a curva característica de LT não é observada e outro modelo teórico de LT precisa ser usado para o ajuste dos dados experimentais (MALACARNE et al., 2011).

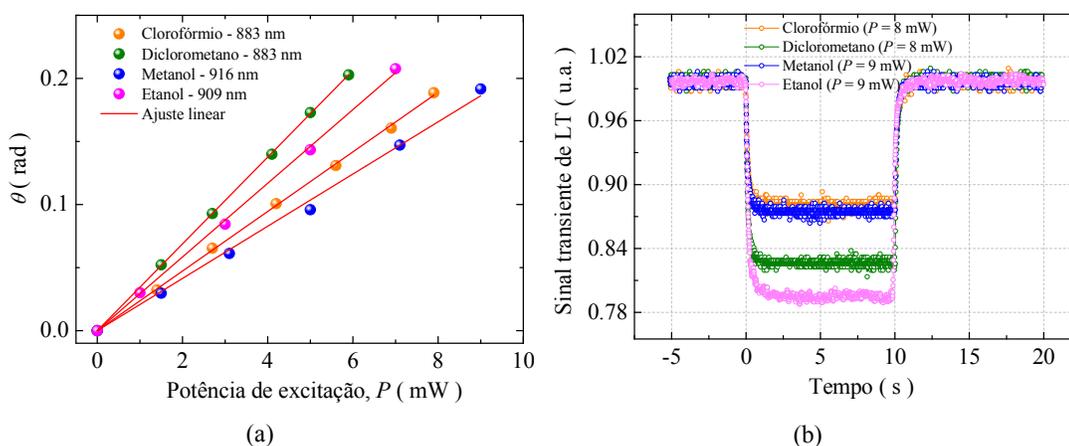


Figura 4.6: (a) Sinal θ obtido através do ajuste do transiente de LT, para o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, em função da potência de excitação (P). Para ambas as curvas, $R^2 = 0,999$ e (b) Sinais transientes de LT obtidos ao longo de 10s, nos comprimentos de onda de excitação de cada solvente.

Através dos ajustes dos transientes de LT pela Equação (2.34), nestes comprimentos de onda de excitação, obteve-se t_c , e pelo valor de t_c calculou-se a difusividade térmica experimental para cada amostra. A Tabela 4.4 ilustra os valores das difusividades térmicas obtidas na caracterização, comparando com a literatura (as referências estão na Tabela 2.3).

Tabela 4.4: Difusividades térmicas experimentais obtidas para os solventes e comparação com valores conhecidos da literatura.

Amostra	D (10^{-3} cm ² /s) – Obtida	D (10^{-3} cm ² /s) – Literatura
Clorofórmio	$0,85 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,05$
Diclorometano	$0,93 \pm 0,03$	0,85
Metanol	$1,06 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,05$
Etanol	$0,89 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,01$

As difusividades térmicas obtidas para o clorofórmio, metanol e etanol estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura. No caso do diclorometano, o valor obtido está ligeiramente acima (em torno de 9%) do esperado pela literatura, e isso pode estar relacionado a impurezas presentes neste solvente, tais como, água, cloro livre e ácido livre (como HCl).

Caracterizações na região do visível também foram realizadas nos solventes, nos comprimentos de onda de excitação em 457, 476, 488, 496, 501, 514 e 532 nm. Para cada comprimento de onda de excitação, o sinal θ foi normalizado pela potência de excitação (P). A partir da relação θ/P , λ_p (632,8 nm), L (1,0 mm), ρ , C , D e dn/dT de cada solvente, e com a Equação (2.38) foi possível obter um gráfico do coeficiente de absorção (A) em função do comprimento de onda de excitação, como mostrado na Figura 4.7.

Analisando os resultados da Figura 4.7, observa-se que em torno de 20161 cm^{-1} (496 nm) existe um “ombro” de absorção, mais perceptível no diclorometano e metanol. No clorofórmio ele é pouco perceptível e no etanol se apresenta ligeiramente deslocado para menor energia (~ 510 nm). Fazendo uso da constante anarmônica e da frequência de vibração fundamental de estiramento da ligação C-H obtida anteriormente, é possível admitir que esta absorção se deva ao sétimo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (8ν (C-H)).

Ainda pela Figura 4.7, pode-se notar que o clorofórmio é a amostra que possui o maior coeficiente de absorção na entrada da banda do solvente, na região do UV seguida do diclorometano, metanol e etanol. Isso pode ser justificado analisando os valores da polarizabilidade molecular (α) disponíveis na literatura (ou índice de refração, conforme mostra a Tabela 2.3) das amostras, para o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol, respectivamente: 8,53; 6,52; 3,26 e 5,13 Å³ (BOSQUE & SALES, 2002). Maior polarizabilidade significa maior índice de refração, de acordo com o peso molecular do solvente.

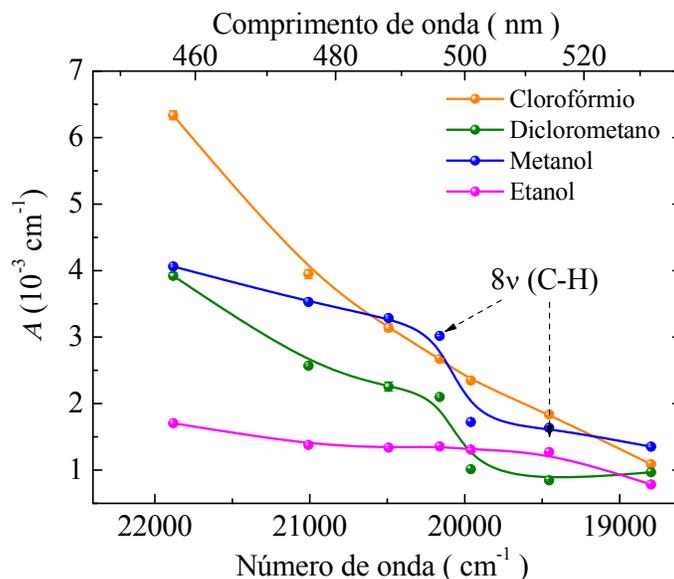


Figura 4.7: Coeficiente de absorção em função da frequência vibracional (ou comprimento de onda de excitação) dos solventes.

Para um estudo mais detalhado na região do visível, foram obtidos sinais transientes de LT em tempo longo de exposição (~ 15 s) no $\lambda_{exc.} = 532$ nm, e os resultados podem ser vistos na Figura 4.8 (a). Os sinais transientes em tempo longo mostram que no comprimento de onda de excitação em 532 nm alguns possíveis efeitos de difusão de massa começam a aparecer de maneira sutil nas amostras. Para observar melhor esses possíveis efeitos, medidas de θ em função de várias potências de excitação também foram realizadas em 532 nm, conforme ilustra a Figura 4.8 (b). Analisando os resultados observa-se que existe um comportamento linear de θ com relação a P em todas as amostras, até em torno de 200 mW, melhor observado na Figura 4.8 (c). Esta linearidade reforça a justificativa de que a absorção relacionada a *overtones* é linear com a potência de excitação. Entretanto, para maiores potências, o comportamento deixa de ser linear, justificado pelo fato de que, neste comprimento de onda de excitação, as amostras apresentam o efeito de difusão de massa de maneira mais acentuada.

O comportamento da difusividade térmica dos solventes neste comprimento de onda de excitação (532 nm) foi observado até $P = 200$ mW (intervalo linear dos dados), com os transientes de LT ajustados em tempo curto (250 ms) pela Equação (2.34). Com os valores obtidos para t_c , calcularam-se as difusividades térmicas experimentais para cada amostra, mostradas na Tabela 4.5, comparando com a literatura (as referências estão na Tabela 2.3).

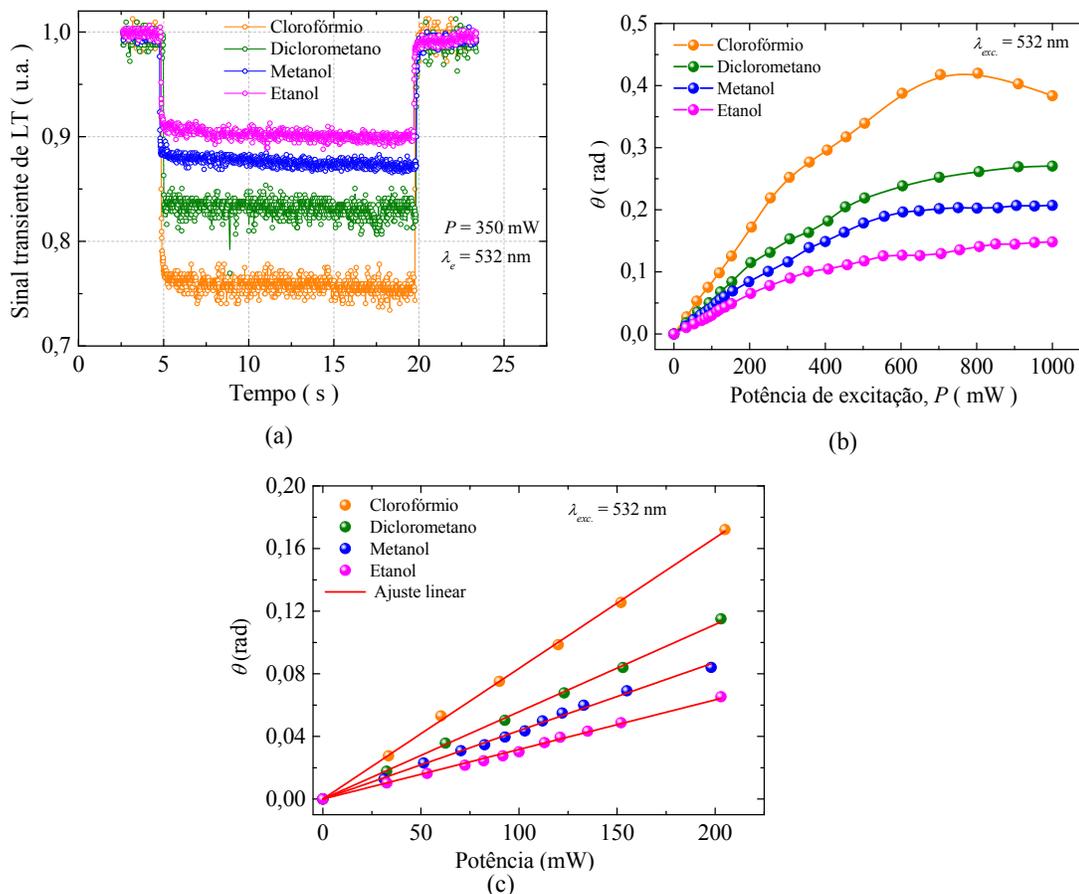


Figura 4.8: (a) Sinais transientes de LT em tempo longo (15s) em 532 nm (b) θ em função da potência de excitação em 532 nm e (c) θ em função da potência de excitação em 532 nm até $P = 200 \text{ mW}$ (intervalo linear) para o clorofórmio, diclorometano, metanol e etanol.

Tabela 4.5: Difusividades térmicas experimentais obtidas para os solventes em 532 nm e comparação com valores conhecidos da literatura.

Amostra	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) – Obtida	D ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) – Literatura
Clorofórmio	$0,86 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,05$
Diclorometano	$1,05 \pm 0,05$	0,85
Metanol	$1,05 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,05$
Etanol	$0,87 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,01$

Os valores de difusividade térmica obtidos para o clorofórmio, metanol e etanol estão coerentes com os valores obtidos anteriormente com excitação na região do N-NIR e também de acordo com a literatura, considerando o erro experimental. Entretanto, a difusividade térmica do diclorometano está em torno de 19% acima do valor encontrado na literatura. Esta diferença pode ser por impurezas presentes no diclorometano, como reportado

anteriormente, como também ser devido ao possível efeito de difusão de massa presente a amostra.

Foi possível realizar um estudo completo em alguns solventes, identificando experimentalmente os *overtones* e bandas de combinação, determinando as constantes de anarmonicidade (χ) e a energia de dissociação (D_e) para as ligações C-H e O-H destas amostras, através do modelo teórico do oscilador anarmônico.

Através da ELT nas regiões do N-NIR e visível foi possível explorar os *overtones* referentes a vibração de estiramento da ligação C-H, determinando parâmetros termo-ópticos e a difusividade térmica. Todos os valores de difusividade térmica obtidos estão em bom acordo com a literatura, entretanto, a vantagem de se obter esse parâmetro no N-NIR é o fato das amostras estarem isentas de efeitos de difusão de massa e/ou fotoquímico. Os resultados do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda de excitação no visível para os solventes (Figura 4.7) é importante para auxiliar na escolha de um destes solventes para se fazer diluições e caracterizações, a fim de não dificultar (mascarar) a absorção do que se quer analisar. Além disso, pelo que se nota da Figura 4.8 é que o uso da ELT no visível requer altas potências de excitação, o que pode provocar o efeito de difusão de massa nas amostras, que aparentemente é proporcional a potência de excitação. Todas essas caracterizações são importantes para estudos aplicados, onde estes solventes são utilizados, como por exemplo, no estudo que será apresentado na seção 4.2.

4.2. Espectroscopia de Lente Térmica no N-NIR na identificação de traços do pesticida sulfentrazone (SFZ) em metanol

A Figura 4.9 mostra o sinal θ normalizado pela potência de excitação (P) obtida no estado estacionário (quando $t = \infty$), para o diclorometano, metanol e ambos os solventes com 10 ng/ μ L de SFZ cada. Através da Equação (2.38) pode-se observar que θ/P é proporcional a A , uma vez que a mesma cubeta ($L = 1,0$ mm) foi utilizada nos experimentos, a prova do efeito de LT sempre foi realizada com o laser HeNe ($\lambda_p = 632,8$ nm) e D e dn/dQ não dependem do comprimento de onda de excitação.

Os espectros de absorção (θ/P) do metanol e SFZ diluído em metanol não mostraram diferenças significativas. Isso ocorre porque o metanol apresenta uma banda de absorção ampla centrada em torno de 10917 cm^{-1} (pico 1), devido ao terceiro *overtone* da vibração de

estiramento da ligação C-H ($4\nu(\text{C-H})$), juntamente com uma tendência crescente relacionada ao segundo *overtone* da vibração de estiramento do grupo O-H ($3\nu(\text{O-H})$), indicada pelo pico 2 na Figura 4.9 (TRAN et al., 1994; BURNS & CIURCZAK, 2008). No entanto, a comparação dos espectros de absorção nesta mesma região para o diclorometano e o SFZ diluído em diclorometano revelaram diferenças espectrais. O solvente e o SFZ diluído no diclorometano apresentaram um pico de absorção intenso em 11325 cm^{-1} (883 nm, pico 3) atribuído ao terceiro *overtone* ($4\nu(\text{C-H})$) da vibração de estiramento da ligação C-H. Não foram observados possíveis *overtones* devido à ligação C-Cl do diclorometano na região do N-NIR, pois, a constante de anarmonicidade (χ) desta ligação é muito pequena ($\chi_{(\text{CCl})} = 5,9 \times 10^{-3}$) e pouco intensa, sendo pouco provável de encontrá-la nesta região espectral. Os espectros mostram um pico em 10122 cm^{-1} (988 nm, pico 5) para ambas as amostras (diclorometano e diclorometano com SFZ), enquanto um pico de absorção centrado em 10417 cm^{-1} (960 nm, pico 4) é exclusivo para amostra contendo SFZ, indicando que este pico de absorção pode ser usado como um marcador para o pesticida.

Os picos 4 e 5 na Figura 4.9 podem ser atribuídos a *overtones* ou bandas de combinação. Para identificá-los, foi necessário obter o espectro de absorção do SFZ na região do infravermelho médio (MIR) através do FTIR-PAS, atribuindo os principais picos de absorção com seus grupos funcionais e modos vibracionais referentes às vibrações fundamentais deste pesticida.

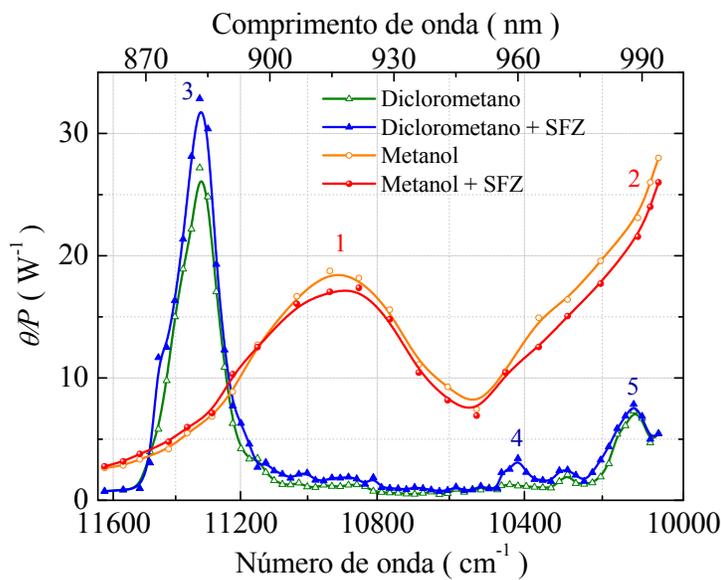


Figura 4.9: Sinal de lente térmica normalizado pela potência de excitação (θ/P), que é proporcional ao coeficiente de absorção, para o diclorometano, metanol e sulfentrazone (10

ng/ μ L) diluído em diclorometano e metanol. Os picos 1, 2, 3, 4 e 5 nos espectros correspondem ao terceiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (4ν CH), ao segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação O-H (3ν OH), ao terceiro *overtone* (4ν CH) da vibração de estiramento da ligação C-H do diclorometano e as bandas de combinação $3\nu(\text{NH}) + 1\delta(\text{CH})$ e $3\nu(\text{CH}) + 1\delta(\text{CH})$, respectivamente.

O espectro de absorção no MIR obtido para o SFZ é mostrado na Figura 4.10, cujos principais grupos funcionais e modos vibracionais foram os seguintes: estiramento de N-H (ν N-H) em 3240 cm^{-1} , correspondente ao grupo sulfonamida; estiramento de C-H (ν C-H) em 3047 cm^{-1} , relacionado com a ligação C-H do anel aromático; estiramento de C-H (ν C-H) em 2939 cm^{-1} , referente a ligação CH_3 do grupo alifático; estiramento da ligação C=O (ν C=O) em 1743 cm^{-1} , devido a carbonila do grupo triazolinona, onde o primeiro *overtone* aparece a 3464 cm^{-1} ; e deformação angular simétrica de C-H (δ_s C-H) em 1396 cm^{-1} , relacionada à ligação CH_3 (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999).

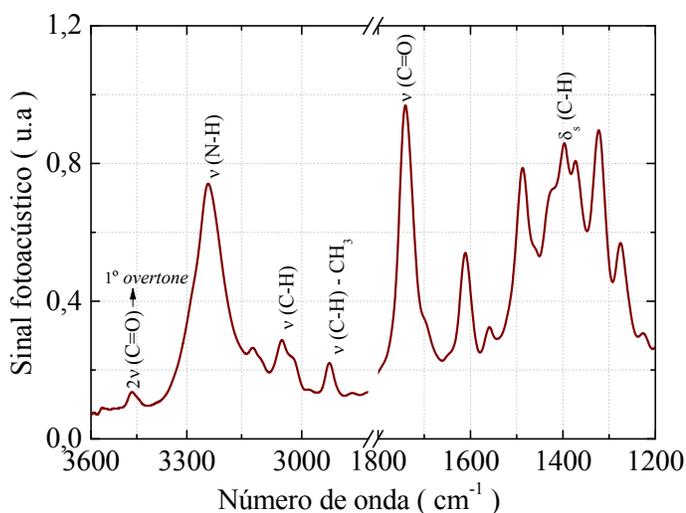


Figura 4.10: Espectro de absorção do sulfentrazone no MIR. ν corresponde ao modo vibracional de estiramento e δ_s corresponde ao modo vibracional de deformação angular simétrica.

A partir do espectro de absorção no MIR do SFZ e os valores das constantes de anarmonicidade disponíveis na literatura para as ligações ν N-H ($2,4 \times 10^{-2}$), ν C-H ($1,9 \times 10^{-2}$) e ν C=O ($6,5 \times 10^{-3}$), foi possível prever as localizações dos *overtones* para as principais ligações químicas do SFZ na região do N-NIR. Estas projeções foram calculadas usando o modelo de Groh, como descrito no Capítulo 2. Como exemplo do uso desta equação, para a principal ligação de estiramento do grupo funcional N-H do SFZ, a vibração fundamental na região do MIR está em 3240 cm^{-1} (ver Figura 4.7). Inserindo esta frequência $\bar{\nu}_1$ e $\chi = 2,4 \times 10^{-2}$ na Equação (2.23), a posição espectral do primeiro *overtone* ($n = 2$) é dada em 6317 cm^{-1}

¹, enquanto o segundo *overtone* ($n = 3$) está localizado em 9230 cm^{-1} , que está fora da região do N-NIR estudada. Dessa forma, conclui-se que o pico 4 em 10417 cm^{-1} (960 nm) pode ser atribuído à banda de combinação $3\nu(\text{N-H})+1\delta(\text{C-H})$, enquanto que o pico 5 em 10121 cm^{-1} (988 nm) corresponde à banda de combinação $3\nu(\text{C-H})+1\delta(\text{C-H})$, característica do diclorometano e SFZ diluído no diclorometano. Como a ligação N-H é exclusiva do SFZ, o pico 4 destacou-se no caso da amostra de diclorometano contendo SFZ, indicando que, a posição espectral deste pico pode ser usada como um marcador para monitorar a presença de SFZ em metanol.

Inicialmente, a ELT resolvida no tempo foi realizada nas amostras de metanol e SFZ diluído em metanol, com excitação em 891 nm , no intuito de identificar diferenças no coeficiente angular (θ/P) e na difusividade térmica (D). Os valores de difusividade térmica obtidos foram: $D_{\text{metanol}} = (1,05 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está de acordo com a literatura (ver Tabela 2.3), e $D_{\text{SFZ}} = (1,14 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, observando uma diferença de $\sim 8\%$ entre os valores de D . Os valores de θ foram multiplicados pelos valores de D e os resultados também foram normalizados pelas constantes L (espessura) e λ_p (comprimento de onda do feixe de prova). Com esta correção e através da Equação (2.38), o resultado final pôde ser reescrito como $\Gamma = \theta\lambda_p D/L = PAdn/dQ$. Os valores obtidos são mostrados na Figura 4.11.

Observa-se que os ajustes lineares foram idênticos para o metanol com e sem SFZ, indicando que o coeficiente angular, Adn/dQ , foi o mesmo para ambas as amostras. Embora este comprimento de onda de excitação não tenha sido adequado para identificar diferenças em A e dn/dQ das amostras, foi importante para observar diferenças na difusividade térmica.

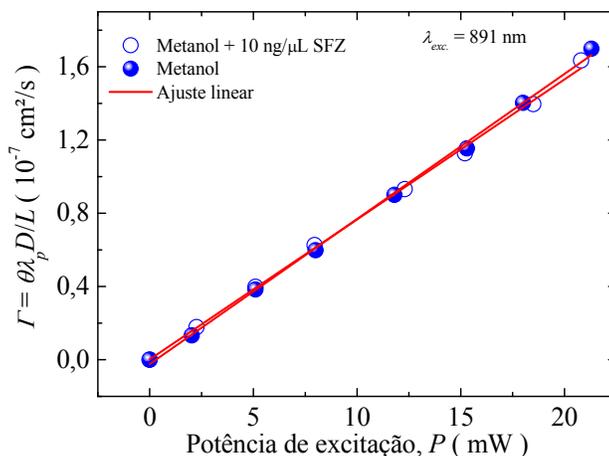


Figura 4.11: $\Gamma = \theta\lambda_p D/L$ obtido através da ELT, com excitação em 891 nm , para o metanol com e sem SFZ, em função da potência de excitação (P). Para ambas as curvas, $R^2 = 0,999$.

Caracterizações de θ em função da potência de excitação em 960 nm foram realizadas para o metanol e metanol com diferentes concentrações de SFZ. As difusividades térmicas obtidas foram: $D_{metanol} = (1,05 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está de acordo com a literatura e com o resultado anterior, utilizando a excitação em 891 nm, e $D_{SFZ} = (1,16 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, para todas as concentrações de SFZ estudadas (2, 5 e 10 ng/ μL), que também está de acordo com o valor determinado anteriormente para o SFZ.

A Figura 4.12 ilustra os valores de Γ obtidos para o metanol e o metanol com diferentes concentrações de SFZ. Observa-se que houve um aumento de $\sim 12\%$ no coeficiente angular entre o metanol e a menor concentração de SFZ (2 ng/ μL), chegando a $\sim 21\%$ de aumento para a maior concentração (10 ng/ μL). O responsável por esta diferença (aumento) é o coeficiente de absorção (A) das amostras, uma vez que dn/dQ foi apenas dependente do metanol, como se concluiu a partir dos resultados obtidos anteriormente com a excitação em 891 nm.

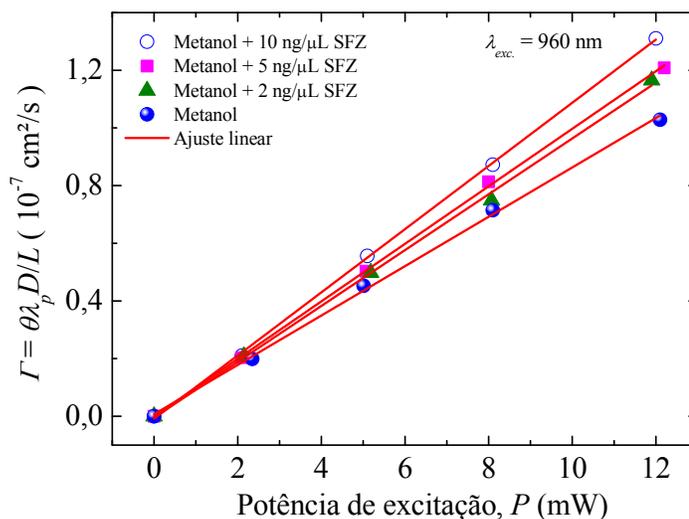


Figura 4.12: $\Gamma = \theta\lambda_p D/L$ obtido através da ELT, com excitação em 960 nm, em função da potência de excitação (P), para o metanol e metanol com diferentes concentrações de SFZ. Para todas as curvas, $R^2 > 0,998$.

Em uma primeira aproximação, o coeficiente de absorção em 960 nm para o SFZ diluído em metanol nas diferentes concentrações pôde ser obtido usando os valores dos parâmetros da literatura para o metanol (Tabela 2.3), a fim de determinar dn/dQ . Neste caso, $\rho = 0,787 \text{ gcm}^{-3}$, $C = 2,53 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $dn/dT = -3,98 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, dando um valor de $dn/dQ = 2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{J}^{-1}$. Com este valor para dn/dQ , foi possível construir um gráfico da relação

entre A (em 960 nm) e a concentração de SFZ (N), que segue mostrado na Figura 4.13. As funções linear e polinomial (2ª ordem) proporcionaram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 = 0,978$ e $0,995$, respectivamente), indicando que na faixa de concentração de SFZ estudada, ambas as funções podem ser utilizadas como ajuste. O ajuste linear é descrito por: $A_{960nm} = [(2,8 \pm 0,7)10^{-3} + (0,83 \pm 0,09)10^{-3} \times N]$ (cm^{-1}), em que N é dado em $\text{ng}/\mu\text{L}$. Esta equação linear pode ser usada como padrão para a determinação de N , enquanto que, em uma concentração mais alta de SFZ ($> 10 \text{ ng}/\mu\text{L}$), um comportamento não linear pode ser esperado para a relação entre A_{960nm} e N , baseado no ajuste polinomial (2ª ordem).

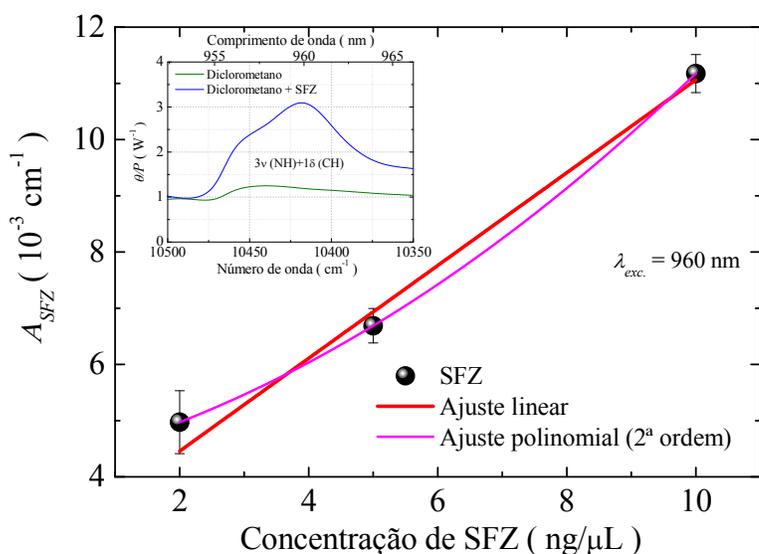


Figura 4.13: Coeficiente de absorção em 960 nm em função da concentração de SFZ.

A fim de compreender a diferença nos valores de D entre o metanol e as diferentes concentrações de SFZ estudadas, sinais transientes de LT foram adquiridos em tempo longo para as amostras de SFZ nas diferentes concentrações. O objetivo foi verificar se a alteração em t_c é devido a um possível efeito de difusão de massa (efeito de Soret) nas amostras. A Figura 4.14 ilustra o sinal transiente de LT obtido ao longo de 10s para o SFZ diluído em metanol na concentração de $10 \text{ ng}/\mu\text{L}$, no comprimento de onda de excitação em 960 nm e $P = 10 \text{ mW}$. Como se nota na Figura, a curva característica do sinal de LT não indica presença de efeitos de difusão de massa nas amostras estudadas.

Outra possível explicação para a diferença entre as difusividades térmicas do metanol e metanol com SFZ é a formação de agregados micelares de SFZ e metanol, devido a interação intermolecular do SFZ com o metanol, em que, o agente facilitador para a formação

das micelas é provavelmente o Flúor (F), pelo fato de ser o elemento químico mais eletronegativo perante aos demais da molécula do SFZ. Além disso, devido aos pesos moleculares do metanol e SFZ serem diferentes, uma quantidade significativa de solvente pode ficar “presa” interagindo entre as moléculas do soluto (SFZ), conduzindo a um tipo de agregado soluto-solvente. Sabe-se que o processo de micelização provoca uma alteração local pronunciada nas características de transporte de calor do meio. Uma propriedade que reflete essa mudança é o tempo característico de formação do sinal de LT, com t_c sendo inversamente proporcional a D (CASTILLO et al., 1998; GEORGES, 2008). No presente caso, quando apenas o metanol foi analisado, t_c foi maior, refletindo em uma menor D , por outro lado, a formação de agregados de SFZ na solução, resultou em valores menores de t_c , refletindo em maiores valores de D . Essa diminuição em t_c é decorrente do fato de que ocorreu a “libertação” da molécula do metanol no agregado SFZ + metanol. Os valores de D permaneceram constantes para as diferentes concentrações de SFZ (2, 5 e 10 ng/ μ L), possivelmente porque o aumento na concentração de SFZ foi insuficiente para induzir uma mudança na D .

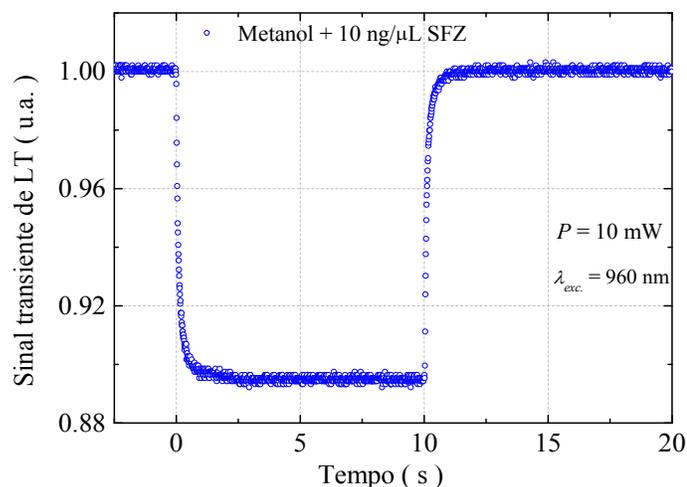


Figura 4.14: Sinal transiente de LT para o SFZ diluído em metanol (10 ng/ μ L), utilizando excitação em $\lambda_{exc.} = 960$ nm e $P = 10$ mW.

Caracterizações na região do visível com excitação em 532 nm também foram realizadas nas amostras de SFZ diluído em metanol, a fim de observar possíveis diferenças nos sinais transientes de LT (efeito de Soret). Primeiramente, foram adquiridos sinais transientes para a amostra de metanol e SFZ na menor concentração estudada (2 ng/ μ L) ao longo de 5s em $P = 200$ mW, como mostrado na Figura 4.15 (a). É possível notar que existe

uma diferença visual de $\sim 60\%$ entre o metanol e a menor concentração de SFZ, sendo que, já para o SFZ com a menor concentração se observa uma curva típica de amostras com efeito de difusão de massa, dificultando o ajuste e interpretação dos dados pelo modelo teórico de LT de Shen *et al.* (SHEN *et al.*, 1992). Vale ressaltar que, foi difícil obter transientes em tempo longo para a amostra com SFZ nesta excitação, pois, as medidas acabam sendo não reproduzíveis, devido ao fato do efeito de difusão de massa ora aparecer e desaparecer com a incidência do feixe de excitação.

Foi realizado um estudo de θ em função de várias potências de excitação para todas as amostras de metanol com SFZ, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.15 (b). Analisando os resultados observa-se que existe um comportamento linear de θ com respeito a P em todas as amostras, até a potência de ~ 400 mW. Para maiores potências, o comportamento deixa de ser linear, o que pode ser justificado pelo fato de que, neste comprimento de onda de excitação, as amostras apresentam efeito de difusão de massa.

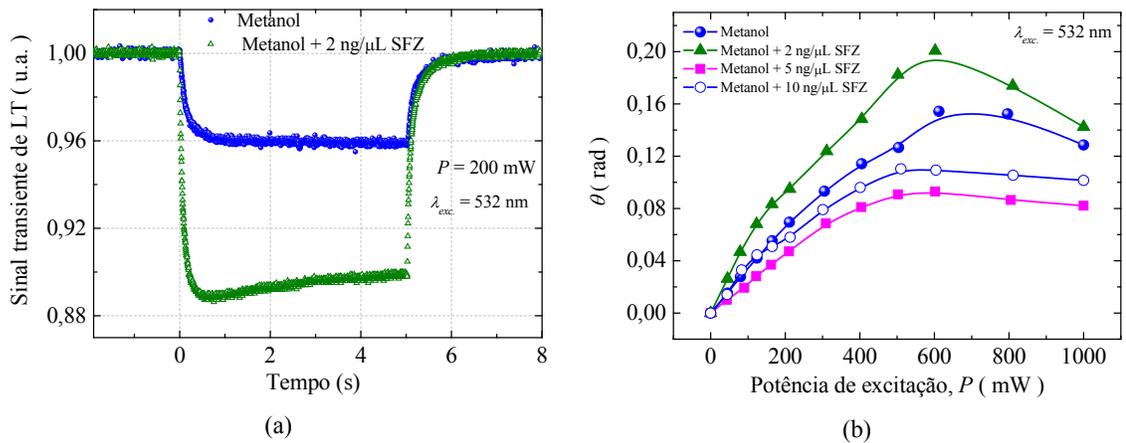


Figura 4.15: (a) Sinais transientes de LT para o metanol e SFZ diluído em metanol (2 ng/μL), utilizando excitação em $\lambda_e = 532$ nm e $P = 200$ mW, e (b) θ em função da potência de excitação (P), para o metanol e metanol com diferentes concentrações de SFZ.

A fim de obter uma aproximação de ajuste dos resultados pela Equação da LT (2.34), selecionou-se o intervalo linear dos dados para todas as amostras, até 200 mW, e os transientes foram todos ajustados em tempo curto (250 ms). Multiplicando os valores de θ pela D , corrigidos pelas constantes L e λ_p , foi possível escrever o resultado final como $\Gamma = \theta \lambda_p D / L = P Adn / dQ$. Os valores obtidos são mostrados na Figura 4.16 (a), juntamente com os resultados das difusividades térmicas das amostras, Figura 4.16 (b).

Na Figura 4.16 (a), observa-se que houve um aumento de $\sim 50\%$ no coeficiente angular entre o metanol e a menor concentração de SFZ (2 ng/ μL), sendo que o principal responsável por este aumento é o coeficiente de absorção (A) das amostras. Após essa concentração, a absorção decai, chegando a ser menor que a do metanol, deixando de existir a linearidade no coeficiente de absorção em função da concentração de SFZ. Vale ressaltar ainda que, nesta excitação, as amostras possuem menor absorção quando comparada em 960 nm, necessitando de altas potências de excitação para gerar o sinal de LT. Os resultados da difusividade térmica (Figura 4.16 (b)) mostraram que para o metanol $D_{\text{metanol}} = (1,05 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está de acordo com a literatura e com os resultados obtidos anteriormente (891 e 960 nm). Para a menor concentração de SFZ (2ng/ μL) foi obtido $D_{\text{SFZ}} = (1,16 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que também está de acordo com os valores obtidos anteriormente. Entretanto, para as maiores concentrações de SFZ houve uma variação significativa nos valores de difusividade térmica, não ficando dentro do esperado para o pesticida. Isso acontece devido aos efeitos de difusão de massa estarem presentes nas soluções, sendo mais evidentes nas amostras de maiores concentrações. Conforme dito, isto dificulta os ajustes e uma melhor interpretação dos dados pelo modelo teórico de LT de Shen *et al.*

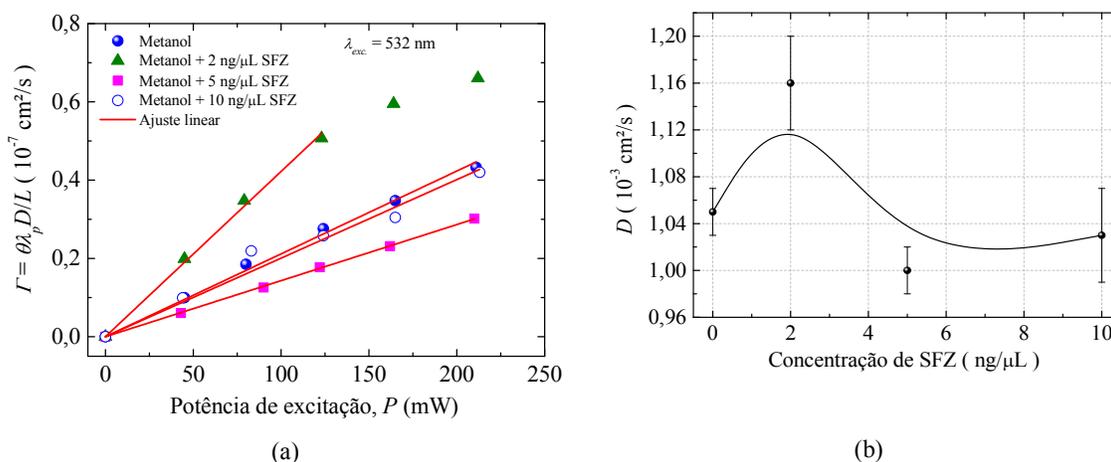


Figura 4.16: (a) $\Gamma = \theta\lambda_p D/L$ obtido através da ELT, com excitação em 532 nm, em função da potência de excitação (P), para o metanol e metanol com diferentes concentrações de SFZ e, (b) Difusividade térmica em função da concentração de SFZ.

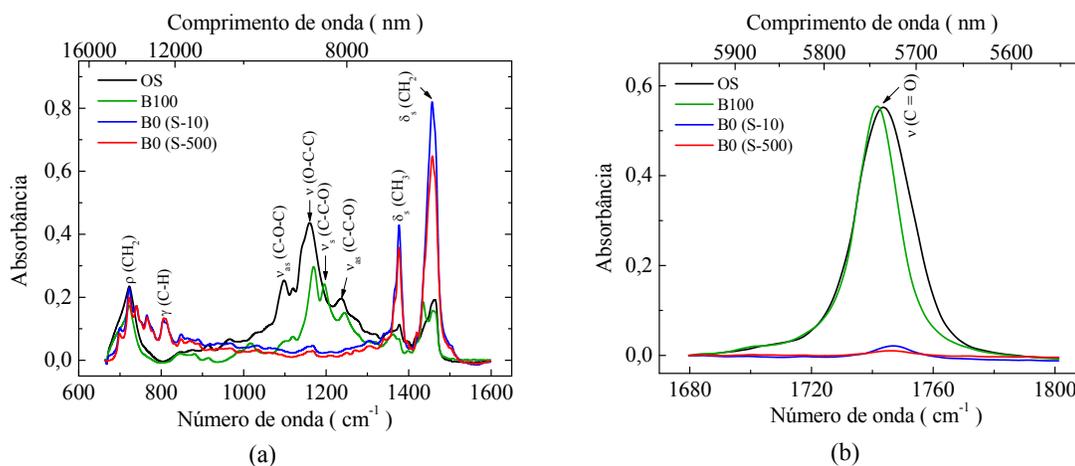
Diante disso, conclui-se que o melhor comprimento de onda de excitação para monitorar traços do pesticida SFZ em metanol é em 960 nm, pois não se tem efeitos de difusão de massa presentes na solução. Neste caso, a difusividade térmica provou ser útil para identificar a presença do SFZ em metanol, mesmo na menor concentração de SFZ

estudada (2 ng/ μ L). Além disso, o coeficiente de absorção em 960 nm devido à banda de combinação $3\nu(\text{N-H}) + 1\delta(\text{C-H})$ foi identificado como um marcador para a presença de SFZ em metanol, a partir do qual foi possível obter uma equação que descreve o comportamento do coeficiente de absorção em função da concentração de SFZ.

4.3. Caracterização de blendas biodiesel-diesel na região espectral do N-NIR com a ELT

Antes de caracterizar as blendas biodiesel-diesel na região do infravermelho próximo-próximo (N-NIR) com a ELT, atribuir os *overtones* e bandas de combinação, além de determinar os parâmetros termo-ópticos das amostras, foi necessário fazer um estudo prévio das fontes as quais as blendas foram produzidas, entre elas, o óleo de soja (OS), biodiesel (B100), diesel S-10 (B0 (S-10)) e diesel S-500 (B0 (S-500)). Neste caso, o óleo de soja foi utilizado no estudo para auxiliar na interpretação dos picos de absorção do biodiesel, por serem semelhantes em alguns modos vibracionais e grupos funcionais de absorção.

Primeiramente foram determinados os espectros de absorção na região do infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR) das fontes (OS, B100, B0 (S-10) e B0 (S-500)). As Figuras 4.17 (a), (b) e (c) ilustram os espectros de absorção na região do MIR, separados pelos principais modos vibracionais e grupos funcionais de absorção desta região. As Figuras 4.17 (d), (e) e (f) mostram os espectros de absorção na região do NIR, separados em três principais regiões caracterizados por *overtones* e bandas de combinação.



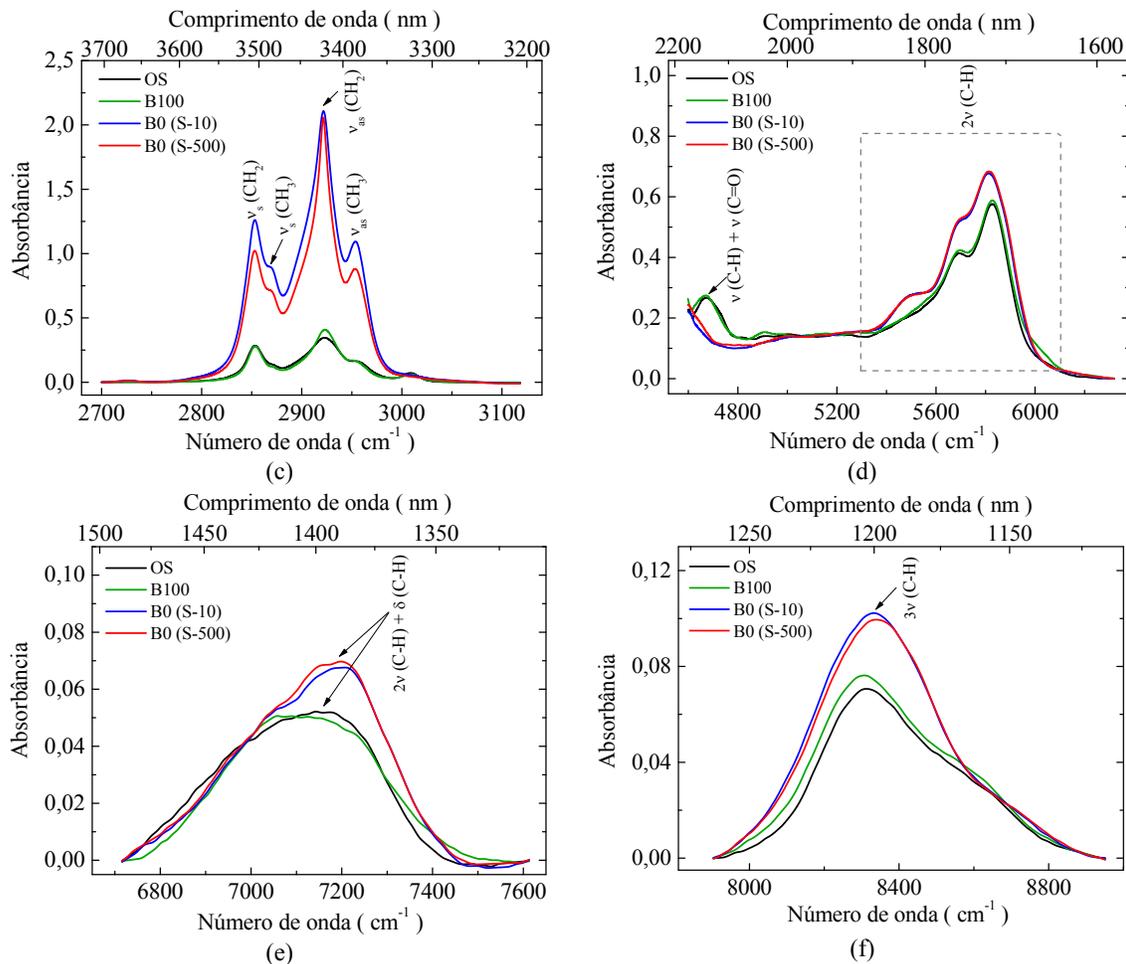


Figura 4.17: (a), (b) e (c) Espectros de absorção no MIR da região de impressão digital das amostras, vibração de estiramento do grupo funcional C=O (éster), vibrações de estiramento do grupo funcional C-H, respectivamente, e; (d), (e) e (f) Espectros de absorção na região do NIR atribuídos a *overtone*s e bandas de combinação entre estiramento da ligação C-H, estiramento da ligação C=O e deformação angular da ligação C-H. ν corresponde ao modo vibracional de estiramento, δ ao modo vibracional de deformação angular, ρ corresponde ao modo vibracional de deformação angular fora do plano do tipo “balanço” e γ ao modo vibracional de deformação angular fora do plano.

Na região compreendida no intervalo de frequência 650-1600 cm^{-1} (Figura 4.17 (a)), região de impressão digital, é possível perceber as principais mudanças nos grupos funcionais e modos vibracionais presentes nas amostras estudadas. As bandas de intensidade intermediária na região de 1370 cm^{-1} a 1460 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação angular simétrica das ligações C-H do grupo metila ($\delta_s(\text{CH}_3)$) e metileno ($\delta_s(\text{CH}_2)$) e, outra banda de baixa intensidade, porém, relevante na região de 720 cm^{-1} , é atribuída à vibração de deformação angular assimétrica do tipo “balanço” resultante da ligação C-H do grupo metileno ($\rho(\text{CH}_2)$) (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999). Além disso, nota-se que o espectro do óleo de soja e biodiesel são similares, mostrando alguns picos de absorção característicos

destas amostras, entre eles, vibração de estiramento assimétrico do grupo funcional C-O-C ($\sim 1097\text{ cm}^{-1}$), vibração de estiramento do grupo funcional O-C-C ($\sim 1160\text{ cm}^{-1}$) e vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo funcional C-C-O ($\sim 1196\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$), em que o pico em 1196 cm^{-1} indica a rota alcóolica a qual o biodiesel foi produzido, neste caso, o metanol (biodiesel metílico). O pico em 1240 cm^{-1} pertence as duas amostras (OS e B100), deslocando-se em frequência (VENTURA et al., 2014). Estes picos de absorção não estão presentes nos óleos dieseis (S-10 e S-500), por estes serem compostos tipicamente por hidrocarbonetos. Um pico de absorção característico dos dieseis, localizado em 806 cm^{-1} corresponde a vibração de deformação angular fora do plano da ligação =C-H de compostos aromáticos, mostrando que estes dieseis são formados por hidrocarbonetos aromáticos (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999).

A Figura 4.17 (b) ilustra o pico de absorção característico do estiramento do grupo funcional C=O (1741 cm^{-1}) do éster pertencente à carbonila, presentes somente no óleo de soja e biodiesel. O diesel possui relativa absorção da carbonila, porém, apresenta intensidade muito pequena, que pode estar relacionado a impurezas de compostos de oxigênio decorrentes do processo de refino do petróleo para obtenção do óleo diesel e que a etapa de tratamento não conseguiu extrair. O monitoramento por este pico de absorção (C=O) através da espectroscopia FTIR foi proposto pela primeira vez por Aliske *et al.* para a quantificação de biodiesel em misturas biodiesel-diesel (ALISKE et al., 2007). A Associação Brasileira de Normas Técnicas estabeleceu, por meio da norma NBR 15568, as condições experimentais para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel, na faixa entre 0,5% (v/v) e 30,0% (v/v) (ANP, 2016). A espectroscopia FTIR apresenta bons resultados, porém, alguns problemas devem ser superados, como a possibilidade de obter resultados enganosos devido à presença de contaminantes que contenham ligações C=O e a dificuldade de se aplicar diretamente este método em postos de gasolina.

Na região espectral compreendida entre $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.17 (c)) verifica-se picos de absorção devido a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupamentos metileno e metila, característicos de alcanos normais, presentes em todas as amostras (BARBOSA, 2007; SMITH, 1999).

A Figura 4.17 (d) ilustra a primeira parte do espectro de absorção no NIR das amostras, atribuído a *overtones* e bandas de combinação. No espectro de absorção no NIR, os *overtones* referentes as transições vibracionais foram atribuídos calculando-se o pico médio (frequência média) de cada intervalo espectral, de maneira análoga ao calculado para

os solventes na seção 4.1: primeiramente, observou-se o espectro, comparando sua forma com espectro no MIR, notando que o primeiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (2ν (C-H)) das amostras poderia estar em torno de $5300\text{-}6100\text{ cm}^{-1}$ (tracejado na Figura). Dessa forma, selecionou-se este intervalo de frequência e pela Equação (4.1) calculou-se a frequência média referente ao primeiro *overtone*. De maneira análoga, o mesmo cálculo do pico médio de absorção foi feito para o segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H (3ν (C-H)) que está localizado em torno de $7900\text{-}8900\text{ cm}^{-1}$, como mostrado na Figura 4.17 (f). Com isso, obteve-se a frequência média do primeiro e segundo *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H para cada amostra, conforme ilustra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Frequências médias experimentais calculadas para o primeiro e segundo *overtone* do estiramento da ligação C-H.

Amostra	$\nu_{\text{méd}} (\text{ cm}^{-1})$ – primeiro <i>overtone</i> (2ν (C-H))	$\nu_{\text{méd}} (\text{ cm}^{-1})$ – segundo <i>overtone</i> (3ν (C-H))
OS	5705	8362
B100	5711	8390
B0 (S-10)	5708	8367
B0 (S-500)	5709	8370

A partir das frequências médias das transições vibracionais do primeiro e segundo *overtone* do estiramento da ligação C-H, obtidos na região espectral do NIR, foi possível determinar as constantes de anarmonicidade (χ), as frequências de vibração fundamental ($\bar{\nu}_1$), além de se fazer uma projeção experimental de onde se encontrar os próximos *overtones* dentro da região espectral desejada até a energia de dissociação (D_e) da ligação C-H para cada amostra, através de um sistema de equações, dada pela Equação proposta por Groh (2.33), como descrita no Capítulo 2. A Tabela 4.7 ilustra os resultados dos parâmetros obtidos para cada amostra.

Tabela 4.7: Constante de anarmonicidade (χ), frequência de vibração fundamental ($\bar{\nu}_1$) obtida pela Equação, frequência de vibração fundamental obtida experimentalmente pelo espectro no MIR (Figura 2(c)), diferença entre a frequência de vibração fundamental obtida pela Equação e a obtida experimentalmente ($\Delta\bar{\nu}_1$) e energia de dissociação (D_e) da ligação C-H para cada amostra.

Amostra	$\chi \times 10^{-2}$	$\bar{\nu}_1$ - Equação (cm^{-1})	$\bar{\nu}_1$ - Experimental (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	D_e (nm)
OS	$2,1 \pm 0,1$	2918	2908	10	34029	294
B100	$1,9 \pm 0,1$	2914	2910	4	37622	266
B0 (S-10)	$2,1 \pm 0,1$	2918	2906	12	34410	291
B0 (S-500)	$2,1 \pm 0,1$	2919	2907	12	34532	290

Analisando os valores das constantes de anarmonicidade da ligação C-H, observa-se que o óleo de soja, e os diesel diferem em torno de 9% com relação a literatura (Tabela 2.2). Já a χ para o biodiesel encontra-se de acordo com a literatura. Entretanto, considerando o erro experimental e o fato de que o óleo de soja, o biodiesel e o diesel possui uma estrutura química de cadeia longa e complexa, em comparação as moléculas as quais essas constantes de anarmonicidade foram determinadas na literatura, todos estes valores estão dentro do esperado.

As frequências de vibração fundamental do estiramento da ligação C-H foram obtidas através do sistema de equações, pela Equação (2.33) e também pelo cálculo do pico médio da vibração fundamental obtida experimentalmente no MIR (Figura 4.17 (c)), através da Equação (4.1). Pelos valores obtidos de $\Delta\bar{\nu}_1$, nota-se que a diferença entre as frequências de vibração fundamental determinada pela equação e as determinadas experimentalmente é muito pequena, mostrando a precisão dos cálculos realizados pela Equação proposta por Groh para a frequência de vibração fundamental. Para todas as amostras, a energia de dissociação da ligação C-H ocorre na região ultravioleta do espectro.

A partir da determinação dos *overtones*, foi possível atribuir as bandas de combinação para a região espectral do NIR. Neste caso, na região compreendida entre 4600-6300 cm^{-1} (Figura 4.17 (d)), a absorção em 4672 cm^{-1} é atribuída a banda de combinação entre a vibração de estiramento da ligação C-H e a vibração de estiramento da ligação C=O ($\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{C=O})$), presente somente no óleo de soja e biodiesel, pois o diesel puro não possui o grupo funcional do éster (C=O) em sua composição química. Já, na região compreendida entre 6700-7600 cm^{-1} (Figura 4.17 (e)), a banda de absorção localizada em torno de 7057-7200 cm^{-1} corresponde a combinação do primeiro *overtone* da vibração de estiramento da ligação C-H com uma vez a vibração fundamental da deformação angular

simétrica da ligação C-H do grupo metileno ($2\nu(\text{C-H}) + \delta(\text{C-H})$) (OLIVEIRA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2007), que estão presentes em todas as amostras: o óleo de soja e o biodiesel, deslocando-se em frequência com relação aos diêseis. Este deslocamento em frequência deve acontecer devido ao arranjo destas ligações nas estruturas químicas das amostras.

A partir das projeções experimentais dos *overtone*s para cada fonte (OS, B100, B0 (S-10) e B0 (S-500)), foi escolhido o range espectral localizado em torno de 10900 cm^{-1} , correspondendo ao terceiro *overtone* do estiramento da ligação C-H ($4\nu(\text{C-H})$) para se obter os espectros destas amostras através da ELT no N-NIR, determinando a posição exata do terceiro *overtone* e a existência de uma possível banda de combinação.

O levantamento espectral via ELT foi realizado utilizando como excitação um laser de Ti:Safira com comprimentos de onda sintonizáveis, entre $10200\text{-}11600\text{ cm}^{-1}$ ($980\text{-}862\text{ nm}$) e um laser de HeNe ($632,8\text{ nm}$) para provar o sinal de LT. Os espectros de absorção das fontes foram obtidos através de medidas no estado estacionário (quando $t = \infty$), em que as amplitudes dos sinais (θ) foram normalizadas pela potência de excitação (P), corrigidos por λ_p ($632,8\text{ nm}$), K e dn/dT disponíveis na literatura para cada amostra (OS, B100 e B0) (CASTRO et al., 2005; SAVI et al., 2015; SHEN et al., 2016), resultando na absorbância em função do comprimento de onda de excitação, gerando os espectros ilustrados na Figura 4.18. Analisando os espectros, verifica-se que a banda de absorção em torno de $10800\text{-}10900\text{ cm}^{-1}$ se deve ao terceiro *overtone* do estiramento da ligação C-H ($4\nu(\text{C-H})$), sendo que o valor esperado para este *overtone* pela projeção através da Equação de Groh (2.33) é em torno de $10887\text{-}10952\text{ cm}^{-1}$. A banda de absorção em torno de $11200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se deve a banda de combinação entre o terceiro *overtone* do estiramento da ligação C-H e a vibração fundamental da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno ($4\nu(\text{C-H}) + \delta(\text{C-H})$).

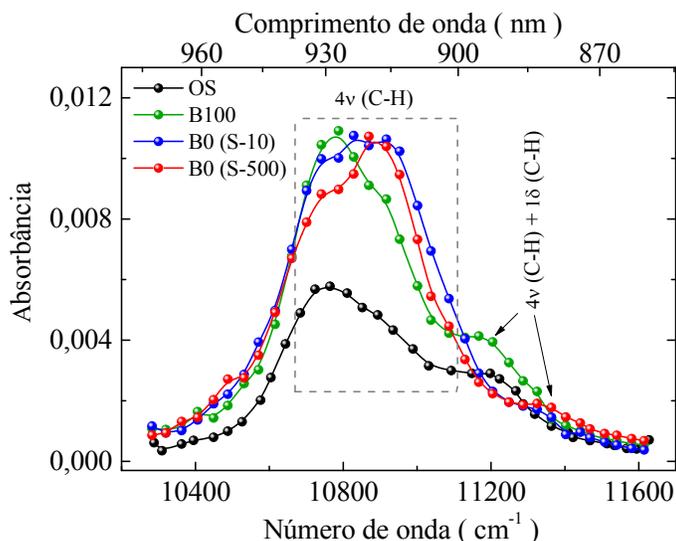


Figura 4.18: Espectros de absorção na região do N-NIR obtidos com a ELT, atribuído ao terceiro *overtone* do estiramento da ligação C-H ($\sim 10900 \text{ cm}^{-1}$) e a banda de combinação entre o terceiro *overtone* do estiramento da ligação C-H e a vibração fundamental da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno ($11200\text{-}11300 \text{ cm}^{-1}$).

De maneira geral, observando todos os espectros caracterizados (Figuras 4.17 e 4.18) desde o MIR até o N-NIR, nota-se que conforme a frequência vibracional aumenta, os picos de absorção dos *overtones* se tornam cada vez mais “largos”, formando bandas de absorção e tendendo a terem uma menor intensidade de absorção.

Após realizar o estudo nas fontes as quais as blendas foram produzidas, foram adquiridos os espectros de absorção das blendas biodiesel-diesel (B5 e B10) do diesel S-10 e S-500, a fim de observar as possíveis diferenças espectrais entre as fontes (biodiesel e diesel) e as blendas, e com isso, determinar o melhor comprimento de onda de excitação para se fazer a caracterização nas diferentes concentrações das blendas biodiesel-diesel (B5, B10, B15, B20, B30 e B50).

A Figura 4.19 (a) ilustra os espectros de absorção das blendas (B5 e B10) para o diesel S-10, seguida do espectro da diferença, Figura 4.19 (b), entre do diesel S-10 e o biodiesel. A Figura 4.19 (c) ilustra os espectros de absorção das blendas (B5 e B10) para o diesel S-500 e a Figura 4.19 (d), o espectro da diferença entre do diesel S-500 e o biodiesel. Pelos espectros observa-se que, conforme aumenta-se o teor de biodiesel no diesel, diminui-se a absorção. Esta diminuição na absorção é melhor interpretada ao se analisar as diferentes concentrações de biodiesel no diesel. Pelos espectros da diferença para ambos os dieséis, observa-se que o comprimento de onda que mostra a maior diferença entre o diesel e o

biodiesel é em 916 nm, sendo este o escolhido para se fazer a excitação nas diferentes concentrações das blendas biodiesel-diesel.

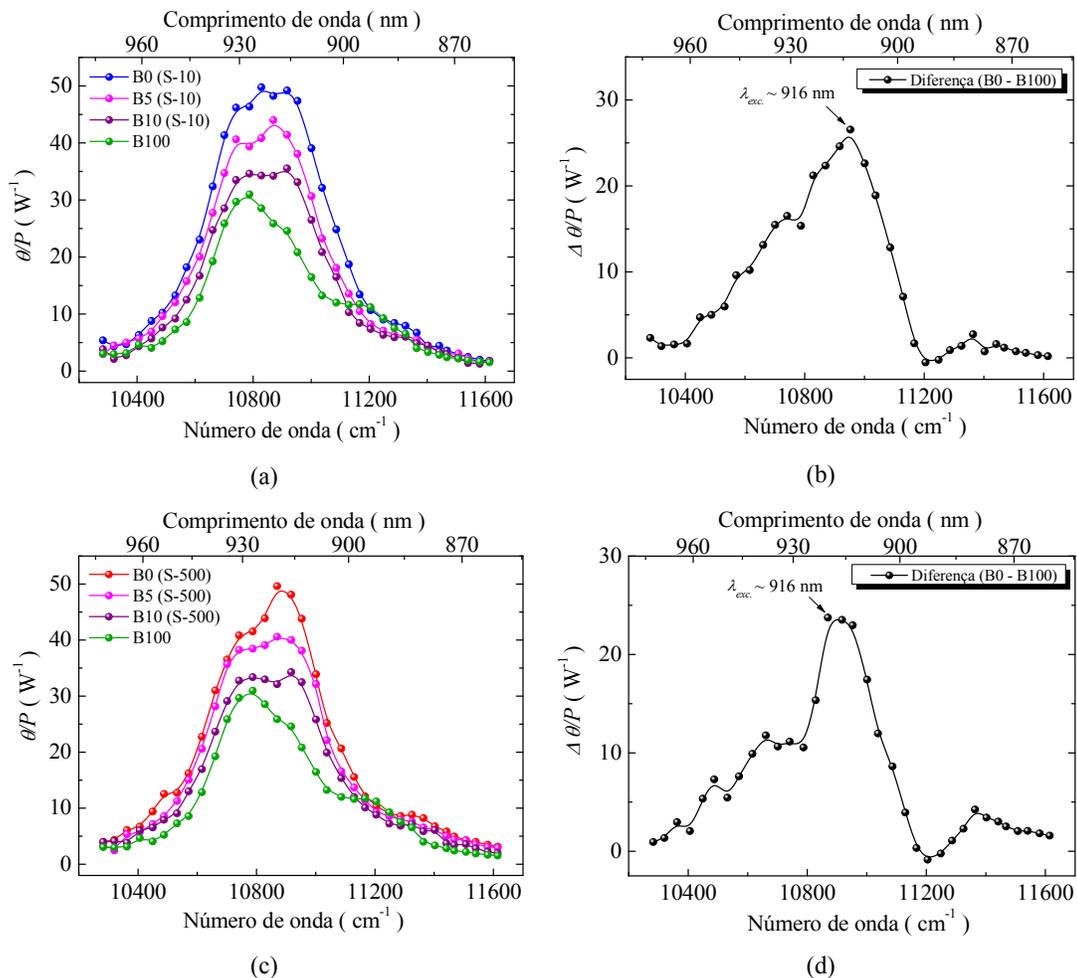


Figura 4.19: (a) Espectros de absorção no N-NIR do diesel S-10, blendas (B5 e B10) e biodiesel; (b) Espectro da diferença entre o diesel S-10 e o biodiesel, para a determinação do melhor comprimento de onda de excitação para as caracterizações; (c) Espectros de absorção no N-NIR do diesel S-500, blendas (B5 e B10) e biodiesel; (d) Espectro da diferença entre o diesel S-500 e o biodiesel.

As Figuras 4.20 (a) e 4.20 (b) ilustram os resultados de θ/P e difusividades térmicas das caracterizações realizadas nas blendas biodiesel-diesel, para o diesel S-10 e o diesel S-500, respectivamente. Analisando a relação θ/P observa-se que para ambas as blendas biodiesel-diesel existe um decaimento linear quando se tem até 20% de biodiesel inserido no diesel, sendo provável que quem dita este decaimento é o coeficiente de absorção (A) da mistura, pelo fato de que o biodiesel (que substitui o diesel na mistura) possui uma menor absorção comparado ao diesel (observado pelos espectros de absorção). Após essa

concentração de biodiesel inserido no diesel, o decaimento ainda permanece, só que ele passa a ser menor, acontecendo de forma mais “suave”. Quem passa a ditar este decaimento é provavelmente dn/dQ , mais especificamente dn/dT , pois, da literatura, sabe-se que o dn/dT do biodiesel metílico é em torno de $-(3,2 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (CASTRO et al., 2005), e do diesel em geral, é em torno de $-(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (SHEN et al., 2016). Vale ressaltar que, o valor de dn/dT colocado para o diesel foi com base nos gráficos de dn/dT desta referência, estimando um desvio padrão para o mesmo. Com isso, como o biodiesel possui um valor de dn/dT menor que do diesel, conforme se insere biodiesel no diesel, esta relação de θ/P ainda continua decrescendo. Isso acontece porque existe uma relação inversamente proporcional entre dn/dT e a viscosidade, em que, dn/dT tende a diminuir com o aumento da viscosidade (SHEN et al., 2016). Além disso, sabe-se que o biodiesel possui uma maior viscosidade comparado ao diesel, isso porque o biodiesel é ligeiramente mais polar devido à presença de oxigênio em sua estrutura química. Conforme aumenta-se a concentração de biodiesel no diesel, as viscosidades das blendas aumentam (CAIRES et al., 2014), levando a diminuição no dn/dT e, conseqüentemente a diminuição na relação θ/P a partir da blenda B30.

Caracterizando as blendas S-10 e S-500 através da difusividade térmica observa-se que, conforme se aumenta a concentração de biodiesel no diesel, aumenta-se praticamente de maneira linear o valor da difusividade térmica, até a blenda B20. Para concentrações maiores de biodiesel no diesel, a difusividade térmica ainda aumenta, porém de maneira mais “suave”. Pode-se dizer que a difusividade térmica do biodiesel passa a sobressair sobre a difusividade do diesel. Nos dois tipos de blendas (S-10 e S-500), as difusividades térmicas dos dieiseis foram: $D_{B0(S-10)} = (0,89 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{B0(S-500)} = (0,90 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, estando próximo com o encontrado na literatura (SHEN et al., 2016). Para o biodiesel, a difusividade térmica foi de $D_{B100} = (1,07 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para os dois tipos de blendas, estando também de acordo com a literatura (CASTRO et al., 2005).

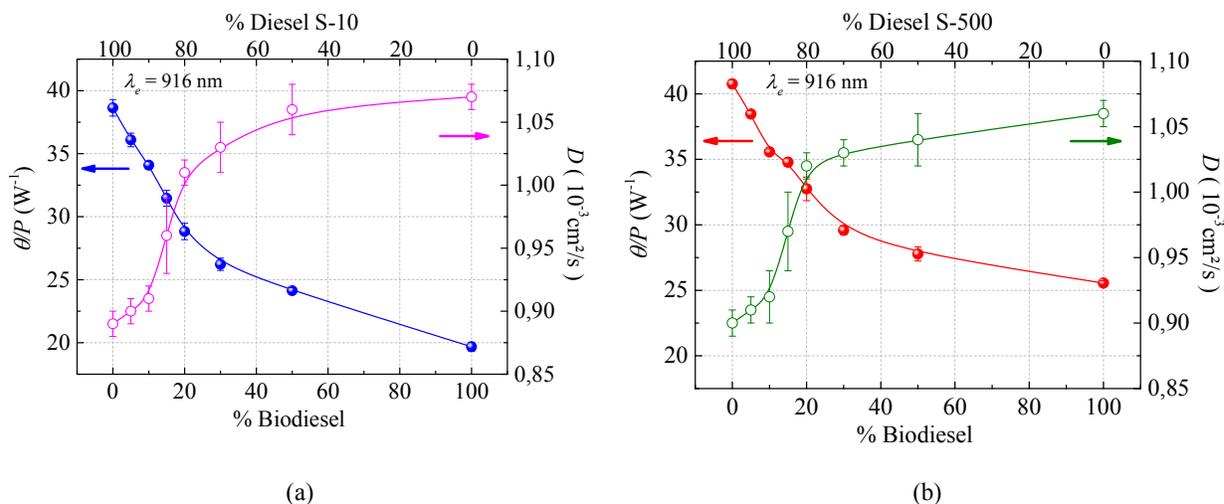


Figura 4.20: (a) Relação θ/P e D para as blendas com o diesel S-10 e (b) S-500.

O estudo na região espectral do N-NIR pela ELT é relevante na determinação de *overtones* e bandas de combinação do biodiesel, diesel e das blendas biodiesel-diesel, pois, a sensibilidade do método de LT confere essa determinação, visto que, por métodos convencionais de espectroscopia no NIR sem a aplicação de análises estatísticas essa determinação é difícil (FERNANDES et al., 2011; OLIVEIRA, R.R. et al., 2014). Além disso, esta região espectral é interessante nas caracterizações, pois, não se tem efeitos de difusão de massa presentes nas amostras, conforme ilustra a Figura 4.21. Com isso, os transientes podem ser ajustados pelo modelo teórico de Shen *et al.* (1992).

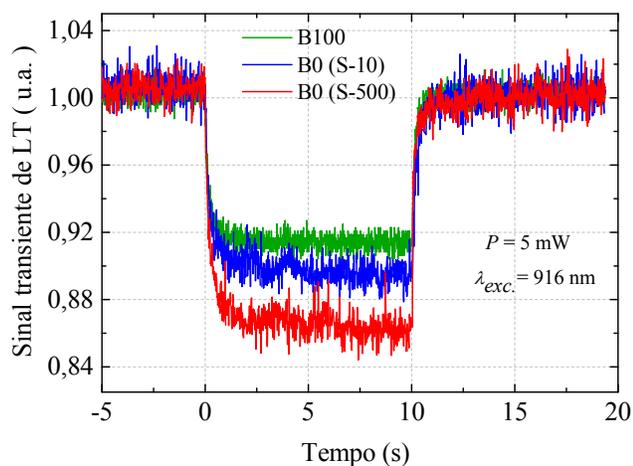


Figura 4.21: Transientes em tempo longo (10s) para o biodiesel, diesel S-10 e diesel S-500.

Em conclusão, o melhor comprimento de onda para se fazer as caracterizações termo-ópticas nas blendas biodiesel-diesel, para ambos os dieseis (S-10 e S-500) é em 916 nm. Com isso, tanto a relação Adn/dQ como a difusividade térmica são parâmetros os quais podem-se monitorar níveis de biodiesel inseridos no diesel, para o controle de blendas.

CAPÍTULO 5

Considerações finais

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a espectroscopia de lente térmica na configuração de feixe duplo no modo descasado, com excitação na região do N-NIR, é uma metodologia sensível para obtenção de espectros de absorção referentes à *overtones* e bandas de combinação em soluções. Dependendo da amostra analisada, a metodologia pode ser aplicada na avaliação ambiental e/ou no controle da qualidade de produtos naturais: no caso do estudo com pesticida, pode ajudar na avaliação ambiental por meio de análise de diferentes sistemas naturais (água, solo, plantas, etc); e no caso dos combustíveis é útil para avaliar as características físico-químicas de blends (diesel com biodiesel, por exemplo), sendo o biocombustível proveniente de uma fonte natural.

Os estudos desenvolvidos nos solventes mostram que as posições das bandas de absorção devido a *overtones* são fortemente dependentes da estrutura molecular analisada. Isso indica que a constante de anarmonicidade (χ) de uma ligação química pode variar de uma molécula para outra: o mesmo grupo funcional C-H apresenta constante anarmônica diferente para cada uma das moléculas estudadas. Não foi possível encontrar na literatura estudos que demonstrassem a preocupação na definição do correto valor para χ de uma ligação química, mostrando a importância do presente estudo. Ademais, a identificação das bandas de absorção na região do infravermelho próximo-próximo referentes a *overtones* e/ou bandas de combinação são fundamentais para estudos aplicados, em que estas moléculas são usadas como solventes. Isso sugere que para melhor interpretar os dados obtidos com o pesticida SFZ, o estudo com os solventes foi fundamental.

No estudo com o pesticida sulfentrazone foi possível avaliar a presença deste herbicida em metanol, atribuindo os principais *overtones* e bandas de combinação na região do N-NIR. A difusividade térmica provou ser útil na distinção entre o metanol e o SFZ, mesmo na menor concentração de SFZ testada (2 ng/ μ L). O coeficiente de absorção em 960 nm devido à banda de combinação $3\nu(\text{N-H})+1\delta(\text{C-H})$ foi identificado como um marcador da presença de SFZ em metanol, a partir do qual foi possível obter uma equação para descrever o comportamento do coeficiente de absorção em função da concentração de SFZ.

No estudo com as blendas biodiesel-diesel foi possível atribuir *overtones* e bandas de combinação, calcular as constantes de anarmonicidade e determinar as energias de dissociação da vibração de estiramento da ligação C-H do óleo de soja, biodiesel, diesel S-10 e S-500. Por meio do espectro de absorção de LT do biodiesel, diesel e das blendas foi possível escolher o melhor comprimento de onda de excitação para se determinar os parâmetros termo-ópticos das amostras, em que, no caso foi em 916 nm. Com isso, tanto a relação Adn/dQ como a difusividade térmica são parâmetros que podem monitorar níveis de biodiesel inseridos no diesel. Além disso, vale ressaltar que estudos explorando esta região espectral do N-NIR pela ELT em blendas biodiesel-diesel, com o diesel S-10 e S-500, ainda não foram reportados na literatura, trazendo a originalidade deste estudo.

CAPÍTULO 6

Anexo



RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO

Bolsa de Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE)

USO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DE IMPUREZAS EM SOLUÇÕES: PESTICIDA EM SOLVENTE, BLENDA BIODIESEL-DIESEL E ÓLEO-BIODIESEL

ESTUDANTE: Maryleide Ventura da Silva

ORIENTADOR - BRASILEIRO: Sandro Marcio Lima
Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF)
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS)

ORIENTADOR - BÉLGICA: Christ Glorieux
Laboratory of Acoustics - Soft Matter and Biophysics
Department of Physics and Astronomy
Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven)

Fomento:



1. Resumo do projeto

O presente relatório traz as principais atividades desenvolvidas durante o estágio doutoral na KU Leuven, em Leuven – Bélgica, no período de 10/09/2015 a 18/02/2016.

Neste relatório são apresentados os principais resultados experimentais obtidos com a técnica ISS (*Impulsive Stimulated Scattering*) aplicados em amostras líquidas para a otimização da técnica, além da montagem experimental e desenvolvimento teórico da técnica de Espalhamento Estimulado por um Laser Contínuo (*Stimulated Scattering for a Continuous Laser*), com o objetivo de se estudar posteriormente blendas biodiesel-diesel e óleo-biodiesel.

Assim, neste projeto, usou-se dois tipos de lasers de excitação para aquecer a amostra, um laser pulsado e um laser contínuo. O laser pulsado (técnica ISS), que é utilizado para medir a difusividade térmica, porém, não pode ser usado para detectar o efeito de Soret (difusão de massa), uma vez que se leva uma quantidade razoável de tempo para acontecer. Dessa forma, foi necessário fazer uma modificação na configuração experimental da técnica ISS, desenvolvendo um modelo experimental, utilizando um laser contínuo, capaz de medir o efeito de Soret nas blendas, que acontece em um tempo mais longo. A este experimento, deu-se o nome de Espalhamento Estimulado para um Laser Contínuo (*Stimulated Scattering for a Continuous Laser*).

2. Atividades desenvolvidas

No presente projeto de pesquisa, estudou-se a técnica de “Espalhamento Estimulado Impulsivo (*Impulsive Stimulated Scattering*)” aplicada em amostras líquidas (amostras padrões) e a técnica Espalhamento Estimulado por um Laser Contínuo (*Stimulated Scattering for a Continuous Laser*).

Nos primeiros dias, foi realizado um curso de segurança de laboratório – HSE (*health, safety, environment*) para se trabalhar com os lasers disponíveis no laboratório. Após esse curso, iniciou-se os trabalhos em laboratório.

Paralelamente as atividades de laboratório, preparou-se um seminário para o grupo de pesquisa a respeito do andamento do projeto desenvolvido no doutorado, juntamente com um plano de trabalho o qual pretendia-se desenvolver no período do estágio doutoral na KU Leuven.

A proposta inicial do projeto foi estudar o pesticida SFZ, blendas biodiesel-diesel e blendas óleo-biodiesel aplicando a ISS, mas devido ao longo tempo despendido para montagem e calibração das técnicas, bem como da dificuldade em obter as amostras e o curto tempo de

estágio, foi decidido focar no completo entendimento das técnicas, deixando para o estudo com blendas e pesticida para uma atividade posterior. Dessa forma, estudou-se a técnica com amostras padrões existentes no laboratório, sendo o objetivo geral aprender as técnicas de caracterização.

Detalhes da técnica estudada e os dados experimentais obtidos estão apresentados nos itens seguintes.

3. Metodologia

3.1. Impulsive Stimulated Scattering (ISS) – “Espalhamento Estimulado Impulsivo”

A técnica “*Impulsive Stimulated Scattering*” é uma metodologia fototérmica, que determina as mudanças de temperatura fototermicamente induzidas, observando a mudança no índice de refração da amostra em estudo, de modo que, o seu sinal é proporcional ao coeficiente de absorção óptico da amostra, em que, a dependência de tempo ou frequência, permite extrair a difusividade térmica de amostras líquidas. Além disso, com esta técnica é possível extrair a velocidade do som na amostra, a partir do sinal acústico da amostra. Assim, a obtenção da velocidade do som em amostras líquidas é importante para se estudar as interações intermoleculares, retirando informações relevantes quanto à dependência da concentração, temperatura, pressão das interações ou rearranjos moleculares. Esta técnica tem se mostrado útil na caracterização de sólidos, superfícies de líquidos, filmes finos e estruturas multicamadas (SUN et al., 2008; GLORIEUX et al., 2002). É possível utilizar a técnica ISS no modo de transmissão para a caracterização termoelástica de líquidos, assim como, um esquema de reflexão para a caracterização de materiais opacos e altamente reflexivos (SERMEUS et al., 2014). No caso deste projeto, usou-se o esquema experimental no modo de transmissão para a caracterização de amostras líquidas.

O Espalhamento Estimulado Impulsivo (ISS) tem a finalidade de observar a resposta da densidade dependente do tempo (expansão térmica e onda longitudinal acústica) para um rápido aquecimento, espacialmente periódico nos picos transientes. Assim, em muitos materiais, o sinal difratado mostra oscilações amortecidas dependentes do tempo, devido a um transiente, resposta acústica longitudinal, e mostra também, uma contribuição não-oscilatória devido à expansão térmica no estado estacionário, o que, eventualmente, se deteriora devido à difusão térmica. No caso de líquidos super-frios, em algumas temperaturas, um aumento gradual do nível de sinal para o nível de estado estacionário é observado, revelando a dinâmica estrutural

de relaxação lenta que media a expansão térmica (VERSTRAETEN et al., 2015; GLORIEUX et al., 2002).

O esquema experimental da técnica ISS está representado na Figura A.1. Nas caracterizações, usou-se um laser no modo pulsado, operando em 1064 nm, como feixe de excitação, e um laser operando em 532 nm (modo contínuo), como feixe de prova. Para a obtenção do comprimento de onda em 1064 nm fez-se o uso de um filtro, sendo o feixe direcionado por espelhos (E_1 e E_2), passando por um dispositivo ótico que altera o estado de polarização do feixe, chamado $\lambda/2$, chegando até o espelho dicróico, onde se encontra com o feixe de prova (532 nm). Assim, os dois feixes passam pelo pinhole, por uma lente cilíndrica e pela rede de difração, formando as ordens de difração, em que, no estudo as ordens que nos interessa são -1 e 1. Por sua vez, os feixes (excitação e prova) passam por duas lentes convergentes, chegando na amostra, acondicionada em uma cubeta de quartzo de 1 mm de caminho ótico, com capacidade volumétrica de 350 μL .

Na amostra, o padrão de luz espacialmente periódico, criado pela interferência dos dois feixes, produz uma intensidade de luz transiente (*transient grating*). A absorção da energia (luz) resulta no aquecimento e expansão térmica da amostra. Como resultado da dinâmica impulsiva do efeito fototérmico, ocorre junto a excitação fotoacústica na amostra. Assim, tanto a rede de expansão térmica (*thermal expansion grating*), que decai gradualmente devido a difusão térmica entre as regiões quente e fria da amostra, como a propagação de ondas acústicas, resulta em uma densidade dinâmica que vai junto com uma onda espacialmente periódica sobre a superfície da amostra e com uma mudança no índice de refração foto-elasticamente induzida. A difração do feixe de prova pela rede (*grating*), ou seja, a obtenção do sinal de difração (*transient grating*), revela uma resposta termoelástica na amostra. Com isso, obtém-se um sinal acústico, associado a velocidade do som na amostra, e um sinal térmico, associado a difusividade térmica da amostra.

Assim, o sinal difratado da amostra passa por uma lente cilíndrica, chegando ao divisor de feixes, onde parte deste sinal é direcionado ao detector AC, responsável por capturar o sinal acústico da amostra e a outra parte é direcionada ao detector DC, responsável por capturar o sinal térmico da amostra. Ambos os sinais são capturados pelo osciloscópio e salvos no computador para posterior ajuste. Os ajustes são realizados utilizando o programa MATLAB.

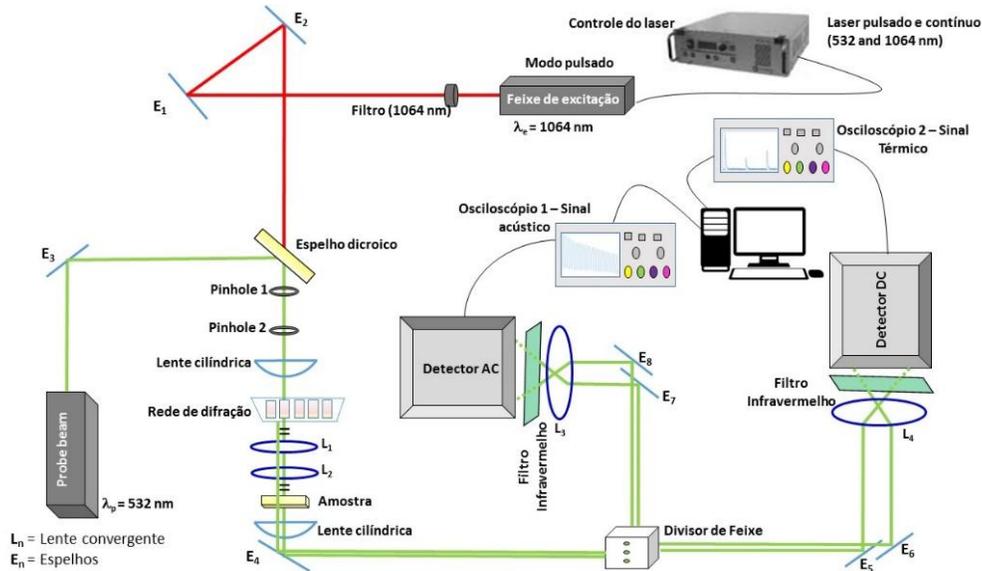


Figura A.1: Configuração experimental da técnica ISS. Nesta configuração, tem-se um laser de excitação que opera tanto em 532 nm como em 1064 nm. Para selecionar somente o comprimento de onda em 1064 nm, usa-se um filtro, que permite apenas a passagem deste comprimento de onda de excitação (1064 nm). Tem-se um outro laser (feixe de prova) operando em 532 nm. Os dois feixes (excitação e prova) passam através do espelho dicróico, lente cilíndrica e rede de difração. Após os feixes passarem pela rede de difração, tem-se as ordens de difração, em que, o que interessa são as ordens +1 e -1 da luz difratada. Assim, os feixes difratados passam através de duas lentes convergentes (L_1 e L_2), pela amostra, uma outra lente cilíndrica, chegando ao espelho E_4 , sendo direcionados ao divisor de feixe. Assim, os feixes são direcionados com o auxílio de espelhos para dois detectores, DC, que captura o sinal térmico da amostra e o detector AC, que captura o sinal acústico da amostra. Na frente desses detectores existem filtros infravermelho que bloqueiam o feixe de excitação antes de ir para o detector, deixando passar somente o feixe de prova. Os detectores medem a diferença entre as intensidades. Os detectores estão ligados a osciloscópios, que irão ler os dados, sendo capturados pelo computador. A interface entre os osciloscópios e computador é um GPIB. No computador existem dois programas (LabVIEW), um para capturar o sinal AC (sinal acústico) e outro para capturar sinal DC (sinal térmico).

Existe uma relação entre o coeficiente de difusividade térmica e o índice de refração, que podem ser acopladas à diferença de intensidade medida. Na amostra, cria-se um gradiente de temperatura, com a ajuda do laser pulsado, gerando um aquecimento na amostra, na ordem de picossegundos, que se propaga ao longo do tempo devido a difusão térmica que ocorre na amostra. Isto pode ser descrito pela equação de difusão seguinte:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{th}} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{Q}{k} \quad (A.1)$$

Em que : Q representa o aquecimento, k o coeficiente de condutividade térmica e α_{th} a constante de difusividade térmica dada por:

$$\alpha_{th} = \frac{k}{\rho_0 c_p} \quad (\text{A.2})$$

Com a densidade inicial ρ_0 e a capacidade de calor específico c_p .

Uma vez que o aquecimento Q é devido a um pulso de laser, pode-se aproximar este aquecimento com a ajuda de uma função delta no tempo. E, como resultado do padrão de interferência, a parte espacial será sinusoidal. Portanto, podemos escrever o aquecimento (Q) da seguinte forma:

$$Q(x, t) = Q_0 \delta(t) \cos(qx) \quad (\text{A.3})$$

Uma vez que o padrão de interferência é semelhante a rede (*grating*) é possível associar q com a distância entre as fendas da rede de difração d , com a ajuda da relação:

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (\text{A.4})$$

Isto é devido ao fato que a distância da rede deveria ser a mesma, assim como, o período da parte espacial do padrão de interferência. Resolver a equação diferencial (A.1) com esta suposição resulta em:

$$T(x, t) = \frac{Q_0 \cos(qx)}{\rho_0 c_p} \exp(-q^2 \alpha_{th} t) \theta(t) \quad (\text{A.5})$$

O gradiente de temperatura provoca uma expansão térmica, que pode ser facilmente ligada com uma equação de onda para a resposta de densidade $u(x, t)$, como segue:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c_L^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{A.6})$$

Em que: γ representa o coeficiente de expansão térmica e c_L corresponde a velocidade longitudinal do som. Sabendo que $T(x, t)$ é dada por (A.5), a equação de onda pode ser resolvida por:

$$u(x, t) = \frac{\gamma Q_0 \sin(qx)}{\rho_0 c_p q \left(1 + \frac{q^2 \alpha_{th}^2}{c_L^2}\right)} \left(e^{-q^2 \alpha_{th} t} + \left[\frac{\alpha_{th} q}{c_L} \sin(q c_L t) - \cos(q c_L t) \right] e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \right) \theta(t) \quad (\text{A.7})$$

Primeiro, a densidade da amostra é uniforme, mas devido ao aquecimento esta uniformidade fica distorcida. $\Delta\rho$ é definido como a diferença entre a densidade uniforme inicial e a densidade em um determinado tempo e espaço. A diferença de densidades $\Delta\rho$, pode então, ser encontrada como a derivada parcial de $u(x, t)$, no que diz respeito a posição.

$$\Delta\rho(x, t) = \frac{\gamma Q_0 \cos(qx)}{\rho_0 c_p \left(1 + \frac{q^2 \alpha_{th}}{c_L^2}\right)} \left(e^{-q^2 \alpha_{th} t} + \left[\frac{\alpha_{th} q}{c_L} \sin(qc_L t) - \cos(qc_L t) \right] e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \right) \theta(t) \quad (\text{A.8})$$

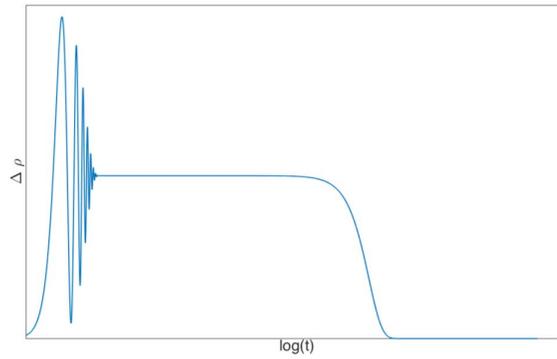


Figura A.2: Diferença de densidade para um ponto fixo x , dada pela Equação (A.8).

A única coisa que resta a fazer é obter uma relação entre a diferença de densidade ($\Delta\rho$) e o desvio do índice de refração (Δn). Isto pode ser obtido com a ajuda da relação de Clausius Mossotti, que resulta (LIU & DAUM, 2008):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N_A}{3 M} \alpha_p \rho \quad (\text{A.9})$$

Com ϵ sendo a constante dielétrica, α_p a polarizabilidade, N_A a constante de Avogadro, M o peso molecular, e ρ a densidade. Usando a relação de Maxwell $\epsilon = n^2$, com n sendo o índice de refração, a relação de Lorentz-Lorenz é encontrada:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_A}{3 M} \alpha_p \rho \quad (\text{A.10})$$

Quando a densidade de massa é $\ll 1$, as interações moleculares podem ser negligenciadas e o índice de refração será, aproximadamente, 1. Assim, é possível linearizar o

lado esquerdo da equação anterior, com a ajuda da expansão de Taylor, em torno de $n = 1$. Com isso, tem-se:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \sim \frac{2}{3}(n-1) \quad (\text{A.11})$$

Com a ajuda desta aproximação, a relação de Lorentz-Lorentz pode ser reescrita da seguinte forma:

$$n = 1 + 2\pi \frac{N_A}{M} \alpha_p \rho \quad (\text{A.12})$$

Com isso, a diferença no índice de refração é proporcional a diferença de densidade:

$$\Delta n = 2\pi \frac{N_A}{M} \alpha_p \Delta \rho \quad (\text{A.13})$$

Com isso, a partir das equações acima descritas, ajustou-se os dados experimentais obtidos em amostras líquidas padrões, entre elas, água deionizada e cloreto de cobre diluído em água deionizada, utilizando para isso o programa MATLAB.

3.2. Stimulated Scattering for a Continuous Laser – “Espalhamento Estimulado para um Laser Contínuo”

A fim de se estudar as blendas biodiesel-diesel e óleo-biodiesel, que apresentam um efeito de difusão de massa, também conhecido como efeito de Soret, que está relacionado com o gradiente de concentração termicamente induzido na amostra pelo feixe laser de excitação (VENTURA et al., 2012; VENTURA et al., 2013), propôs-se de se estudar a técnica ISS em uma configuração experimental modificada, utilizando um laser no modo contínuo, a qual denominou-se “*Stimulated Scattering for a Continuous Laser*”.

O motivo de se usar esta configuração experimental é que o efeito de Soret está presente de alguma forma, cada vez que um gradiente térmico é formado, porém, seu efeito é muitas vezes desprezível, mesmo em líquidos onde o coeficiente de difusão térmica é superior que o coeficiente de difusão de massa, por duas ou três ordens de grandeza. Isto é porque a magnitude do gradiente de concentração é demasiadamente pequeno, ou o tempo necessário para formar o gradiente de concentração é muito longo (GEORGES & PARIS, 1999). Dessa forma, como o

tempo para a formação deste efeito de difusão de massa é longo, é necessário usar um laser no modo contínuo para se ver uma resposta em um tempo mais longo na amostra. A configuração experimental montada no laboratório para este estudo está representada na Figura A.3.

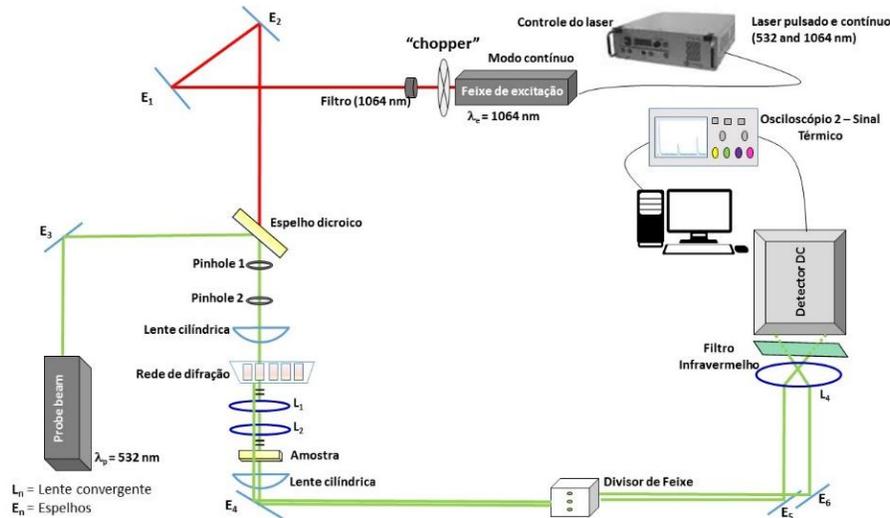


Figura A.3: Esquema experimental da técnica de Espalhamento Estimulado para um Laser Contínuo.

A configuração experimental é similar ao da técnica ISS, como visto anteriormente. A diferença é que, neste caso, utiliza-se um “chopper” para modular o sinal do laser de excitação, e o laser operando em 1064 nm é colocado no modo contínuo (*CW mode*). Como resposta, tem-se somente o sinal térmico na amostra (detector DC), em que, com este sinal é possível calcular as difusividades térmica e de massa presentes na amostra.

Com isso, foi necessário desenvolver um modelo teórico para considerar este efeito de difusão de massa (efeito de Soret) nas blendas biodiesel-diesel e óleo-biodiesel, utilizando esta configuração experimental.

Neste caso, um laser de onda contínua é utilizado para criar o gradiente de temperatura, de modo que o efeito de Soret pode ser observado. A diferença de densidade ($\Delta\rho$) para esta configuração, pode ser encontrada usando cálculos anteriores. Desde que:

$$Q_{contínuo} = \int Q_{pulso} dt \quad (\text{A.14})$$

Observe que a ordem dos cálculos (integral, equação diferencial...) não importa, assim, é facilmente visto que:

$$\Delta\rho_{contínuo} = \int \Delta\rho_{pulso} dt \quad (A.15)$$

Uma representação gráfica é dada abaixo na Figura A.4:

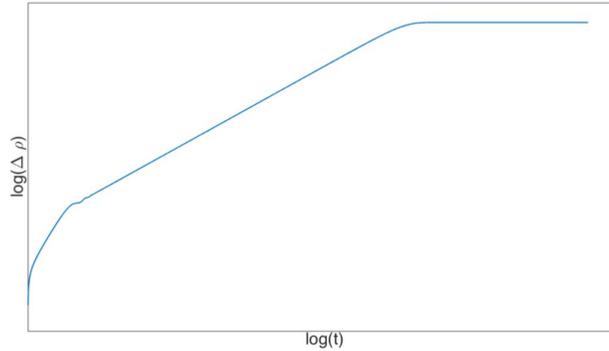


Figura A.4: Diferença de densidade para um ponto fixo x (laser de onda contínua).

Quando um gradiente de temperatura é aplicado nesta amostra, diferentes tipos de moléculas sentem diferentes forças em direção as zonas frias da amostra. A diferença entre essas forças, cria diferenças de concentração, isto é chamado de efeito de Soret. É necessário um tempo para se ter este efeito, para isso, a utilização de um laser no modo contínuo. Com a inclusão do efeito Soret, a concentração $C(x, t)$ deve obedecer à seguinte equação de difusão:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial C}{\partial t} + S_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad (A.16)$$

Com α_m sendo a difusividade de massa e S_T o coeficiente de Soret, dado por:

$$S_T = \frac{\alpha_{th}}{\alpha_m} \quad (A.17)$$

Como se vê no espalhamento estimulado, é possível pesquisar primeiro a solução no caso de um laser pulsado. E então, integrar o resultado final em relação ao tempo para descobrir a solução, para o caso de um laser de onda contínua. A evolução da temperatura para um laser pulsado foi encontrada em (A.5), sendo possível escrever isto como:

$$T(x, t) = T_0(t) \exp(iqx) \quad (A.18)$$

Por meio de que:

$$T_0(t) = \frac{Q_0}{\rho_0 c_p} \exp(-q^2 \alpha_{th} t) \quad (\text{A.19})$$

A solução da equação diferencial (A.16) é mais facilmente encontrada pela Transformada de Fourier no domínio da frequência, e, eventualmente, a transformação de volta à solução de $C(\omega)$ para o domínio do tempo. Quando faz-se a Transformada de Fourier em T_0 , verifica-se que:

$$T_0(\omega) = \frac{-Q}{k\left(\frac{i\omega}{\alpha_{th}} + q^2\right)} \quad (\text{A.20})$$

A partir de $T(x, t)$ é visto que $C_\delta(x, t)$ deve ser da seguinte forma: $C_\delta(x, t) = C_0 \exp(i\omega t + iqx)$. Transformando isso e resolvendo a equação diferencial, temos a seguinte solução:

$$C_\delta(\omega) = \frac{-iqS_T T_0(\omega)}{\frac{i\omega}{\alpha_m} + q^2} \quad (\text{A.21})$$

Substituindo $T_0(\omega)$ nesta equação, tem-se:

$$C_\delta(\omega) = \frac{iqS_T Q}{k\left(\frac{i\omega}{\alpha_{th}} + q^2\right)\left(\frac{i\omega}{\alpha_m} + q^2\right)} = C_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{i\omega}{\omega_m}}\right) \left(\frac{1}{1 + \frac{i\omega}{\omega_{th}}}\right) \quad (\text{A.22})$$

Em que todas as constantes são escritas como C_0 e introduzindo:

$$\omega_m \equiv q^2 \alpha_m \text{ e } \omega_{th} \equiv q^2 \alpha_{th} \quad (\text{A.23})$$

Transformando $C_\delta(\omega)$ de volta no domínio do tempo, tem-se:

$$C_\delta(t) = C_0 \omega_m \omega_{th} \left(e^{-\frac{t}{\tau_m}} \theta(t) * e^{-\frac{t}{\tau_{th}}} \theta(t) \right) \quad (\text{A.24})$$

Onde $\tau_m = 1/\omega_m$, $\tau_{th} = 1/\omega_{th}$ e * significa o produto de convolução. Resolvendo o produto da convolução:

$$C_\delta(t) = C_0 \omega_m \omega_{th} e^{\frac{-t}{\tau_{th}}} \left(\frac{\tau_{th} \tau_m}{\tau_m - \tau_{th}} \right) \left[\exp \left[t \left(\frac{\tau_m - \tau_{th}}{\tau_m \tau_{th}} \right) \right] + 1 \right] \theta(t) \quad (\text{A.25})$$

Após a integração verifica-se que:

$$C(t) = -C_0 \omega_m \omega_{th} \left(\tau_m e^{\frac{-t}{\tau_m}} + \tau_{th} e^{\frac{-t}{\tau_{th}}} - (\tau_m + \tau_{th}) \right) \quad (\text{A.26})$$

A forma geral desta equação pode ser vista na Figura A.5.

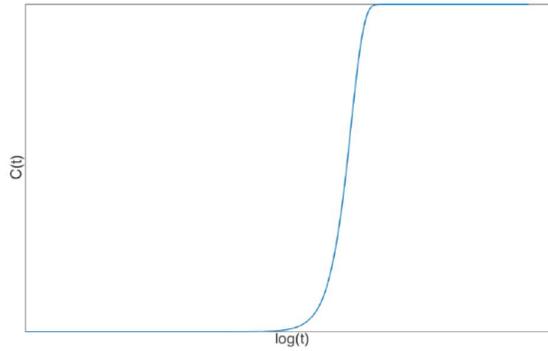


Figura A.5: Diferença de concentração devido ao efeito de Soret.

A concentração também pode estar ligada à intensidade do feixe de entrada, uma vez que é linearmente proporcional ao índice de refração (TAN & HUANG, 2015). Assim, é possível verificar que o efeito de Soret (difusão de massa) ocorre em um tempo mais longo, quando comparado ao efeito de difusão térmica.

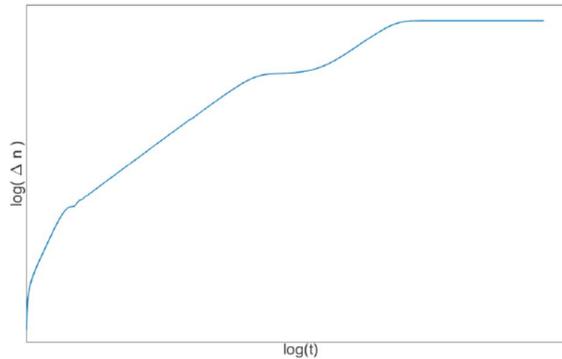


Figura A.6: Diferença no índice de refração devido ao espalhamento estimulado e ao efeito de Soret.

4. Resultados e discussão

Primeiramente, estudou-se a técnica ISS, utilizando como feixe de excitação, um laser no modo pulsado (*picosecond laser*), operando em 1057 nm (High Q laser, 8 ps pulsos, taxa de repetição de 1kHz, 1mJ/pulso) e como feixe de prova, um laser em 532 nm (Coherence compass laser de 50 mW). A princípio, utilizou-se como amostra padrão a água deionizada.

Neste experimento foram utilizados dois tipos de detectores, um detector AC para medir as altas frequências e um detector DC para analisar as baixas frequências. O dado medido para a água deionizada utilizando o detector DC pode ser observado na Figura A.7.

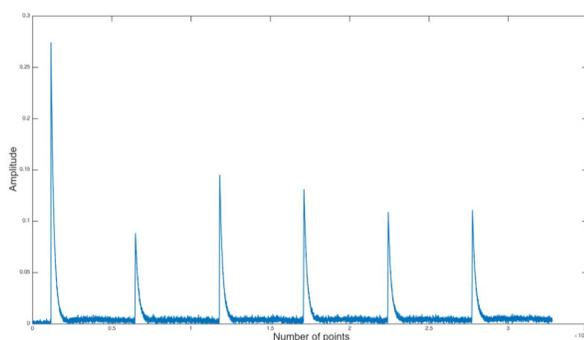


Figura A.7: Dado encontrado para a água deionizada.

Apenas olhando para o primeiro pico no dado e fixando o eixo do tempo, faz com que seja possível ajustar a parte (cauda) exponencial. Esta parte exponencial deve ser proporcional a $\exp(-q^2 \alpha_{th} t)$, como pode ser visto da Equação (A.8). Depois de obter o logaritmo dos dados, faz-se um ajuste linear, como pode ser observado na Figura A.8.

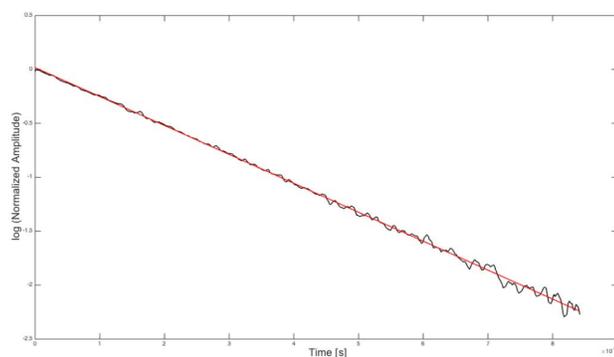


Figura A.8: Logaritmo dos dados e o ajuste linear.

O teste do “qui-quadrado” é então utilizado para determinar a qualidade e o valor do ajuste. Subsequentemente, o erro no valor do ajuste é então encontrado por determinação dos pontos de χ^2 . Isso resulta em um valor para a inclinação de $s = (-2,68 \pm 0,05) \times 10^4 / s$. Agora, é possível encontrar um valor para a difusividade térmica, pois, a inclinação é igual a $-\alpha_{th} q^2$. Assim, sabendo que $q^2 = (1,75 \pm 0,05) \times 10^{11}$, encontra-se que o valor da difusividade térmica é de $\alpha_{th} = (1,52 \pm 0,05) \times 10^{-7} \text{ m}^2/s$. De acordo com a literatura, o valor da difusividade térmica para água é dado por: $\alpha_{th} = 1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2/s$ (SALAZAR, 2003; BENITEZ et al., 2009). Com isso, o valor encontrado para a água deionizada no experimento divergiu apenas 5% com o encontrado na literatura.

A partir do detector AC, frequências mais altas podem ser detectadas, e a parte sinusoidal da Equação (A.8) pode ser medida, calculando a velocidade do som na amostra. Os dados obtidos estão representados na Figura A.9.

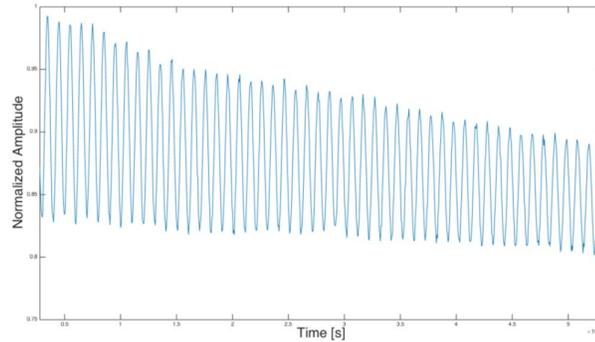


Figura A.9: Dado encontrado pelo detector AC para a água deionizada no experimento ISS, com 2×10^9 pontos por segundo. De $t = 0$ a $t = 1 \times 10^{-3}$.

Apenas a parte acústica é de importância, portanto, apenas uma parte suficientemente grande da onda senoidal, antes que fique muito amortecida, é levada para ser analisada. A frequência deste comportamento da onda é qc_L , como visto na Equação (A.8). A frequência dos dados é encontrada fazendo a Transformada de Fourier do sinal, como representado na Figura A.10.

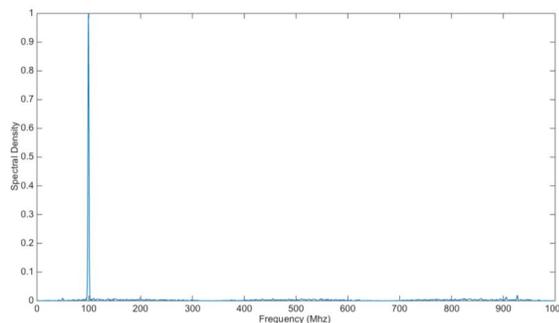


Figura A.10: Transformada de Fourier da Figura A.9.

A partir do pico na frequência de $f = (99 \pm 2) \text{ Hz}$, pode-se encontrar a velocidade longitudinal do som, como sendo: $c_L = (1,48 \pm 0,04) \times 10^3 \text{ m/s}$. De acordo com a literatura, o valor da velocidade do som para a água destilada é de $1,468 \times 10^3 \text{ m/s}$ (BENEDETTO et al., 2005). Com isso, observa-se que o resultado obtido experimentalmente está de acordo com a literatura.

Durante os experimentos, ocorreram alguns problemas de ordem técnica com o laser de picosegundos (High Q laser), impedindo o seu funcionamento. Dessa forma, o laser de excitação foi substituído por um laser da Coherent Q-Switched Laser, operando em 1064 nm (modelo: VECTOR 532-250-05). O feixe de prova continuou sendo o Coherence compass laser de 50 mW, operando em 532 nm. Vale ressaltar que, o esquema experimental descrito nas Figuras A.1 e A.3 é com relação a este laser de excitação (1064 nm) e o laser de prova em 532 nm.

Dando continuidade aos experimentos, fez-se também um estudo na amostra de cloreto de cobre (II) di-hidrato diluído em água deionizada, no intuito de melhor compreender os dados experimentais iniciais e encontrar uma frequência ideal (taxa de repetição) a ser utilizada para o novo laser de excitação em 1064 nm.

Com isso, os sinais acústicos (velocidade do som na amostra) e térmicos (difusividade térmica) foram obtidos para esta amostra, variando a taxa de repetição do laser de excitação em 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 e 13 KHz. A Figura A.11 ilustra o resultado experimental do sinal térmico da amostra, para a taxa de repetição do laser de excitação em 1 KHz.

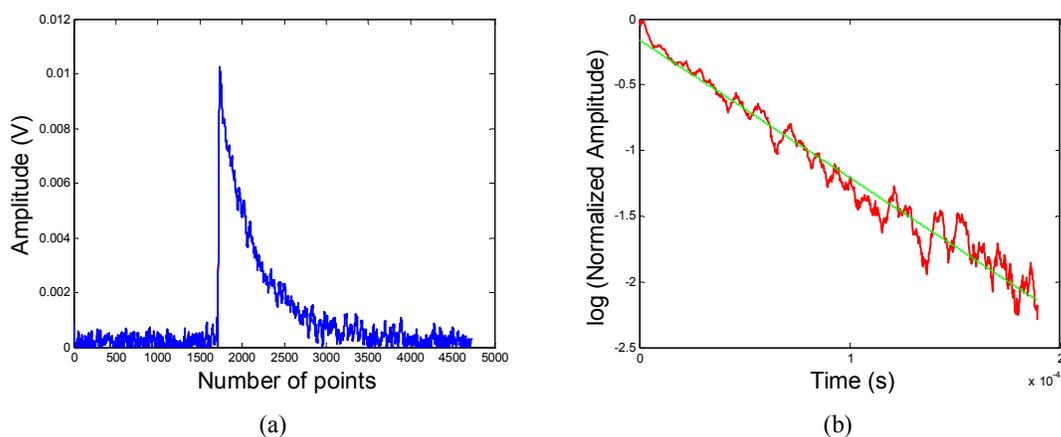


Figura A.11: (a) Resultado experimental do sinal térmico (difusividade térmica) da amostra de cloreto de cobre (II) di-hidrato diluído em água deionizada, na taxa de repetição do laser de excitação em 1KHz e (b) Ajuste da curva experimental para a obtenção da difusividade térmica da amostra.

A Figura A.12 ilustra o resultado experimental referente ao sinal acústico da amostra.

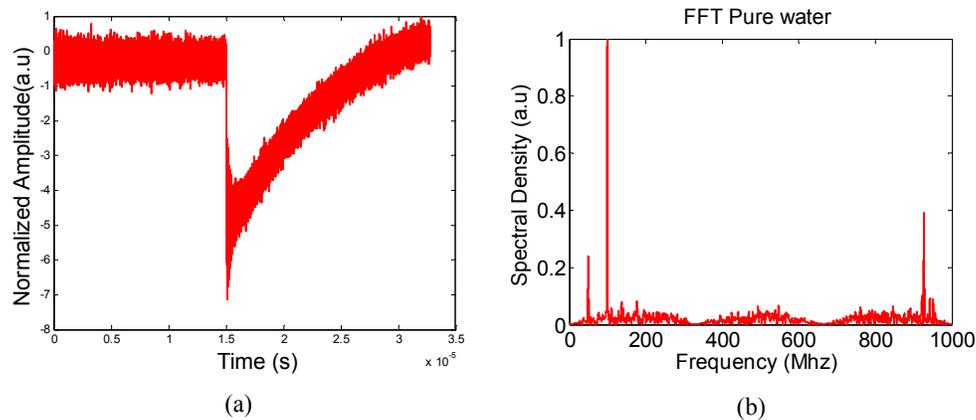


Figura A.12: (a) Resultado experimental do sinal acústico (velocidade do som) da amostra de cloreto de cobre (II) di-hidrato diluído em água deionizada, na taxa de repetição do laser de excitação em 1KHz e (b) Espectro acústico após a Transformada de Fourier e obtenção da velocidade longitudinal do som para a amostra.

Ambos os ajustes experimentais foram realizados utilizando o programa MATLAB. A Tabela A.1 mostra os resultados experimentais referentes a velocidade longitudinal do som e a difusividade térmica da amostra, obtidos para cada taxa de repetição do laser de excitação.

Tabela A.1: Resultados experimentais para cada taxa de repetição do laser de excitação.

Taxa de repetição (KHz)	Velocidade do som na amostra $\pm 0,04 \times 10^3$ (m/s)	Difusividade Térmica $\pm 0,05 \times 10^{-7}$ (m ² /s)
1	1,15	2,74
2	1,14	3,03
3	1,13	3,06
4	1,12	3,99
6	2,22	4,90
8	1,10	5,45
10	1,11	2,86
13	1,08	8,94

Pode-se observar que o resultado mais próximo do esperado é quando usou-se a taxa de repetição do laser em 1kHz. Neste caso a velocidade longitudinal do som na amostra foi de aproximadamente $(1,15 \pm 0,04) \times 10^3$ m/s, mostrando uma diferença de em torno de 22% com relação a literatura ($1,468 \times 10^3$ m/s) (BENEDETTO et al., 2005). Para a difusividade térmica, o resultado obtido com o ajuste foi de $(2,74 \pm 0,05) \times 10^{-7}$ m²/s, mostrando uma diferença de em torno de 47% com relação a literatura (para a água $1,44 \times 10^{-7}$ m²/s) (SALAZAR, 2003; BENITEZ et al., 2009). Neste caso, pode-se considerar os valores teóricos da velocidade do som à temperatura ambiente em água e a difusividade térmica da água para comparar os

resultados obtidos para esta amostra (cloreto de cobre (II) di-hidrato diluído em água deionizada).

Na segunda parte dos experimentos, montou-se a técnica de Espalhamento Estimulado para um Laser Contínuo (*Stimulated Scattering for a Continuous Laser*) desenvolvendo o modelo teórico, considerando o laser de excitação no modo contínuo, com o sinal modulado por um “chopper”. Esta técnica ainda continua em desenvolvimento no laboratório.

5. Observações finais

Foi apresentado um seminário ao grupo de pesquisa referente a pesquisa de doutorado desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais (PGRN) da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS).

Durante esse período de doutorado sanduíche, atuei como tutora, auxiliando dois alunos do curso de bacharelado em Física, que fizeram um estágio no laboratório o qual estava desenvolvendo minhas atividades.

Além disso, produziu-se redes de difração, em parceria com o Departamento de Engenharia Elétrica da KU Leuven, as quais foram trazidas duas para o nosso grupo de pesquisa, para que as técnicas estudadas na KU Leuven (Departamento de Física e Astronomia) seja montada no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da UEMS, podendo caracterizar as amostras de pesticidas diluídos em solventes, blendas biodiesel-diesel e óleo-biodiesel, disponíveis em nosso laboratório de pesquisa.

Foi elaborado um guia para a produção das redes de difração, para ficar disponível no laboratório de “*Soft Matter and Biophysics*” da KU Leuven, para auxiliar posteriores produções dessas redes de difração. O mesmo está disponibilizado neste anexo (versão em inglês).

6. Considerações finais

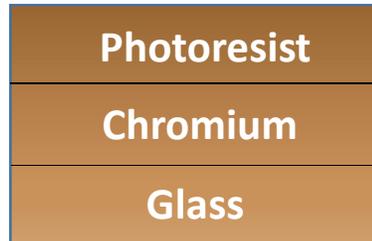
O aprendizado dessas técnicas fototérmicas foram de extrema relevância, uma vez que ela pode ser usada para explorar parâmetros acústicos e térmicos de diferentes tipos de soluções, entre elas, as blendas biodiesel-diesel, óleo-biodiesel e pesticidas em solventes, obtendo resposta com relação a difusividade térmica do material, associando com a viscosidade dos mesmos. Além disso, a obtenção da velocidade do som em amostras líquidas é importante para se estudar as interações intermoleculares, retirando informações relevantes quanto à dependência da concentração, temperatura, pressão das interações ou rearranjos moleculares.

Apesar do fato de não ter conseguido se trabalhar com as amostras propostas no projeto inicial, as técnicas foram estudadas e padronizadas com amostras conhecidas. Além disso, aprendeu-se a produzir redes de difração, que foram trazidas para o nosso grupo de pesquisa no Brasil (GEOF), podendo proporcionar a montagem do experimento e seu estudo em diferentes tipos de amostras, entre elas, as blendas biodiesel-diesel, óleo-biodiesel e pesticidas em solventes.

Além disso, a vivência em outro laboratório de pesquisa foi de grande importância no quesito de formação pessoal, o fato de estar aprendendo uma nova técnica de caracterização, dentre as técnicas fototérmicas já existentes.

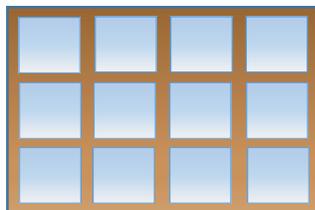
Guide Production of Diffraction Grating from Nanofilm Chromium Blanks

1°) UV illumination of the Nanofilm Chromium Blanks mask.

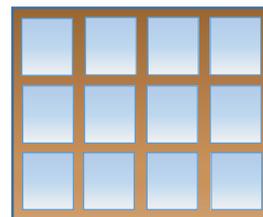


2°) Putting the mask in a solution Microposit 351 Developer (3:1 – 3L of water + 1L of solution) by around 1 min for remove the Photoresist.

3°) Washing with deionized (DI) water and to dry with “dry air”.



4°) Checking the patterns with a microscope (in this case: Jenatech (brand)) for to see the distance of the grating.



5°) Putting the mask in a solution: 22 wt% Ceric ammonium nitrate (CAN) + 8 wt% Acetic acid in immersion for about 1 min.

6°) Washing the mask in DI water for about 1 minute and to dry (“dry air”).

7°) Washing the mask with acetone and isopropanol for to remove the Photoresist.

8°) Washing with DI water and to dry.

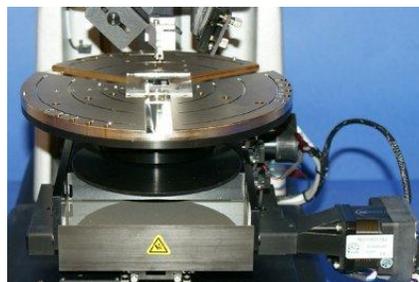
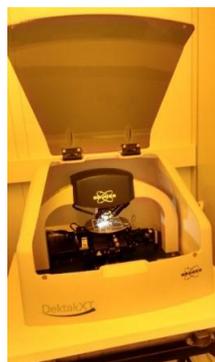
9°) Checking again the patterns with a microscope Jenatech for to see the distance of the grating.

10°) Putting the patterns (mask) in a equipment called MJB55, that corresponds to Mask Aligner Systems. So, first put the mask without the standards below and the original (with the interference patterns) on top by placing a disc to press, turns on the equipment, focusing UV light. This equipment is to make "copies" of the original. The waiting time is 40 s (around this).



11°) Putting the another mask (copy) with the patterns in the a solution Microposit 351 Developer (3:1 – 3L of water +1L of solution) by around 1 min for remove the Photoresist, after, wash with DI water and dry (“air dry”). Repeat the steps with another masks until the step 9.

12°) Checking the patterns (depth) using the PROFILOMETER.



13°) After: Putting the pattern in a solution HF 48% (20 mL) + DI water (200 mL) for about 20 seconds – this solution is to etch the glass for to obtain the desired etching depth.

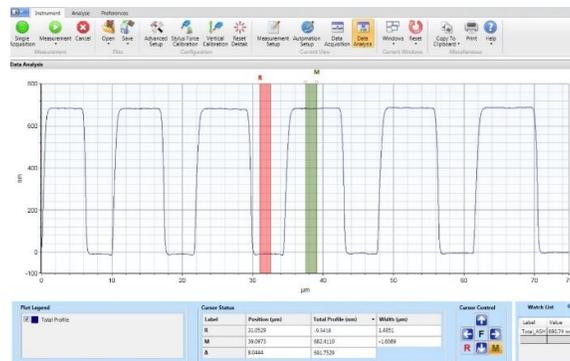
14°) Washing with DI water and to dry.

15°) Checking again the depth of the patterns using PROFILOMETER – This step is to inspect the quality of the mask and measure the critical dimension on the mask to determine if the exposure and process are giving for you the results that you are expecting.

Diffraction Grating from Silica Glass

OBSERVATION: We already had the pattern of the original diffraction grating (made of Nanofilm Chromium Blanks).

1°) We saw the depth of the commercial diffraction grating using the PROFILOMETER. The depth was 691.7 nm.



2°) Washing the glass plate with Acetone and to dry.



3°) Depositing the film of Photoresist (S1818) on the glass plate. For this is necessary:

- Heating the glass to 183 °C for about 2-3 minutes;

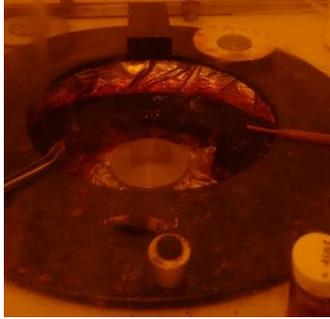


- Putting the glass in the support for deposit the Photoresist (S1818), putting 3 mL of the Silazane on the glass and turning the glass plate to coat in around 3.17×10^3 rpm;



- After, put the Photoresist (about 3 mL) and turn again the glass in the support.





- Heating the glass with Photoresist to 110 °C for about 2-3 minutes.



- Putting the glass with Photoresist to cool down.



4°) Putting the glass plates in the equipment MJB55, that corresponds to Mask Aligner Systems. So, first put the mask without the standards below and the original (with the interference patterns) on top by placing a disc to press, turns on the equipment, focusing UV light. This equipment is to make "copies" of the original. The waiting time is 15-20s (around this).





5°) Putting the glass in a solution Microposit 351 Developer (3:1 – 3L of water + 1L of solution) by around 1 min for remove the Photoresist.



6°) Washing with deionized (DI) water and to dry with “dry air”.



7°) Checking the patterns with a microscope (in this case: Jenatech (brand)) for to see the distance of the grating.

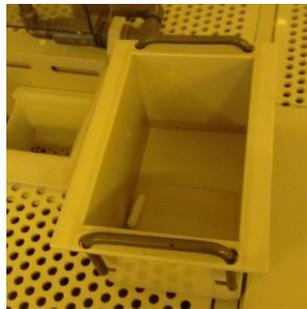


8°) Repeating the steps 4, 5, 6 and 7 with the another glass samples (more 3).

9°) Putting the glass with the patterns in a solution HF 48% (20 mL) + DI water (200 mL) – this solution is to etch the glass for to obtain the desired etching depth.

The time of immersion in HF solution of each glass sample was:

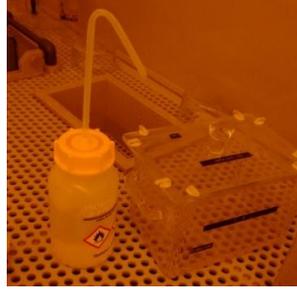
- Sample 1: 2 min.
- Sample 2: 1 min.
- Sample 3: 4 min.
- Sample 4: 8 min.



10°) Washing with DI water and to dry with “dry air”.

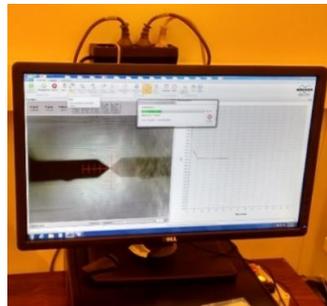
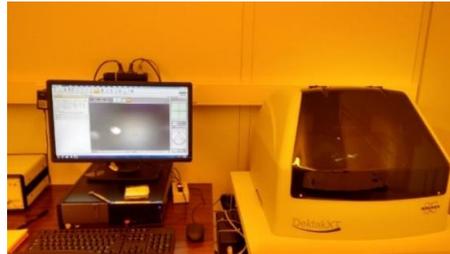
11°) Putting again the glass with patterns in the solution Microposit 351 Developer (3:1 – 3L of water + 1L of solution) for about 1 min. for to remove the impurities of Photoresist that can stay in the glass.

12°) Washing the samples with isopropanol.



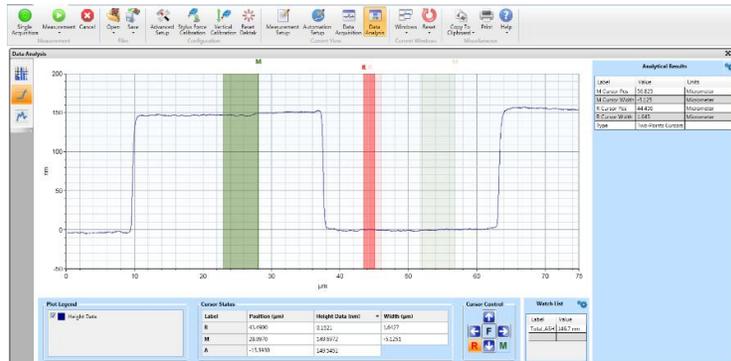
13º) Washing with DI water and to dry with “dry air”.

14º) Checking again the depth of the patterns using PROFILOMETER – This step is to inspect the quality of the mask and measure the critical dimension on the mask to determine if the exposure and process are giving for you the results that you are expecting.



Results of Depth – PROFILOMETER

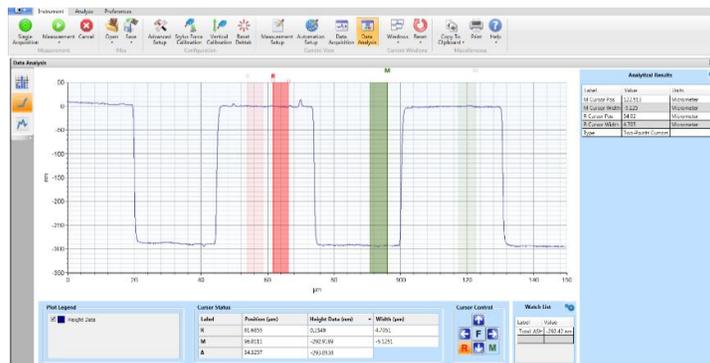
- **Sample 1**



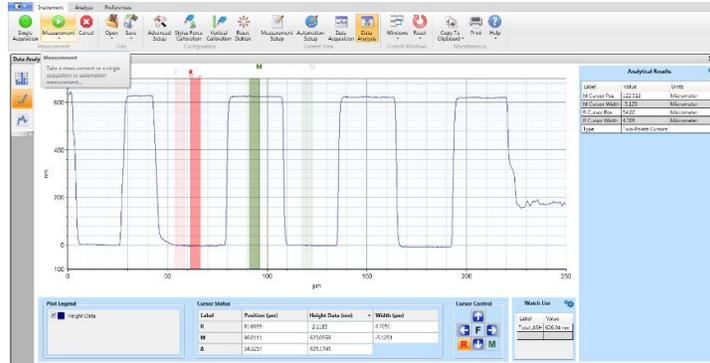
- **Sample 2**



- **Sample 3**



- **Sample 4**



Abstract of the Depth

Sample	Depth (nm)
1	149,5
2	96,1
3	293,0
4	625,2

CAPÍTULO 7

Referências bibliográficas

AENUGU, H.P.R.; KUMAR, D.S.; PARTHIBAN, S.N.; GHOSH, S.S.; BANJI, D. **Near Infra red spectroscopy- an overview**. Int. J. Chem.Tech. Res., v. 3, p. 825-836, 2011.

ALISKE, M.A. **Medidas de Espectroscopia no Infravermelho Médio para a Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel**. 2010. 100p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

ALISKE, M.A.; ZAGONEL, G.F.; COSTA, B.J.; VEIGA, W.; SAUL, C.K. **Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture**, Fuel, v.86, p. 1461–1464, 2007.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 30, de 23.06.2016 - DOU 24.06.2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>>. Acesso em: 13 jan., 2017.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade>>. Acesso em: 13 jan., 2017.

BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. **Mode Mismatched Thermal Lens Determination of temperature coefficient of Optical Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths**. Journal of Applied Physics, v. 75, p. 3732-3737, 1994.

BAPTISTA, M.; TRAN, C.D. **Near-Infrared Thermal Lens Spectrometer Based on an Erbium-doped Fiber Amplifier and an Acousto-optic Tunable Filter, and its Application in the Determination of Nucleotides**. Appl. Opt., v.36, p. 7059–7065, 1997.

BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007. 189p.

BENEDETTO, G.; GAVIOSO, R. M.; GIULIANO ALBO, P. A.; LAGO, S.; MADONNA RIPA, D.; SPAGNOLO, R. **Speed of Sound in Pure Water at Temperatures between 274 and 394 K and at Pressures up to 90 MPa**. International Journal of Thermophysics, v.2, p. 1667-1680, 2005.

- BENITEZ, M.; MARCANO, A.; MELIKECHI, N. **Thermal diffusivity measurement using the modermismatched photothermal lens method.** *Optical Engineering*, v.48, p. 043604, 2009.
- BIALKOWSKI, S. E. **Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis.** New York: John Wiley & Sons, 1996.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. **NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool.** *Trends in analytical chemistry*. v. 21, 2002.
- BOSQUE, R.; SALES, J. **Polarizabilities of Solvents from the Chemical Composition.** *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, v. 42, p. 1154-1163, 2002.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of Near-Infrared Analysis.** 3^a ed., CRC Press, 2008.
- CABRERA, H.; MARCANO, A.; CASTELLANOS, Y. **Absorption coefficient of nearly transparent liquids measured using thermal lens spectrometry.** *Condensed Matter Physics*, v.9, p. 385-389, 2006.
- CAIRES, A.R.L.; SCHERER, M.D.; SOUZA, J.E.; OLIVEIRA, S.L.; M'PEKO, J-C. **The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/biodiesel blends.** *Renewable Energy*, v. 63, p. 388-391, 2014.
- CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A., MUJICA, V. **Studies of surfactant/water systems near the critical micellar concentration using thermal lens spectroscopy.** *Microchimica Acta*, v.130, p. 105-110, 1998.
- CASTRO, M.P.P.; ANDRADE, A.A.; FRANCO, R.W.A.; MIRANDA, P.C.M.L.; STHEL, M.; VARGAS, H., CONSTANTINO, R.; BAESSO, M.L. **Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques.** *Chemical Physics Letters*, v. 411, p. 18–22, 2005.
- CIURCZAK, E. **Near-infrared Spectroscopy.** *Modern Instrumental Analysis*. v. 47, p.157-170, 2006.
- CRUZ, R. A.; MARCANO, A; JACINTO, C.; CATUNDA, T. **Ultrasensitive thermal lens spectroscopy of water.** *Optics Letters*, v. 34, 2009.
- CRUZ, R.A.; FILADELPHO, M.C.; CASTRO, M.P.P.; ANDRADE, A.A.; SOUZA, C.M.M. CATUNDA, T. **Very low optical absorptions and analyte concentrations in water measured by Optimized Thermal Lens Spectrometry.** *Talanta*, v. 85, p. 850– 858, 2011.
- EPA (Environmental Protection Agency). **Chemical Summary for Methylene Chloride (Dichloromethane).** EPA 749-F-94-018a. Office of Pollution Prevention and Toxics. U.S., Washington, DC, 1994.

ESBENSEN, K. H. Multivariate data analysis – in practice: an introduction to multivariate analysis and experimental design. 5^a ed. Aalborg University, Esbjerg: CAMO, 2002.

FERNANDES, D.D.S.; GOMES, A.A.; COSTA, G.B.; SILVA, G.W.B.; VÉRAS, G. **Determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection.** Talanta, v. 87, p. 30-34, 2011.

FIGUEIREDO, M.S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas.** 2009. 106p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS.

FRANKO, M.; TRAN, CHIEU D. **Thermal Lens Spectroscopy.** Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.). New York: John Wiley & Sons, 2010.

GEORGES, J. **Matrix effects in thermal lens spectrometry: Influence of salts, surfactants, polymers and solvent mixtures.** Spectrochimica Acta A, v. 69, p. 1063-1072, 2008.

GEORGES, J.; PARIS, T. **Influence of the Soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions.** Analytica Chimica Acta, v. 386, p. 287-296, 1999.

GLORIEUX, C.; NELSON, K.A.; HINZE, G.; FAYER, M.D. **Thermal, structural, and orientational relaxation of supercooled salol studied by polarization-dependent impulsive stimulated scattering.** Journal of Chemical Physics, v. 116, p. 3384 – 3395, 2002.

GONZÁLEZ, E.J.; ALONSO, L.; DOMÍNGUEZ, A. **Physical properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium chloride with methanol, ethanol, and 1-propanol at $T = (298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and at $P = 0.1 \text{ MPa}$.** Journal of Chemical Engineering Data, v.51, p. 1446-1452, 2006.

GORDON, J.P.; LEITE, R.C.C.; MOORE, R.S.; PORTO, S.P.S.; WHINNERY, J.R. Bull. Am. Phys. Soc., v.9, p. 501, 1964.

GOWEN, A.A.; TSUCHISAKA, Y.; O'DONNELL, C.; TSENKOVA, R. **Investigation of the potential of near infrared spectroscopy for the detection and quantification of pesticides in aqueous solution.** American Journal of Analytical Chemistry, v. 2, p. 53-56, 2011.

GROH, W. **Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers.** Makromol. Chem., v.189, p. 2861 -2874, 1988.

GUPTE, S.S.; MARCANO, A.; PRADHAN, R.D.; DESAI, C.F.; MELIKECHI, N. **Pump probe thermal lens near-infrared spectroscopy and Z-scan study of zinc .tris. thiourea sulfate.** Journal of Applied Physics, v. 89, p. 4939-4943, 2001.

- GUZSVÁNY, V.; MADZGALJ, A.; TREBSE, P.; GAÁL, F.; FRANKO, M. **Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection.** Environ Chem. Lett., v.5, p. 203–208, 2007.
- HAMELINCK, C.N.; FAAIJ, A.P.C. **Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass.** Journal of Power Sources, v.111, p.1–22, 2002.
- HART, J.R.; NORRIS, K.H.; GOLUMBIC, C. **Determination of the Moisture Content of Seeds by Near-Infrared Spectrophotometry of Their Methanol Extracts.** Cereal Chemistry, v. 39, p. 94-99, 1962.
- HERCULANO, L.S.; ASTRATH, N.G.C.; MALACARNE, L.C.; ROHLING, J.H.; TANIMOTO, S.T.; BAESSO, M.L. **Laser-induced chemical reaction characterization in photosensitive aqueous solutions.** Journal of Physical Chemistry B, v.115, p. 9417-9420, 2011.
- HU, C., WHINNERY, J.R. **New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with other methods.** Appl. Opt., v.12, p.72, 1973.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety). **Chloroform.** Concise International Chemical Assessment Document 58. 2004, Geneva.
- KEDENBURG, S.; VIEWEG, M.; GISSIBL, T.; GIESSEN, H. **Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region.** Optical Materials Express, v.2, p. 1588- 1611, 2012.
- KNOTHE, G. **Analyzing biodiesel: standards and other methods.** J. Am. Oil Chem. Soc., v.83, 823–833, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** 1ª ed. Illinois: AOCS Press, 2005.
- KOLLIPOST, F.; PAPENDORF, K.; LEE, YU-F.; LEE, YUAN-P.; SUHM, M.A. **Alcohol dimers - how much diagonal OH anharmonicity?** Phys. Chem., v. 16, p. 15948-15956, 2014.
- KUMAR, P.; KHAN, A.; GOSWAMI, D. **Importance of molecular heat convection in time resolved thermal lens study of highly absorbing samples.** Chemical Physics, v.441, p. 5-10, 2014.
- LEITE, R.C.C.; MOORE, R.S.; WHINNERY, J.R. **Low absorption measurements by means of thermal lens effect using He-Ne laser.** Appl.Phys.Lett., v. 5, p. 141, 1964.
- LEWANDOWSKI, M.; MILCHERT, E. **Modern technology of dry distillation of wood.** Chemik, v. 65, p. 1301-1306, 2011.
- LIMA, A.C.A.; MELO, A.M.S.; PIRES, E.V.; FERREIRA, R.C.S.; SANT'ANA, A.E.G., GOULART, M.O.F.; ABREU, F.C. **Electroanalytical studies of sulfentrazone in protic**

medium, its degradation by the electro-Fenton process, and toxicity assessment using ss-DNA. Chemosphere, v.81, p. 884–889, 2010.

LIMA, S. M.; ANDRADE, A. A.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A. C.; CATUNDA, T. **Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: Application to Nd³⁺-doped fluoride glass.** Applied Physics Letters, v. 78, p. 3220-3222, 2001.

LIMA, S. M.; CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T. **Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f -states in chalcogenide glasses.** Applied Physics Letters, v. 81, p. 589-591, 2002.

LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A. C.; BAESSO, M. L.; BENTO A. C.; MIRANDA, L. C. M. **Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry.** Physical Review B, v. 60, p. 15173-15178, 1999.

LIMA, S.M.; FIGUEIREDO, M.S.; ANDRADE, L.H.C.; CAÍRES, A.R.L.; OLIVEIRA, S.L.; ARISTONE, F. **Effects of residue and antioxidant on thermo-optical properties of biodiesel.** Applied Optics, v. 48, p. 5728-5732, 2009.

LIMA, S.M.; SAMPAIO, J.A.; CATUNDA, T.; BENTO, A.C.; MIRANDA, L.C.M.; BAESSO, M.L. **Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurements in optical glasses: a review.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 273, p. 215-227, 2000.

LIRA, L.F.B.; VASCONCELOS, F.V.C.; PEREIRA, C.F.; PAIM, A.P.S., STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M.F. **Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration.** Fuel, v. 89, p. 405–409, 2010.

LIU, Y.; DAUM, P.H. **Relationship of refractive index to mass density and self-consistency of mixing rules for multicomponent mixtures like ambient aerosols.** Aerosol Science, v.39, p.974 – 986, 2008.

MALACARNE, L.C.; ASTRATH, N.G.C.; MEDINA, A.N.; HERCULANO, L.S.; BAESSO, M.L.; PEDREIRA, P.R.B.; SHEN, J.; WEN, Q.; MICHAELIAN, K.H.; FAIRBRIDGE, C. **Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating.** Optics Express, v. 19, p. 4048- 4058, 2011.

McCLURE, W. F. **204 Years of near infrared technology: 1800-2003.** J. Near Infrared Spectrosc., v.11, 2003.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248–268, 2006.

MORASSUTI, C.Y. **Espectroscopia óptica aplicada na caracterização e detecção de traços de lubrificante em compressores de gás**. 2016. 107p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Dourados-MS.

MOROS, J.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. **Near infrared determination of Diuron in pesticide formulations**. Analytica Chimica Acta, v. 543, p.124–129, 2005.

OLIVEIRA, F.C.C.; BRANDÃO, C.R.R.; RAMALHO, H.F.; COSTA, L.A.F.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. **Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy**. Analytica Chimica Acta, v.587, p.194–199, 2007.

OLIVEIRA, G. M. **Simetria de moléculas e cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 269 p.

OLIVEIRA, M.A.; PIRES, F.R.; FERRAÇO, M.; BELO, A.F. **The Validation of an Analytical Method for Sulfentrazone Residue Determination in Soil Using Liquid Chromatography and a Comparison of Chromatographic Sensitivity to Millet as a Bioindicator Species**. Molecules, v. 19, p. 10982-10997, 2014.

OLIVEIRA, R.R.; LIMA, K.M.G.; TAULER, R.; JUAN, A. **Application of correlation constrained multivariate curve resolution alternating least-squares methods for determination of compounds of interest in biodiesel blends using NIR and UV–visible spectroscopic data**. Talanta, v. 125, p.233–241, 2014.

PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications**. J. Braz. Chem. Soc., v. 14, p. 198-219, 2003.

PEDREIRA, P.R.B.; HIRSCH, L.R.; PEREIRA, J.R.D.; MEDINA, A.N.; BENTO, A.C.; BAESSO, M.L. **Real time quantitative investigation of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment**. Journal of Applied Physics, v.100, p. 044906, 2006.

PEIXOTO, C.G.D. **Aplicação da destilação simulada por cromatografia gasosa e da termogravimetria na avaliação da influência da redução do teor de enxofre sobre as propriedades físico-químicas do óleo diesel**. Dissertação de mestrado, 2014.

- POGACNIK, L.; FRANKO, M. **Detection of organophosphate and carbamate pesticides in vegetable samples by a photothermal biosensor.** Biosensors and Bioelectronics, v. 18, p. 1-9, 2003.
- RAM, R.S.; BERNATH, P.F.; HINKLE, K.H.J. **Infrared emission spectroscopy of NH:** Comparison of a cryogenic echelle spectrograph with a Fourier transform spectrometer. Chem. Phys., v.110, p. 5557-5563, 1999.
- RIECKHOFF, K.E. Appl. Phys. Lett., v. 9, p. 87, 1966.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2^a ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- SALA, O. **I2- Uma molécula didática.** Quim. Nova, v. 31, p. 914-920, 2008.
- SALAZAR, A. **On thermal diffusivity,** Eur. J. Phys., v. 24, p. 351–358, 2003.
- SAVI, E.L.; MALACARNE, L.C.; BAESSO, M.L.; PINTRO, P.T.M.; CROGE, C.; SHEN, J.; ASTRATH, N.G.C. **Investigation into photostability of soybean oils by thermal lens spectroscopy.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 145, p. 125–129, 2015.
- SCHERER, M.D; OLIVEIRA, S.L.; ANDRADE, L.H.C.; LIMA, S.M.; CAIRES, A.R.L. **Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: a method based on fluorescence spectroscopy.** J. Fluoresc., v. 21, p. 1027-1031, 2011.
- SERMEUS, J.; VERSTRAETEN, B.; STOKLASOVA, P.; LANDA, M.; GLORIEUX, C. **Temperature Dependent Elasticity of a Ni₂MnGa Film as Measured by Impulsive Stimulated Scattering.** 3rd International Symposium on Laser Ultrasonics and Advanced Sensing, Journal of Physics: Conference Series, v.520, p. 1-4, 2014.
- SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. **Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model.** Appl. Opt., v.21, p.1663, 1982.
- SHEN, J.; ASTRATH, N.G.C.; PEDREIRA, P.R.B.; GUIMARÃES, F.B.; GIELECIAK, R.; WEN, Q.; MICHAELIAN, K.H.; FAIRBRIDGE, C.; MALACARNE, L.C.; ROHLING, J.H.; BAESSO, M.L. **Correlations among thermophysical properties, ignition quality, volatility, chemical composition, and kinematic viscosity of petroleum distillates.** Fuel, v. 163, p. 324–333, 2016.
- SHEN, J.; LOWE, R.D.; SNOOK, R. D. **A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,** Chem. Phys., v. 165, p. 385-396, 1992.
- SHESTAKOVA, M.; SILLANPÄÄ, M. **Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review.** Chemosphere, v.93, p. 1258–1267, 2013.

- SILVA, J.R. **Estudo de lente térmica e ganho óptico nos vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com TiO₂**. 2009. 91p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. New York: CRC Press, 1999. 200p.
- SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6ª ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- STUART, BARBARA H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1ª ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- SUN, B.; WINEY, J.M.; HEMMI, N.; DREGER, Z.A.; ZIMMERMAN, K.A.; GUPTA, Y.M.; TORCHINSKY, D.H.; NELSON, K.A. **Second-order elastic constants of pentaerythritol tetranitrate and cyclotrimethylene trinitramine using impulsive stimulated thermal scattering**. Journal of Applied Physics, v. 104, p. 073517, 2008.
- TAN, C-Y.; HUANG, Y-X. **Dependence of Refractive Index on Concentration and Temperature in Electrolyte Solution, Polar Solution, Nonpolar Solution, and Protein Solution**. J. Chem. Eng. Data, v. 60, p. 2827–2833, 2015.
- TRAN, C.D.; GRISHKO, V.I.; BAPTISTA, M.S. **Nondestructive and nonintrusive determination of chemical and isotopic purity of solvents by near-infrared thermal lens spectrometry**. Applied Spectroscopy, v. 48, p. 833-842, 1994.
- VENTURA, M.; ANDRADE, L.H.C.; SIMIONATTO, E.; FIGUEIREDO, M.S.; LIMA, S.M. **Identification of adulterant and alcohol route in biodiesel using mid-infrared absorption spectroscopy**. Independent Journal of Management & Production, v. 5, p. 264-274, 2014.
- VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.H.C.; LIMA, S.M. **Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends**. Review of Scientific Instruments, v. 83, p. 043902, 2012.
- VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.H.C.; SIMIONATTO, E.L.; RIVA, D.; LIMA, S.M. **The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends**. Fuel, v.103, p.506–511, 2013.
- VERSTRAETEN, B.; SERMEUS, J.; SALENBIEN, R.; FIVEZ, J.; SHKERDIN, G.; GLORIEUX, C. **Determination of thermoelastic material properties by differential**

heterodyne detection of impulsive stimulated thermal scattering. Photoacoustics, v.3, p. 64–77, 2015.

WINSLOW, S.G.; GERSTNER, H. B. **Health aspects of chloroform - a review.** Drug and Chemical Toxicology, v. 1, p. 259-275, 1978.