

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Thiago Petrucci Rodrigues

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, TÉCNICAS
FOTOTÉRMICAS E QUIMIOMÉTRICAS PARA
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE DIESEL E
COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

Maringá
2017

Thiago Petrucci Rodrigues

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, TÉCNICAS
FOTOTÉRMICAS E QUIMIOMÉTRICAS PARA
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE DIESEL E
COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne

Coorientador: Dr. Kirk H. Michaelian

Maringá
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

R696e Rodrigues, Thiago Petrucci
Espectroscopia vibracional, técnicas fototérmicas
e quimiométricas para caracterização físico-química
de diesel e combustíveis alternativos / Thiago
Petrucci Rodrigues. -- Maringá, 2017.
[155] f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.
Coorientador: Prof. Dr. Kirk H. Michaelian
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Combustível alternativo. 2. Espectroscopia
vibracional. 3. Quimiometria. 4. Combustível
alternativo - Propriedades termofísicas. I.
Malacarne, Luís Carlos, orient. II. Michaelian, Kirk
H., coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física.
Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 535.842

Glaucia Volponi de Souza - CRB-9/948

THIAGO PETRUCCI RODRIGUES

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS E QUIMIOMÉTRICAS
PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE DIESEL E COMBUSTÍVEIS
ALTERNATIVOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 18 de agosto 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva
Universidade Federal de Alagoas

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Ponta Grossa

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso
Universidade Estadual de Maringá

*Dedico este trabalho a Luzia
Genoveva Petrucci (Mãe) e a
Maria Vanim Petrucci (Avó)*

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de dedicar este trabalho à toda minha família, em especial ao meu pai Aridio Chamorro, ao meu irmão Guilherme Chamorro Petrucci e ao meu tio Daniel Anardini Petrucci.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne, Prof. Dr. Nelson Astrath e ao Dr. Kirk H. Michaelian, que contribuíram fortemente para a realização deste trabalho.

Aos meus caros colegas e também orientadores da época de mestrado: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes, Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi e à Prof^ª Dr.^a Hatsumi Mukai.

A todos os meus colegas de trabalho, em especial aos do GEFf e do instituto de pesquisa CanmetENERGY. São eles: Leandro S. Herculano, Gustavo Lukasiewicz, Elton L. Savi, Vitor Santaella Zanuto, Otávio Augusto, Vinícius M. Lenart, Vinicius Granatto Camargo, Fábio Luis Hegeto, Renato Ribeiro Guimarães, Marcelo Sandrini, Renan Lafayette Biagio, Dominick Kosior, Rafal Gieleciak, Archana Ashok e Mojtaba Rezai.

A todos os funcionários e professores do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, e também ao Programa de Pós-Graduação em Física.

À Dona Elisa Mieko Hieda e à Suzieli Ribeiro, pelo carinho e incentivo dedicados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao centro de pesquisa *Devon Research center - CanmetENERGY* e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelas oportunidades proporcionadas para finalizar mais essa etapa.

E a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos, meu sincero obrigado!

“[...] Os idealistas estão convencidos de que as causas a que servem são essencialmente melhores que as outras causas do mundo, e não querem acreditar que a sua causa necessita, para prosperar, exatamente do mesmo esterco malcheiroso que requerem todos os demais empreendimentos humanos. [...]”

(Friedrich Nietzsche)

Resumo

O objetivo deste trabalho é analisar as propriedades físico químicas de combustíveis líquidos formados por uma amostra de diesel com baixo teor de enxofre (ULSD) e quatro combustíveis alternativos, assim como suas blends. O primeiro procedimento aplicado foi investigar a composição dos combustíveis utilizando as espectroscopias FT-NIR e FT-Raman. Os espectros NIR possibilitaram assinalar as primeira e segunda bandas de superposição, bem como as bandas de combinação. No caso dos espectros Raman, identificamos as principais bandas nas regiões de impressão digital e de estiramento CH fundamental. Os espectros Raman exibiram aditividade para as misturas com um desvio variando de 2 a 3% de acordo com a proporção de diesel, e técnicas de ajuste e integração foram aplicadas na região de estiramento fundamental. O segundo procedimento foi inteiramente dedicado para a caracterização das propriedades físicas, tais como difusividade térmica, coeficiente térmico do índice de refração, calor específico e densidade. Essas propriedades mostraram tendências regulares, com relação ao conteúdo de diesel nas misturas e também podem ser usadas como especificações importantes de combustíveis diesel para regulamentação junto com conteúdos de enxofre e aromático e temperatura de destilação. Na sequência, métodos quimiométricos foram utilizados em ambos dados espectrais. O método de análise de componentes principais (PCA) foi crucial para distinguir todas as amostras, usando somente as duas primeiras PC's, e exibiu as principais diferenças e similaridades entre as amostras baseadas em suas composições químicas. Por outro lado, a regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLSR), foi capaz de desenvolver modelos de calibração utilizando como variáveis independentes ambos espectros NIR e Raman e como variáveis dependentes as propriedades físicas e concentração de diesel. A boa concordância entre os valores previstos e reais confirmou a existência de relações importantes entre a composição dos combustíveis e as propriedades físicas e químicas. Assim, esses métodos demonstraram que, quando usados em conjunto, surge a vantagem de conectar características espectrais com propriedades de interesse.

Palavras-chave: combustíveis alternativos; espectroscopia vibracional; quimiometria; propriedades termofísicas.

Abstract

The aim of this work is to analyze the chemical-physical properties of liquid fuels formed by one ultralow sulphur diesel (ULSD) sample and four alternative fuels, as well as their blends. The first applied procedure was to investigate the fuels composition utilizing FT-NIR and FT-Raman spectroscopies. The NIR spectra allowed to assign the first and second overtone bands as well as the combination bands. In the Raman spectra case, we identified the major bands at the fingerprint and CH fundamental stretching regions. The Raman spectra exhibited additivity for the mixtures with a deviation varying from 2 to 3% in according with the diesel proportion and curve fitting and integration techniques were applied within the fundamental stretching region. The second procedure was entirely devoted for the characterization of physical properties such as thermal diffusivity, temperature coefficient of refractive index, specific heat and density. These properties showed regular trends in according with the diesel content in the mixtures and they also may be used as important specifications of diesel fuels for regulation along with sulphur and aromatic contents and distillation temperature. In sequence, chemometric methods were utilized at both spectral data. The principal component analysis (PCA) method was crucial to distinguish all the samples using only the first two PC's and exhibited the most important differences and similarities between the samples based on their chemical composition. By the other hand, the partial least squares regression (PLSR) was able to develop calibration models using as independent variables both NIR and Raman spectra and as dependent variables the physical properties and the diesel concentration. The good agreement between the predicted and real values confirmed the existence of important relationships between fuels composition and the physical and chemical properties. Thus, these methods have demonstrated that when they are used together arise the advantage to connect spectral features with properties of interest.

Keywords: alternative fuels; vibrational spectroscopy; chemometrics; thermophysical properties.

Sumário

Introdução	16
1 Espectroscopia vibracional	22
1.1 Introdução	22
1.2 Ondas eletromagnéticas	23
1.3 Vibrações de moléculas diatômicas	27
1.3.1 Tratamento clássico	27
1.3.2 Tratamento quântico	32
1.4 Regras de seleção	35
1.4.1 Espectro infravermelho	35
1.4.2 Espalhamento Raman	37
1.5 Oscilador anarmônico	43
1.6 Vibrações de moléculas poliatômicas	45
1.7 Sub-regiões do infravermelho	50
1.7.1 Infravermelho médio - <i>IVM</i>	50
1.7.2 Infravermelho próximo - <i>IVP</i>	52
1.7.3 Infravermelho distante - <i>IVD</i>	52
1.8 Espectrômetros por transformada de Fourier	52
2 Métodos quimiométricos	59
2.1 Introdução	59
2.2 Organização e pré-tratamento de dados	60
2.3 Análise de componente principais - <i>PCA</i>	68
2.3.1 Formulação matemática	70
2.3.2 Método de decomposição por valores singulares - <i>SVD</i>	72
2.4 Regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais - <i>PLSR</i>	74
3 Técnicas complementares - fundamentos teóricos	76
3.1 Espectroscopia de lente térmica - <i>ELT</i>	76
3.1.1 Introdução	76
3.1.2 Contexto histórico	76

3.1.3	Modelos teóricos para ELT	78
3.2	Interferometria óptica	82
3.3	Calorimetria de relaxação térmica	84
4	Procedimentos experimentais	88
4.1	Amostras	88
4.2	Espectros de absorção - FTIR	88
4.3	Espectros Raman	90
4.4	Densidade, ρ	91
4.5	Espectroscopia de lente térmica	92
4.5.1	Excitação em 950.0 nm	92
4.5.2	Excitação em 532.0 nm	95
4.6	Coeficiente térmico do índice de refração, dn/dT	96
4.7	Calor específico, c_p	98
5	Resultados e discussão	100
5.1	Espectros de absorção - FTIR	100
5.2	Espectros Raman - FT Raman	105
5.2.1	Aditividade	107
5.2.2	Ajustes	107
5.2.3	Limites de integração	113
5.3	Densidade - ρ	115
5.4	Espectroscopia de lente térmica	116
5.5	Coeficiente térmico do índice de refração - dn/dT	122
5.6	Calor específico - c_p	123
5.7	PCA	125
5.7.1	Espectros de absorção	125
5.7.2	Espectros Raman	129
5.8	Calibração multivariada - PLSR	131
5.8.1	Espectros de absorção	131
5.8.2	Espectros Raman	136
6	Conclusões	139
	Referências Bibliográficas	141
A	Artigo I	148
B	Artigo II	152

Lista de Figuras

1	Produção de barris/dia computada pela <i>OPEC</i>	17
2	Reação de transesterificação	18
1.1	Ondas eletromagnéticas	24
1.2	Diferença de energia	25
1.3	Experimento de Herschel	26
1.4	Sistemas massa - mola.	27
1.5	Funções de onda do oscilador harmônico	35
1.6	Níveis de energia	37
1.7	Espectrômetro FT - Raman	38
1.8	Espectro Raman CCl_4	41
1.9	Mecanismos de espalhamento	42
1.10	Energia potencial para os osciladores harmônico e anarmônico	44
1.11	Molécula de CO_2	46
1.12	Molécula de H_2O	47
1.13	Elipsoide de polarizabilidade do CO_2	48
1.14	Modos ν_1 e ν_3 da molécula de CO_2	49
1.15	Elipsoides de polarizabilidade da molécula de H_2O	49
1.16	Interferômetro de Michelson	54
1.17	Interferências construtiva e destrutiva	56
1.18	Interferograma e espectro de absorção	57
2.1	Alisamento (<i>Smoothing</i>)	63
2.2	Normalização	65
2.3	Primeira derivada	66
2.4	Segunda derivada	67
2.5	Espectros de absorção mistura Diesel/Combustível alternativo	69
2.6	Decomposição da matriz de dados $\mathbf{X}$	71
2.7	Métodos SVD	73
3.1	Arranjo experimental de LT laser único (Hu - Whinnery)	77
3.2	Interferometria óptica	83

3.3	Calorímetro de relaxação térmica	85
3.4	Curvas de decaimento técnica de relaxação térmica	86
4.1	FTIR e porta amostra circular	90
4.2	Espectro Raman da amostra padrão de enxofre	91
4.3	Diagrama esquemático lente térmica	92
4.4	Arranjo experimental dn/dT	97
4.5	dn/dT amostra 11022 (ULSD)	98
4.6	Calorímetro de relaxação térmica	99
5.1	Espectros de absorção.	100
5.2	Primeira e segunda regiões de bandas de superposição	102
5.3	Bandas de combinação - infra vermelho próximo	103
5.4	Bandas de combinação e superposição de compostos aromáticos - IVP . . .	104
5.5	Espectros Raman amostras puras	106
5.6	Espectros Raman medido e calculado - Amostra 01	108
5.7	Diferenças entre espectros Raman medidos e calculados	108
5.8	Espectros Raman amostras 01-05 e 21; região $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$	109
5.9	Ajuste espectro amostra 21	110
5.10	Deslocamento das posições das bandas - amostras 01-05 e 21	111
5.11	Áreas ajustadas Vs concentração Diesel	113
5.12	Limites de integração	114
5.13	Intensidades integradas região compostos aromáticos VS concentração de Diesel.	115
5.14	Densidade Vs concentração de Diesel	116
5.15	Transientes de LT em dois comprimentos de onda distintos - Amostra 10 .	117
5.16	Transientes de LT e ajustes - Amostra 10	118
5.17	D_{th} e $\theta_{th}/P_e L$ em função da concentração de Diesel	119
5.18	Espectro UV/visível	122
5.19	dn/dT Vs Concentração de Diesel	123
5.20	c_p Vs concentração de Diesel	124
5.21	Gráfico dos escores PC2 Vs PC1	125
5.22	Pesos 1 e 2	126
5.23	Variância Vs números de PC's	127
5.24	PC3 Vs PC1 e PC2	128
5.25	Pesos 3	128
5.26	PC2 Vs PC1 espectros Raman	129
5.27	Pesos PC1 e PC2	130
5.28	Regiões do IVP para calibração	132
5.29	Gráfico RMSEP	133

5.30	Resíduos D_{th} e $-dn/dT$	134
5.31	Espectros original e reconstruído - Amostra 05	135
5.32	RMSEP - Raman	136
5.33	Resíduos ρ e concentração de Diesel - Raman	137
5.34	Propriedades previstas Vs medidas	138

Lista de Tabelas

1.1	Ondas eletromagnéticas	25
4.1	Amostras de combustíveis líquidos	89
4.2	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de ELT	94
4.3	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de LT - Excitação em 950.0 nm	95
4.4	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de ELT - Excitação em 532.0 nm	96
5.1	Assinaturas das bandas na região do IVP	105
5.2	Frequências características Raman	106
5.3	Posições das bandas ajustadas	112
5.4	Densidade	115
5.5	D_{th} Vs concentração de Diesel	120
5.6	$\theta_{th}/P_e L$ Vs concentração de Diesel	120
5.7	dn/dT	123
5.8	c_p Vs concentração de Diesel	124
5.9	Variâncias blocos X e Y - Absorção	132
5.10	Valores medidos e previstos - Espectros de absorção	134
5.11	Variâncias blocos X e Y - Raman	136
5.12	Valores medidos e previstos - Espectros Raman	137

Lista de símbolos

FT - NIR - Espectroscopia de absorção por transformada de Fourier na região do infravermelho próximo.

FT - Raman - Espectroscopia Raman por transformada de Fourier.

PCA - Análise de componentes principais.

PC's - Componentes principais.

PLSR - Regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais.

ULSD - *UltraLow Sulphur Diesel*.

$\tilde{\nu}$ - Número de onda.

O.H.S. - Oscilador harmônico simples.

IVM - Região do infravermelho médio.

IVP - Região do infravermelho próximo.

IVD - Região do infravermelho distante.

S/R - Razão sinal - ruído.

SVD - Decomposição por valores singulares.

ELT - Espectroscopia de lente térmica.

PD - Fotodetector.

C.D - Concentração de diesel.

PRESS - *Predicted Residual Error Sum of Squares*.

RMSEP - *Root Mean Squared Error Prediction*.

Introdução

Há décadas, vêm sendo discutido exaustivamente possíveis fontes e formas de energia alternativa disponíveis para a população global, para a substituição dos combustíveis fósseis, especialmente o petróleo. Nesse contexto, podemos citar facilmente, algumas fontes frequentemente utilizadas pelo homem moderno. Como exemplo, podemos citar as placas solares, que são projetadas para a conversão de energia solar em energia elétrica, apesar de sua baixa eficiência. Contudo, esse tipo, em específico, de produção de energia ainda é pouco utilizado mundo afora, principalmente pelos altos custos de investimento e de produção. Por outro lado, as usinas hidrelétricas, embora consideradas uma forma de energia limpa, têm um impacto ambiental muito destrutivo, se levado em conta a imensa área de inundação provocada pelas construções de barragens, ocasionando, muitas vezes, a diminuição do índice de oxigênio das águas pelo alagamento de florestas, causado pela decomposição de matéria orgânica nos reservatórios e, também, pelo assoreamento dos leitos de rios, entre outros fatores. Outros exemplos típicos de fontes geradoras de energia são as nuclear, eólica, termoeletrica, marítima e geotérmica. De fato, todas elas apresentam prós e contras, de acordo com cada região do planeta. No entanto, o combustível mais utilizado como fonte geradora de energia atualmente no mundo ainda é o combustível líquido, sendo praticamente todos derivados do petróleo cru.

Durante o século passado, o mundo desenvolvido se beneficiou de fontes energéticas baratas e abundantes, por meio da exploração de combustíveis fósseis. Assim, o século XX ficou conhecido como o “*século do petróleo*”, com conotações tanto positivas quanto negativas. Contudo, junto com esse crescente consumo de petróleo, que resultou no uso descontrolado de energia fóssil para sustentar as economias das nações ocidentais, principalmente dos Estados Unidos, vieram impactos ambientais indesejáveis, relacionados à emissão de gases provenientes da combustão de combustíveis fósseis. Portanto, na virada do século, foi observada uma tendência crescente geral nos níveis de dióxido de carbono presentes na atmosfera terrestre. Esse acontecimento causou preocupações internacionais sobre mudanças climáticas globais e outros impactos devastadores que podem resultar a partir do aumento do nível do efeito estufa, principalmente pela presença de gases, como o dióxido de carbono e metano na atmosfera do planeta Terra. Essa preocupação é amplificada, quando levamos em conta a escala e a velocidade com as quais as nações em de-

envolvimento da Ásia estão expandindo o uso de combustíveis, particularmente petróleo e carvão. Desta forma, considerando que apenas a China e a Índia contêm aproximadamente um terço da população mundial e estão em crescimento econômico, a tendência é que a utilização do petróleo continue a subir, assim como as emissões concomitantes de gases gerados a partir da queima de combustíveis fósseis [1].

Apesar de todas as questões levantadas sobre os possíveis impactos ambientais decorrentes da queima de combustíveis fósseis, a produção de petróleo apresenta atualmente um crescimento médio se considerarmos um curto período de tempo, referente ao início do século XXI, como mostra os relatórios fornecidos pela *OPEC*¹ (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*). Esse perfil de produção é ilustrado na fig. 1.

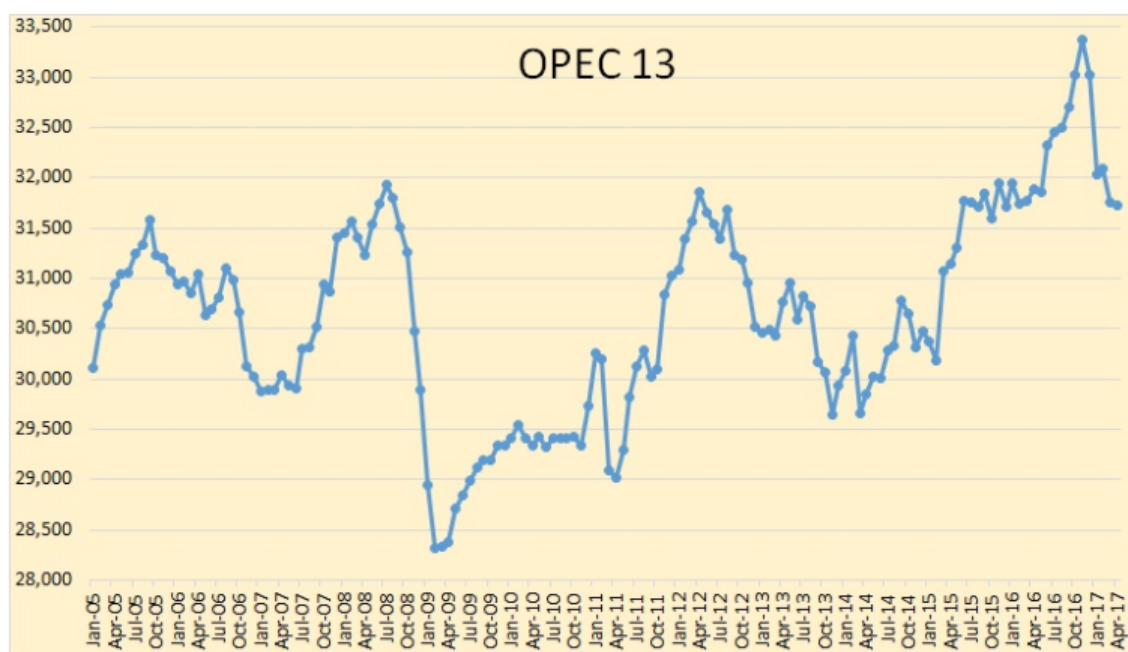


Figura 1: Produção quaternária de milhares de barris formada somente por países que fazem parte da *OPEC* [2].

No entanto, essa fonte de recursos energéticos é finita e está diminuindo dia após dia. Assim, baseado no enorme consumo diário de petróleo, a população científica percebeu que deveria procurar por fontes alternativas as quais poderiam substituir a dependência petrolífera em um futuro próximo. Dessa forma, a demanda crescente para energia (combustíveis líquidos) e a tendência decrescente de recursos do petróleo levaram a busca de combustíveis alternativos renováveis e sustentáveis. Neste sentido, o biodiesel foi o melhor substituto encontrado para o diesel, uma vez que se mostrou mais vantajoso que o diesel comum por seu caráter menos agressivo ao ambiente.

Logo, o biodiesel tornou-se um substituto do combustível usual utilizado em motores que funcionam a diesel e é produzido a partir de óleos vegetais e de gordura animal. As

¹Note que esta produção de barris/dia inclui somente 13 países no mundo e não aponta a produção global, que, se somada a da *OPEC*, levaria a um número muito maior.

principais fontes de matérias-primas para a produção desse combustível são as plantas (soja, canola, girassol, algodão, dendê), sebo bovino e ovino, banha de porco, gordura de frango e óleo residual de fritura. Uma das etapas mais importantes no processo de fabricação do biodiesel é conhecida como reação de transesterificação (Ver fig. 2). Durante a reação química de transesterificação entre uma fonte lipídica (óleos vegetais e gorduras) e um álcool (metanol ou etanol) são gerados um subproduto, o glicerol, e um éster chamado de biodiesel. Os óleos vegetais e gorduras animais que não passam pelo processo de refinamento não são considerados biodieséis e, portanto, não são recomendados para utilização em motores a diesel [3].

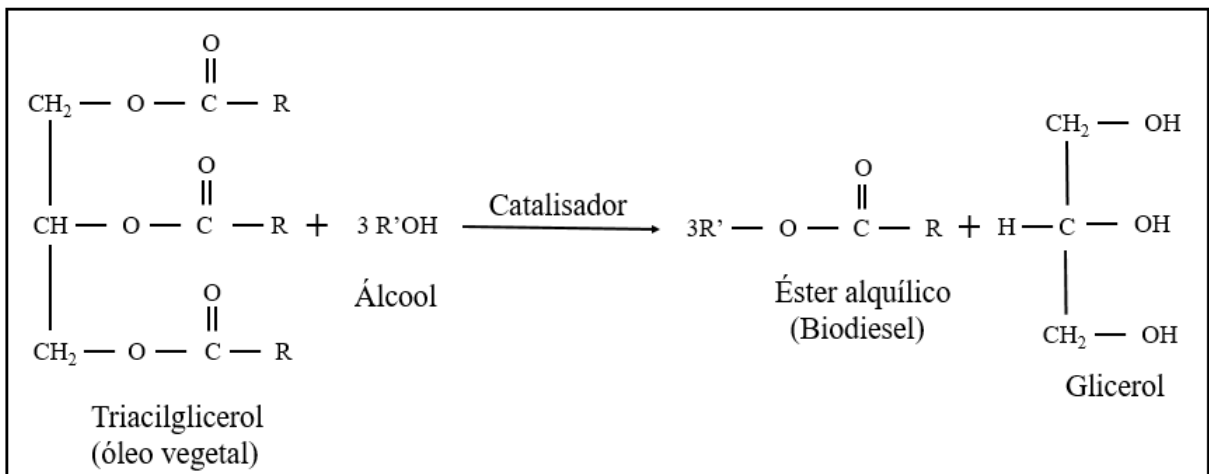


Figura 2: Esquema geral de uma reação de transesterificação.

Dentre as principais vantagens da utilização do biodiesel como fonte geradora de energia, podemos destacar as que seguem [4–7]:

- É uma energia renovável;
- Reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa (*Greenhouse gases* - *GHGs*);
- É biodegradável, não tóxico e possui um potencial significativo para a redução da poluição;
- Diminui as emissões de enxofre, dióxido de carbono e conteúdo aromático pelos escapamentos de veículos;
- É considerado um ótimo lubrificante, podendo aumentar a vida útil dos motores;
- Apresenta uma energia (calor) produzida por litro quase igual se comparada ao diesel mineral;
- É possível utilizar diretamente nos motores existentes, sem a necessidade de ajustes ou de adequações para a utilização dos biocombustíveis;

- Utiliza óleos vegetais com propriedades físico-químicas comparáveis a do óleo diesel comum;
- Reduz significativamente a deposição de resíduos nos motores.

Na primeira década do século XXI, o governo brasileiro permitiu o uso comercial de blendas de biodiesel/diesel, inserindo o biodiesel na matriz energética brasileira. A princípio, o biodiesel deveria ser adicionado ao óleo diesel mineral, para formar uma blenda contendo 2% de biodiesel (B2), assim poderia ser utilizada diretamente em veículos equipados com motores a diesel. Essa meta, na época estabelecida pelo governo brasileiro, era de que a blenda B2 fosse obrigatória até 2008, e que a blenda B5 até 2013 [8]. Em 2017, segundo a Aprobio [9] (Associação dos produtores de biodiesel no Brasil) e a BS-BIOS [10], a taxa de biodiesel no diesel comum, hoje de 8%, deva atingir 10% até março de 2019, sendo essa mudança já aprovada em lei. Na Europa, os governantes estão propondo a incorporação de 20% de biocombustíveis nos combustíveis em geral até 2020 [11]. Assim, esses dados mostram que o estudo das fontes energéticas derivadas de biocombustíveis vêm ganhando força mundo afora, sendo importante para o desenvolvimento econômico de vários países.

Integrando aos problemas e as necessidades apresentadas acima, o principal objetivo deste trabalho é investigar e caracterizar blendas de combustíveis líquidos por meio de diversas técnicas experimentais. O resultado deste trabalho é fruto de uma colaboração com o Centro de Pesquisa e Tecnologia do Canadá, NRC-CanmetENERGY. O CanmetENERGY é a principal organização em pesquisa no campo de energia limpa e desenvolvimento de tecnologia do Canadá, buscando garantir que o Canadá esteja na vanguarda de tecnologias de energia limpa, especialmente no sentido de reduzir os impactos de terra, ar e água por meio do desenvolvimento de combustíveis fósseis tecnologicamente melhorados. O Canadá tem a terceira maior reserva de petróleo comprovada do mundo, especialmente em reserva de areias petrolíferas (*Oil sands*). As *Oil sands* são uma mistura natural de areia, argila, água e betume (petróleo naturalmente encontrado). Associado a esta grande reserva de petróleo, a inovação é fundamental para reduzir os efeitos ambientais relacionados aos combustíveis fósseis. Somente o Canadá investe aproximadamente 300 milhões de dólares anualmente em pesquisa e inovação. O instituto CanmetENERGY tem feito um grande esforço na produção de combustíveis modernos voltado para futuras tecnologias de motores que produzirão emissões de poluentes significativamente reduzidas, buscando um equilíbrio entre aumento da demanda futura e busca por diminuição de CO₂. Nesta direção, o biodiesel aparece como uma alternativa atraente para substituição, pelo menos parcial, do combustível fóssil. Portanto, o estudo de propriedades de biodiesel e blendas diesel/biodiesel, além de técnicas eficientes de caracterização, são de alto interesse científico e tecnológico.

As amostras abordadas neste trabalho são formadas por cinco combustíveis líquidos:

uma amostra de diesel com baixo teor de enxofre (*UltraLow Sulphur Diesel - ULSD*) e quatro amostras de combustíveis alternativos (12005 UOP Bio-SPK, 12047 ARA, 12025 Dynamic e 14009 Diamond Green), sendo que todos os combustíveis alternativos contêm 90 ppm do aditivo HITEC 4142C. Esses combustíveis fazem parte de produtos de alto grau de desenvolvimento tecnológico, e devido a interesses comerciais e domínio de tecnologia, uma descrição detalhada da composição não são disponibilizados. Entretanto, a publicação de um artigo científico referente ao trabalho aqui descrito, possivelmente contendo mais informações técnicas sobre as amostras, está prevista após a aprovação do *Report* final do NRC - CanmetENERGY.

Para fins de leitura, organizamos a tese em 6 capítulos. No capítulo 1, descrevemos os conceitos teóricos fundamentais sobre as técnicas espectroscópicas vibracionais de absorção no infravermelho e espalhamento Raman. O primeiro método se baseia na absorção/transmissão de luz, e o segundo está relacionado com o espalhamento de luz inelástico sofrido por um feixe laser após incidir sobre a superfície da amostra. Certamente, ambas as técnicas têm sido utilizadas frequentemente para a análise de combustíveis líquidos em geral, e, em alguns casos, em conjunto [6–8, 12, 13]. As principais vantagens de utilizá-las são pelo pequeno volume necessário de amostra, por serem técnicas não destrutivas, pelo baixo tempo de aquisição dos espectros e por estarem presentes na maioria dos grandes centros de pesquisa e universidades de todo o mundo. A identificação dos principais picos é feita facilmente na literatura, pois o acervo de tabelas de frequências características dos grupos funcionais, principalmente para os hidrocarbonetos, é enorme.

No capítulo 2, abordaremos duas ferramentas muito utilizadas na área de quimiometria para análises qualitativas e quantitativas de combustíveis líquidos: a análise de componentes principais (PCA) e a regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLSR), aplicados nos espectros de absorção e Raman. Iniciamos o capítulo indicando como organizar e também com algumas técnicas para corrigir e melhorar os espectros antes das aplicações tanto da PCA quanto da PLSR. A PCA é extremamente eficaz na hora de discriminar significativamente espectros com poucas diferenças, mesmo em situações em que temos um número elevado de espectros para análise. Essa projeção otimizada é realizada por meio de uma mudança de eixos das variáveis do conjunto original (os espectros), para um novo eixo chamado de *componentes principais*, preservando as informações relevantes contidas nos espectros. Assim, as diferenças entre as amostras se tornam fáceis de serem observadas, ao contrário do que seria feito ao analisarmos visualmente um grande conjunto de espectros semelhantes [14]. Já a PLSR estabelece uma relação direta entre os espectros vibracionais e as propriedades de interesse. Consequentemente, a principal vantagem de se utilizar tal método na análise de combustíveis é a determinação de propriedades físico-químicas, sem a necessidade de usar outros métodos padrões de medidas além das espectroscópicas, reduzindo, assim, o tempo e o custo na obtenção de diversas propriedades de interesse [11, 14–16].

O capítulo 3 é destinado às técnicas complementares de espectroscopia de lente térmica (ELT), interferometria óptica e calorimetria de relaxação térmica. Nele, serão demonstrados os modelos teóricos de ambas as técnicas, tendo em vista a aplicação de algumas delas na caracterização de combustíveis líquidos [17, 18], em especial, os bio-combustíveis [19–22]. No capítulo 4, são detalhados todos os procedimentos e metodologias experimentais. É válido mencionar que os espectros vibracionais e a densidade foram medidos no laboratório de espectroscopia do centro de pesquisa *NRCan*, localizado em Devon, AB - Canadá, sob a supervisão do Dr. Kirk H. Michaelian, em 2015. As propriedades térmicas, tais como difusividade térmica, coeficiente térmico do índice de refração e o calor específico, foram analisadas no laboratório de pesquisa do grupo Centro de investigação da interação luz-matéria - *CIILM* [23], da Universidade Estadual de Maringá, PR - Brasil, no ano de 2016. No capítulo 5, são expostos todos os resultados, procedimentos de análises e discussões pertinentes às propriedades estruturais e físicas das amostras. Para finalizar, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões.

Os apêndices **A** e **B** apresentam dois trabalhos publicados durante o período de doutoramento. No primeiro, medidas de lente térmica foram realizadas em função da espessura das amostras, l , mantendo a potência de aquecimento constante. Foi demonstrado experimentalmente que para os materiais (vidros) com dn/dT positivo, a diferença de caminho óptico apresenta um aumento típico dado na ordem de 30 a 50% relativo a diminuição das espessuras das amostras. Entretanto, para as amostras com dn/dT negativo, esta variação é muito maior devido ao cancelamento das diferentes contribuições do caminho óptico, pelo fato de possuírem sinais opostos. No segundo trabalho, é apresentado uma forma direta para medir deslocamento superficial em escala nanométrica induzido por laser em sólidos, utilizando microscopia de força atômica (MFA). Os resultados obtidos por meio desta técnica foram comparados e apresentaram uma excelente concordância com as análises teórica e experimental realizadas nas mesmas amostras, embora, empregando desta vez a técnica fototérmica de espelho térmico resolvida no tempo.

Capítulo 1

Espectroscopia vibracional

Neste capítulo, vamos apresentar e definir os conceitos fundamentais sobre as técnicas espectroscópicas vibracionais de absorção no infravermelho (IR) e espalhamento Raman, e, principalmente, os conceitos físicos envolvidos que as possibilitaram ser conhecidas como técnicas precisas para a identificação da estrutura molecular da matéria.

1.1 Introdução

Espectros vibracionais são normalmente medidos por duas técnicas distintas: Espectroscopias infravermelho (IR) e Raman. Na espectroscopia IR, uma luz de várias frequências (lâmpada de tungstênio) passa através da amostra, e a intensidade da luz transmitida é medida para cada frequência. Geralmente, a amostra é confinada em porta amostras manufaturadas com materiais que não absorvam na região do IR. Janelas de *NaCl* e *KBr* são as mais utilizadas para esse propósito. Para as frequências correspondentes às energias vibracionais da amostra, parte da luz é absorvida e menos luz é transmitida do que naquelas frequências que não correspondem as energias vibracionais da molécula. Para compensar a absorção e espalhamento da luz pelo próprio porta amostra, medidas de referência são realizadas sem que a amostra esteja depositada na célula. Logo, a transmitância é definida como I_s/I_r , sendo I_s a intensidade da luz que passou pela amostra, e I_r a intensidade de luz que atravessou a célula vazia (referência).

Diferentemente, na espectroscopia Raman, nós não observamos luz transmitida, e sim a luz espalhada pela amostra. A radiação espalhada pode ser observada a partir de qualquer direção conveniente com relação à radiação incidente. No entanto, luz de uma única frequência (monocromática), ou seja, um laser, deve ser utilizada para os experimentos Raman. Frequentemente, ao incidirmos uma luz de frequência ν_0 sobre uma solução homogênea, a maior parte da luz passa diretamente pela amostra. Entretanto, parte dessa luz (aproximadamente 1/1000 da intensidade incidente) é espalhada em todas as direções. Esse fenômeno, no qual luz de frequência ν_0 é espalhada em todas as direções, é chamado de espalhamento *Rayleigh*. Uma fração ínfima da luz espalhada não possui a

frequência ν_0 . Em vez disso, essa pequena fração possui frequências ν_i , tal que $\Delta E = h |\nu - \nu_i|$ corresponde às energias que são absorvidas pela amostra. A frequência ν_0 pode estar em qualquer região do espectro (com a luz visível sendo a mais utilizada), mas a diferença, $h |\nu - \nu_i|$, é uma frequência no infravermelho (vibracional). O processo que origina luz com frequências diferentes de ν_0 leva o nome de espalhamento Raman. ν_i pode ser tanto maior quanto menor que ν_0 , entretanto, a quantidade de luz com frequência $\nu_i < \nu_0$ é muito maior que aquelas com frequência $\nu_i > \nu_0$. O primeiro caso é chamado de radiação Stokes, e o segundo é chamado radiação Anti-Stokes.

Para finalizarmos, precisamos dizer que nem sempre os espectros Raman e IR são idênticos para uma mesma amostra, e, por essa razão, elas são geralmente definidas como técnicas complementares, sendo ambas necessárias para uma investigação detalhada dos estados vibracionais de um composto. Estas diferenças surgem devido às regras de seleção e são elas que determinam o que esperar de cada espectro [24].

1.2 Ondas eletromagnéticas

O espectro eletromagnético e as variadas interações que ocorrem entre estas radiações e a matéria podem ser consideradas em termos de teorias clássicas ou quânticas. A natureza das ondas eletromagnéticas foi interpretada por James Clerk Maxwell, físico teórico escocês (1831 - 1879), que desenvolveu a teoria eletromagnética da luz e também a teoria cinética dos gases [25]. No entanto, para uma melhor compreensão dos diversos tipos de radiações, devemos definir primeiramente o conceito de onda.

Uma onda é definida como uma perturbação de um meio contínuo que se propaga com uma forma fixa à velocidade constante, considerando uma situação em que não haja fenômenos de absorção, reflexão, etc [26]. As ondas que estamos interessados são as ondas eletromagnéticas, elas podem se propagar no vácuo e em meios materiais, apresentando os componentes dos vetores campo elétrico $\vec{E}$ e campo magnético $\vec{B}$ oscilando em direções (planos) perpendiculares entre si e, no vácuo, possuem velocidade constante igual a $c = 3.00 \times 10^8 m/s$. Na fig. 1.1, podemos ver que quando a amplitude do campo elétrico é máxima, a amplitude do campo magnético também é, logo podemos dizer que elas estão em fase.

A distância entre dois pontos de máximo ou mínimo adjacentes é chamada de comprimento de onda, λ , e sua unidade é geralmente dada em nm . A frequência, ν , é dada pelo número de ciclos por segundo e sua unidade é Hertz (1/s). Desta forma, podemos escrever

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

considerando que c é a velocidade da luz.

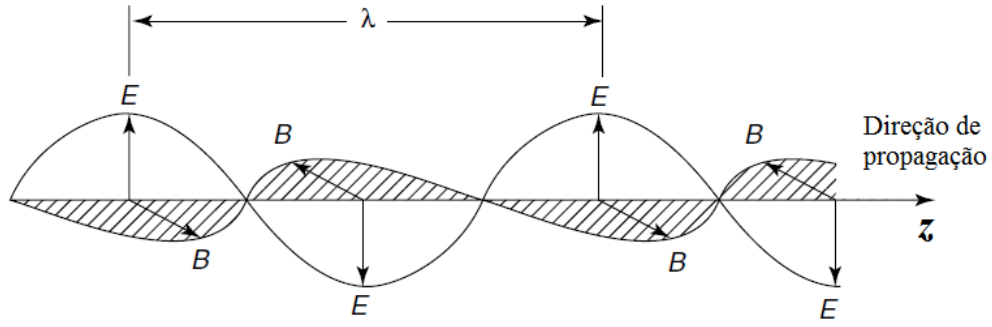


Figura 1.1: Onda eletromagnética se propagando na direção z do sistema de coordenadas, com as respectivas componentes de $\vec{E}$ e $\vec{B}$ [27].

Um terceiro parâmetro, que certamente é o mais utilizado na espectroscopia vibracional, é o número de onda, $\tilde{\nu}$, definido por

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}, \quad (1.2)$$

e tem a dimensão de $(1/\text{s})/(\text{m/s}) = 1/\text{m} = \text{m}^{-1}$. Combinando as equações 1.1 e 1.2, obtemos também

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.3)$$

Durante o século *XIX*, algumas observações experimentais foram realizadas e não estavam consistentes com a teoria clássica, na qual a radiação eletromagnética poderia interagir com a matéria de uma forma contínua. Os trabalhos de Einstein, Planck e Bohr indicavam, em muitos casos, que a radiação eletromagnética poderia ser considerada como um fluxo de partículas, ou *quanta*, em que sua energia, E é dada pela relação de Bohr. Em outras palavras, se uma molécula interage com um campo eletromagnético, uma transferência de energia do campo para a molécula somente pode ocorrer quando a condição da frequência de Bohr é satisfeita na seguinte forma:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}. \quad (1.4)$$

Aqui, ΔE é a diferença de energia entre dois estados quantizados, h é a constante de Planck (6.62×10^{-27} erg s), e c é a velocidade da luz. Consequentemente, $\tilde{\nu}$ é diretamente proporcional à energia de transição [27, 28].

Agora, vamos imaginar uma situação em que

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad (1.5)$$

sendo E_2 e E_1 as energias dos estados excitado e fundamental, respectivamente (fig. 1.2). Então, sempre que uma molécula interagir com radiação, um *quanta* (ou fóton) poderá ser tanto absorvido quanto emitido. Em cada caso, a energia do fóton deve ser exatamente

igual a lacuna (ao *gap*) de energia $E_2 - E_1$. Logo, a frequência de emissão ou absorção da radiação para uma transição entre os estados E_2 e E_1 será dada por:

$$\nu = (E_2 - E_1)/h \quad (1.6)$$

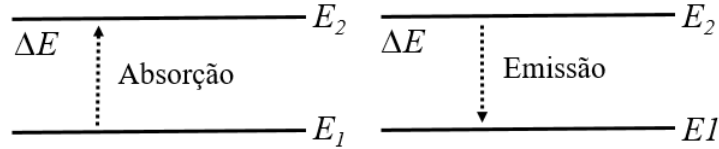


Figura 1.2: Ilustração de um sistema com dois níveis de energia quantizados.

Contudo, temos diversos tipos de ondas eletromagnéticas em nosso espectro, cada qual com seu intervalo de frequência ν ou comprimento de onda λ aproximadamente definidos ¹. Segue, na tabela 1.1, alguns dos principais tipos de ondas eletromagnéticas, assim como os principais fenômenos induzidos após sua interação com a matéria.

Tabela 1.1: Interações da radiação eletromagnética com a matéria em função de λ

Tipos de ondas eletromagnéticas	$\Delta\lambda(m)$	Interação matéria
Ondas de rádio	$10^4 - 0.1$	Alteração na rotação
Micro-ondas	$0.3 - 10^{-4}$	Rotação ou torção molecular
Infravermelho	$10^{-3} - 7 \times 10^{-7}$	Vibração molecular
Visível	$7 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$	Transições eletrônicas
Ultra Violeta	$4 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-10}$	Transições eletrônicas (UV próximo) e/ou ionização
Raios X	$10^{-8} - 10^{-12}$	Ionização e espalhamento Compton
Raios γ	$10^{-10} - 10^{-14}$	Desintegração nuclear

Portanto, ao considerar que, neste trabalho, abordaremos majoritariamente a região IR do espectro, devemos analisar o quê, em especial, essa região pode nos dar de informação sobre determinados sistemas. A região do IR foi originalmente descoberta pelo astrônomo William Herschel em 1800, e, por volta de 1900, Coblentz obteve espectros de absorção no IR de um grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor [29]. Essa região foi a primeira do espectro eletromagnético não visível a ser detectada. O experimento (fig. 1.3), que lhe proporcionou a identificação da região IR do espectro eletromagnético, consistia em aferir as temperaturas associadas às diversas cores do espectro visível por termômetros enegrecidos de mercúrio. O experimento foi realizado utilizando uma fenda por onde a radiação visível passava antes de atingir um

¹Note que, na tabela 1.1, os limites de ocorrência de alguns tipos de radiação se cruzam, tornando impossível, portanto, determinar os limites precisamente.

prisma. Como sabemos, a luz visível ao atravessar um prisma divide a luz branca nas suas diversas composições ou comprimentos de onda λ . A ideia era simplesmente medir a temperatura associada a cada cor do espectro, que se estende do vermelho ao violeta. No entanto, Herschel observou que a maior temperatura era obtida em uma determinada posição, uma região invisível ao olho humano, logo depois da cor vermelha, e que o aquecimento se estendia para uma região além daquela interface [29–31].

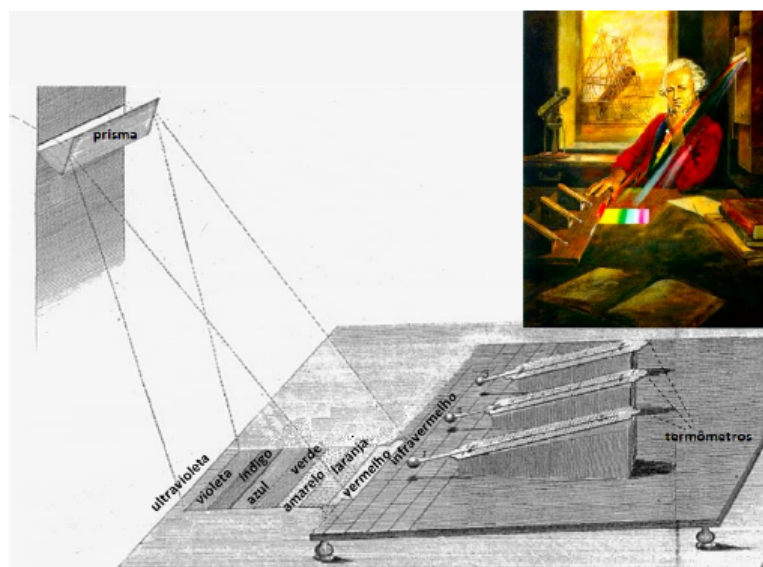


Figura 1.3: Arranjo experimental utilizado por Herschel para aferir a temperatura das cores do espectro visível, que culminou na descoberta da radiação IR [31].

Como pode ser visto na tabela 1.1, as transições vibracionais ocorrem na região de 10^{-3} a $10^{-7}m$ e são originadas a partir das vibrações dos núcleos constituintes da molécula. A principal utilização da radiação IR é analisar amostras, identificar elementos químicos e as principais formas estruturais presentes na amostra. Como definido na introdução deste capítulo, um espectro IR é usualmente obtido transpondo radiação IR através de uma amostra e observando que fração de radiação incidente foi absorvida (e/ou transmitida) para uma determinada frequência (Energia). Consequentemente, um pico de absorção correspondente a uma dada frequência é justamente umas das frequências fundamentais de vibração molecular de um específico grupo ou parte da molécula. Portanto, é possível determinarmos, com grande exatidão, quais elementos estão presentes em uma amostra qualquer, pois os picos de absorção são exclusivos de cada átomo ou grupo funcional, revelando as partes constituintes da amostra. A radiação IR é utilizada nesse processo, pois as frequências de vibrações moleculares são da ordem de grandeza das frequências da radiação IR.

1.3 Vibrações de moléculas diatômicas

O oscilador harmônico simples (O.H.S) é de tremenda importância na física, por ser o protótipo de qualquer sistema que envolva oscilações. Por exemplo, ele é usado no estudo de vibrações de átomos em moléculas diatômicas, propriedades térmicas e acústicas de sólidos que surgem das vibrações atômicas, propriedades magnéticas de sólidos que envolvem vibrações na orientação dos núcleos, e a eletrodinâmica de sistemas quânticos, nos quais as ondas eletromagnéticas estão vibrando. De uma forma geral, o O.H.S pode ser utilizado para descrever quase todos os sistemas nos quais um ente está executando pequenas vibrações em torno de um ponto de equilíbrio estável [32].

Nesta seção, vamos abordar o problema do oscilador harmônico para ilustrar como o processo de vibração molecular pode ser analisado, de uma maneira simples, por esse modelo. Em primeiro lugar, apresentaremos o modelo clássico e, na sequência, utilizaremos o modelo quântico.

1.3.1 Tratamento clássico

As vibrações moleculares podem variar de um arranjo molecular simples, como a de uma molécula diatômica realizando movimento harmônico simples, há uma configuração muito mais complexa, que envolve o movimento de cada átomo em uma molécula polifuncional extensa.

O modelo mais simples de uma molécula vibrando é aquele em que temos um átomo ligado a um outro átomo por meio de uma mola de constante elástica, k , e massa desprezível. A fig. 1.4 ilustra dois sistemas do tipo massa-mola: (i) massa m conectada a uma parede rígida; (ii) duas massas m_1 e m_2 conectadas por uma mola.

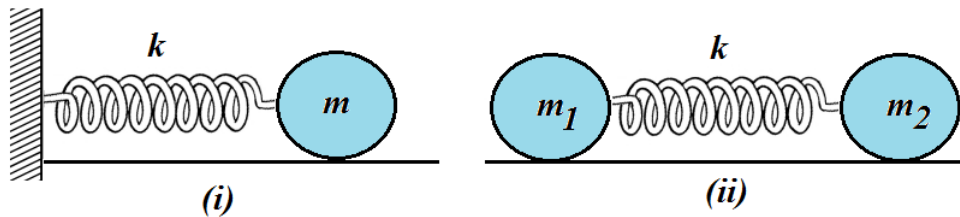


Figura 1.4: Sistemas massa - mola.

A força $\vec{F}$ necessária para deslocar o átomo por uma distância x de sua posição de equilíbrio é proporcional à constante elástica da mola k . Tal relação é conhecida como lei de Hooke e é escrita como

$$F = -kx. \quad (1.7)$$

O sinal de menos indica que a força restauradora age sobre o corpo sempre no sentido oposto ao deslocamento. De acordo com a segunda lei de Newton, temos que a força $\vec{F}$ é proporcional a massa m vezes a aceleração $\vec{a}$,

$$F = ma. \quad (1.8)$$

Combinando as equações (1.7) e (1.8), temos

$$-kx = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (1.9)$$

que é uma equação diferencial de segunda ordem para um corpo de massa m realizando movimento harmônico simples. A solução para a Eq. (1.9) é dada por

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi), \quad (1.10)$$

sendo ν a frequência vibracional e φ o ângulo de fase. Note que estamos considerando somente o módulo das grandezas envolvidas, tais como força, aceleração, deslocamento, etc. Logo, omitimos o caráter vetorial indicado pelo símbolo “ $\rightarrow$ ”.

Derivando a Eq. (1.10) duas vezes com relação a variável t , obtemos

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -x_0 4\pi^2 \nu^2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) = -4\pi^2 \nu^2 x, \quad (1.11)$$

e substituindo na Eq. (1.9), podemos determinar a frequência vibracional ν

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1.12)$$

Essa é a frequência de vibração entre um átomo de massa m conectado por uma mola a um outro átomo de massa M , sendo $M \gg m$.

Outra forma de obtermos uma expressão para a frequência de oscilação de uma molécula, ainda na situação ilustrada pela fig. 1.4 (i), é considerar as energias cinética T e potencial V , junto com a definição da Lagrangiana do sistema: $L = T - V$. As equações para T e V são dadas por

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad (1.13)$$

e

$$V = \frac{1}{2} k x^2. \quad (1.14)$$

A equação de Lagrange é definida como

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (1.15)$$

Pode-se notar que a energia cinética é função apenas de $\dot{x}$ e a energia potencial é

função apenas da variável x . Logo, substituindo L na Eq. (1.15), temos

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{dT}{\partial \dot{x}} \right] + \frac{dV}{\partial x} = 0. \quad (1.16)$$

Efetuada as derivadas indicadas acima, do primeiro termo obtemos $m\ddot{x}$, e do segundo temos kx . Esse resultado nos leva a mesma equação diferencial homogênea dada pela Eq. (1.9), cuja solução já foi determinada, levando ao mesmo valor de frequência ν .

Agora vamos considerar uma segunda situação, em que temos duas massas m_1 e m_2 conectadas por uma mola de mesma constante elástica k , que simboliza a ligação química entre dois átomos (fig. 1.4(ii)). Para esse caso, estamos interessados nos pequenos movimentos dos núcleos durante a vibração, melhores descritos pelas coordenadas cartesianas de deslocamento. Aqui, elas representam as variações das coordenadas cartesianas com o movimento $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ e não devem ser confundidas com as coordenadas cartesianas das posições de equilíbrio dos núcleos (x, y, z) .

Designando Δx_1 e Δx_2 como as coordenadas cartesianas de deslocamento para as massas m_1 e m_2 , podemos escrever as equações para a energia cinética e potencial deste novo sistema como

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1)^2. \quad (1.17)$$

Portanto, a equação de Lagrange deve ser escrita para cada coordenada, originando um sistema de equações diferenciais, sendo

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad (1.18)$$

e

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0. \quad (1.19)$$

Resolvendo esse sistema de equações com T e V dados pela Eq. (1.17), obtemos duas equações diferenciais

$$m_1 \Delta \ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0, \quad (1.20)$$

e

$$m_2 \Delta \ddot{x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0. \quad (1.21)$$

Agora, vamos supor que as soluções para as equações (1.20) e (1.21) sejam dadas por $\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi)$ e $\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi)$. Desse modo, substituindo Δx_1 , Δx_2 e suas respectivas derivadas nas equações (1.20) e (1.21), ficamos com o seguinte sistema

$$(-4\pi^2\nu^2 m_1 + k)A_1 - k(A_2) = 0 \quad (1.22)$$

e

$$-k(A_1) + (-4\pi^2\nu^2m_2 + k)A_2 = 0. \quad (1.23)$$

Para que esse sistema de equações lineares homogêneas apresente solução, além da trivial $A_1 = A_2 = 0$, é necessário que o determinante dos coeficientes das amplitudes seja igual a zero

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2\nu^2m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2\nu^2m_2 + k \end{vmatrix} = 0. \quad (1.24)$$

Consequentemente, chegamos a seguinte equação

$$(4\pi^2\nu^2)[4\pi^2\nu^2m_1m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0, \quad (1.25)$$

resultando em dois valores para ν

$$\nu = 0 \quad \text{e} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.26)$$

em que $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ é a massa reduzida do sistema. Substituindo a primeira raiz, $\nu = 0$, nas equações (1.22) ou (1.23), obtemos: $kA_1 = kA_2$ ou $A_1 = A_2$, que implica em $\Delta x_1 = \Delta x_2$, o qual é um resultado de translação.

Agora, substituindo a segunda raiz, obtemos

$$\left[-\frac{k}{\mu}m_1 + k \right] A_1 - kA_2 = 0 \quad (1.27)$$

e

$$-kA_1 + \left[-\frac{k}{\mu}m_2 + k \right] A_2 = 0. \quad (1.28)$$

Somando as duas equações (1.27) e (1.28) ficamos com $m_1A_1 = -m_2A_2$, ou $A_1/A_2 = -m_2/m_1$. Como definido anteriormente, Δx_1 e Δx_2 são proporcionais as amplitudes. Portanto, a razão entre $\Delta x_1/\Delta x_2 = -m_2/m_1$. Esse resultado implica no deslocamento das partículas em direções opostas e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas, ou seja, executam movimento vibracional [29, 33].

Outra maneira de tratarmos tal problema é introduzir as coordenadas internas, definidas como a variação das distâncias das ligações químicas e dos ângulos de valência entre essas ligações. As coordenadas em questão são muito utilizadas para o estudo das vibrações moleculares [29]. Aqui, definimos a coordenada interna, Δr , da ligação entre os átomos 1 e 2 como

$$\Delta r = \Delta x_2 - \Delta x_1. \quad (1.29)$$

Como consequência, obteremos equações separadas para translação (coordenada do

centro de massa) e para vibração (coordenada interna de ligação).

A expressão para a energia potencial é escrita em função da coordenada interna Δr , enquanto que a expressão para a energia cinética é dada utilizando as coordenadas cartesianas de deslocamento, sendo dadas por

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2 \quad \text{e} \quad T = \frac{1}{2}(m_1\Delta\dot{x}_1^2 + m_2\Delta\dot{x}_2^2), \quad (1.30)$$

respectivamente. Chamaremos de X a coordenada do centro de massa, sendo válida a equação

$$m_1\Delta x_1 + m_2\Delta x_2 = (m_1 + m_2)\Delta X. \quad (1.31)$$

Podemos substituir Δx_2 por $\Delta r + \Delta x_1$ na Eq. (1.31) e reescrever Δx_1 em função de ΔX e Δr , fornecendo

$$\Delta x_1 = \Delta X - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\Delta r. \quad (1.32)$$

Repetindo esse procedimento, mas agora substituindo Δx_1 por $\Delta x_2 - \Delta r$, obtemos

$$\Delta x_2 = \Delta X + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\Delta r. \quad (1.33)$$

Portanto, podemos calcular o valor das derivadas com relação ao tempo de Δx_1 e de Δx_2 e substituir na equação da energia cinética, tornando-a uma função explícita das variáveis $\Delta\dot{X}$ e $\Delta\dot{r}$,

$$T = \frac{1}{2} \left[(m_1 + m_2)\Delta\dot{X}^2 + \mu\Delta\dot{r}^2 \right]. \quad (1.34)$$

Logo, as equações de Lagrange ficam

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{r}} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta r} = 0 \quad (1.35)$$

e

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{X}} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta X} = 0, \quad (1.36)$$

resultando nas seguintes equações

$$\mu\Delta\ddot{r} + k\Delta r = 0 \quad (1.37)$$

e

$$(m_1 + m_2)\Delta\ddot{X} = 0. \quad (1.38)$$

A solução da Eq. (1.37), $\Delta r = A_0 \cos(2\pi\nu t + \phi)$, fornece

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.39)$$

que é a frequência do oscilador. A solução da Eq. (1.38), $\Delta\ddot{X} = 0$, corresponde a um movimento translacional.

As amplitudes absolutas dos modos normais de vibração são da ordem de 1 a 10(*pm*). As constantes elásticas das ligações simples, duplas e triplas entre átomos de carbono apresentam valores iguais a 4.5, 9.4 e 15.7 N/cm, respectivamente [33]. É possível notar que elas possuem uma relação praticamente linear com o número de ligações. Nesse caso, o aumento no número de ligações implica em maiores valores para k e, consequentemente, maiores valores para ν . Por exemplo, as vibrações das ligações triplas entre átomos de carbono ($C \equiv C$) ocorrem em frequências aproximadamente três vezes maiores do que a obtida para as vibrações das ligações simples ($C - C$), enquanto que ligações duplas ($C = C$), por sua vez, vibram com frequências (aproximadamente) duas vezes maiores do que as obtidas para as ligações simples ($C - C$) [31, 34].

Nossa abordagem sobre as vibrações moleculares, até o presente momento, foi baseada integralmente em modelos clássicos. No entanto, para uma compreensão mais realista da natureza, faz-se necessário abordarmos o problema utilizando outra ferramenta: a mecânica quântica.

1.3.2 Tratamento quântico

Para resolvermos o problema do oscilador harmônico utilizando a mecânica quântica, devemos estabelecer o Hamiltoniano do sistema, que representa a energia total, ou seja, a energia cinética mais a energia potencial

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}. \quad (1.40)$$

Na mecânica quântica, o operador de momento, $\mathbf{p}$, para o caso unidimensional, é dado por

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \text{com} \quad i = \sqrt{-1}, \quad (1.41)$$

no qual $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$).

No caso da molécula diatômica, adotaremos a coordenada interna $q = \Delta r$ e a massa reduzida μ . O operador de energia cinética é obtido aplicando o operador de momento $\mathbf{p}$ duas vezes sucessivamente, pois $\mathbf{T} = \mathbf{p}^2/2m$. Logo, $\mathbf{T}$ fica

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2}. \quad (1.42)$$

O operador de energia potencial para o oscilador harmônico é

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2}kq^2. \quad (1.43)$$

Aplicando tais operadores na equação de Schrödinger, $\mathbf{H}\Psi = \mathbf{T}\psi + \mathbf{V}\psi = \mathbf{E}\psi$, ficamos com

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{kq^2}{2}\psi = E\psi. \quad (1.44)$$

Vamos supor que uma possível solução para a função de onda, ψ , seja escrita na forma

$$\psi(q) = C \exp\left(\frac{-\alpha q^2}{2}\right), \quad (1.45)$$

cabendo verificar se ela satisfaz a Eq. (1.44). Calculando a segunda derivada para a ψ proposta e substituindo na equação de Schrödinger, obtemos a seguinte igualdade

$$\frac{\alpha\hbar^2}{2\mu} - \frac{\alpha^2\hbar^2 q^2}{2\mu} = E - \frac{kq^2}{2}. \quad (1.46)$$

Para que a igualdade na Eq. (1.46) seja satisfeita, devemos ter

$$E = \frac{\alpha\hbar^2}{2\mu} \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar}. \quad (1.47)$$

Dessa forma, como E é proporcional a α como definido acima, encontramos o seguinte valor para E

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{h}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{h\nu}{2}, \quad (1.48)$$

sendo ν o valor da frequência do oscilador clássico.

Esse resultado implica que, se a energia E tiver tal valor, a função de onda ψ satisfaz a Eq. (1.44) [29]. Se compararmos o resultado de Schrödinger com o postulado de Planck, temos quanticamente todos os autovalores deslocados para cima de $h\nu/2$. Em consequência, a energia mínima total para uma partícula ligada no potencial é $E = h\nu/2$. Essa é a energia de ponto zero, cuja existência é exigida pelo princípio da incerteza. Caso contrário, no fundo do poço, a posição e a energia (zero) seriam perfeitamente determinadas, violando esse princípio [29, 32, 33].

Para obtermos estados de energia mais alta (estados excitados), apresentamos duas maneiras: a primeira é multiplicar a função de onda, ψ , dada na Eq. (1.45), por um polinômio em q . Tal procedimento nos leva as funções de onda para o oscilador harmônico

$$\psi_n(q) = N_n H_n(\sqrt{\alpha}q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right), \quad (1.49)$$

de forma que N_n é um fator de normalização e $H_n(\sqrt{\alpha}q)$ são os polinômios de Hermite.

Ao realizar uma mudança de variável, $x = \sqrt{\alpha}q$, os polinômios apresentam as seguintes formas em função do número quântico vibracional n ,

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 & H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 & H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 & H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x. \end{aligned} \quad (1.50)$$

A segunda forma, de obter estados de mais alta energia, é aplicar o operador de criação, $a^\dagger$, sucessivamente no estado fundamental, $\psi_0(q)$, que nessa configuração é mais comumente escrito na forma de *braket*,

$$\begin{aligned} |1\rangle &= a^\dagger |0\rangle, \\ |2\rangle &= \left(\frac{a^\dagger}{\sqrt{2}}\right) |1\rangle = \left[\frac{(a^\dagger)^2}{\sqrt{2}}\right] |0\rangle, \\ |3\rangle &= \left(\frac{a^\dagger}{\sqrt{3}}\right) |2\rangle = \left[\frac{(a^\dagger)^3}{\sqrt{3!}}\right] |0\rangle, \\ &\vdots \\ |n\rangle &= \left[\frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}\right] |0\rangle. \end{aligned} \quad (1.51)$$

O operador de criação $a^\dagger$ é escrito em função dos operadores de posição, $\mathbf{x}$, e de momento $\mathbf{p}$. Uma discussão mais detalhada sobre esse processo pode ser encontrada nas referências [35, 36].

Os autovalores correspondentes serão dados por

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu. \quad (1.52)$$

Com a Eq. (1.52), podemos obter os seguintes valores de energia em função do número quântico vibracional: para $n = 0$, temos o valor de energia $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$, para $n = 1 \implies E_1 = \frac{3}{2}h\nu$, para $n = 2 \implies E_2 = \frac{5}{2}h\nu$, e assim por diante. Se houver transição entre estados consecutivos (regra de seleção $\Delta n = \pm 1$), ou seja, ocorrer absorção ou emissão de radiação, as diferenças de energia serão sempre iguais a $h\nu$ [29].

Na fig. 1.5 estão representadas as respectivas funções de onda do oscilador harmônico já normalizadas, segunda a equação

$$\psi_n = \left[\frac{\alpha}{\pi}\right]^{1/4} \left[\frac{1}{2^n n!}\right]^{1/2} H_n(\sqrt{\alpha}q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right), \quad (1.53)$$

e os correspondentes autovalores.

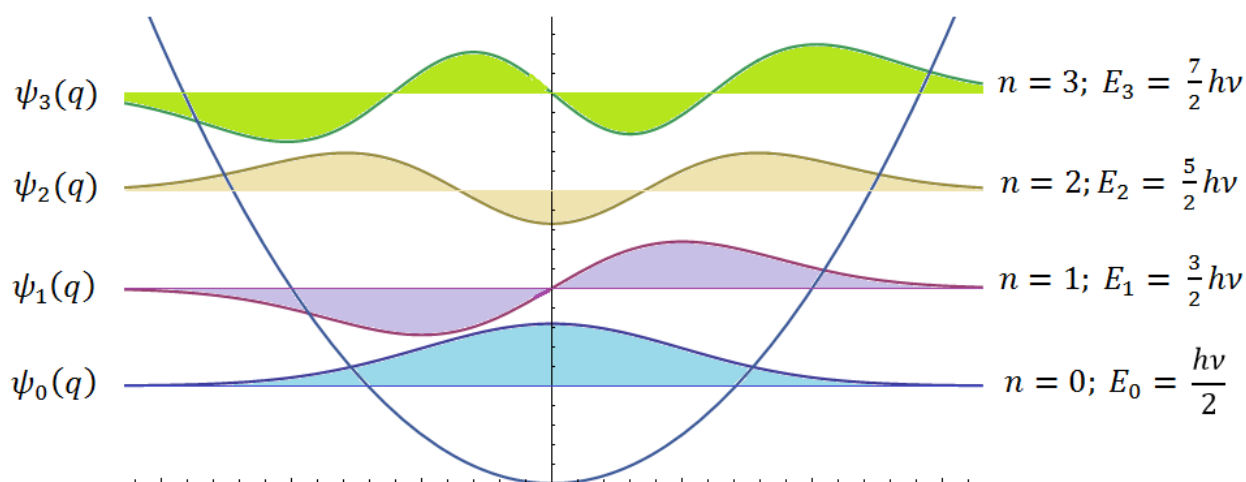


Figura 1.5: Funções de onda do oscilador harmônico.

Podemos observar que as funções de onda ψ com n par são funções pares, e as com n ímpar são funções ímpares. Obtidos os níveis de energia, precisamos determinar as condições para que ocorra transição entre os estados correspondentes, o que significa obter as regras de seleção do oscilador harmônico.

1.4 Regras de seleção

1.4.1 Espectro infravermelho

A interação da radiação IR com uma molécula somente é possível se a componente do vetor campo elétrico, $\vec{E}$, oscilar com a mesma frequência, ν , do momento de dipolo molecular, conseqüentemente, ocorrerá absorção da radiação, e a banda de absorção será proporcional a essa mudança. Matematicamente, podemos escrever tal condição como

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right) \neq 0. \quad (1.54)$$

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear, quando a molécula vibra, o momento de dipolo pode sofrer alteração. Para moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação, q . Portanto, podemos expandir o momento de dipolo em série de Taylor em função da coordenada q ,

$$\mu_k = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k}\right)_0 q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_k^2}\right)_0 q_k^2 + \dots, \quad (1.55)$$

em que μ_0 é o vetor de momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na região de equilíbrio. Na Eq. (1.55), o sub índice k refere-se as componentes x , y e z do momento de dipolo. Se considerarmos apenas pequenos deslocamentos em torno da

posição de equilíbrio, podemos desprezar termos de ordem mais alta.

Na mecânica quântica, a transição entre dois estados caracterizados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , é descrita pelo *momento de transição de dipolo*

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau, \quad (1.56)$$

ou, se considerarmos cada um de seus componentes, podemos escrever

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{mn} &= \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau, \\ (\mu_y)_{mn} &= \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau, \\ (\mu_z)_{mn} &= \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Os valores dessas integrais determinam a intensidade no IR, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para que haja transição entre dois estados distintos, é necessário que, pelo menos, uma das integrais na Eq. (1.57) seja diferente de zero. O momento de transição é causado pela perturbação do operador hamiltoniano pelo campo de radiação incidente, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$, de forma que $\mathbf{H}'$ é a perturbação no hamiltoniano. O campo elétrico $\mathbf{E}$ interage com o momento de dipolo μ produzindo uma variação, $\mathbf{E}\mu$, que é somada à energia do sistema. Agora, substituindo na expressão do momento de transição de dipolo a Eq. (1.55), e considerando a expansão em série de Taylor somente até a primeira ordem, temos

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu_0 \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq_k} \right)_0 \int \psi_m q_k \psi_n d\tau. \quad (1.58)$$

A primeira integral do lado direito da Eq. (1.58) é igual a zero, pela condição de ortogonalidade das funções de onda ψ (Essa integral só é diferente de zero no caso em que $m = n$, ou seja, no caso o qual não ocorre transição e μ_{mm} é o valor do dipolo permanente μ_0 e não mais do momento de transição). Para a segunda integral ser diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas duas condições: (i) $(d\mu/dq_k)_0 \neq 0$, ou seja, ocorra variação do momento de dipolo com a pequena vibração na posição de equilíbrio, como definido na Eq. (1.54), sendo a principal característica para que exista picos de absorção no espectro IR; (ii) $\int \psi_m q_k \psi_n \neq 0$. Para que esta integral seja diferente de zero o produto $\psi_m q_k \psi_n$ deve ser função par. Como q_k é função ímpar, temos o produto $\psi_m \psi_n$ também como uma função ímpar. Consequentemente, as duas funções de onda devem possuir paridade diferente.

A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta n = \pm 1$, sendo o sinal de “+” para absorção, e o sinal de “−” para emissão. Podemos observar, na fig. (1.6), que os níveis são igualmente espaçados por uma separação que corresponde a frequência vibracional [29].

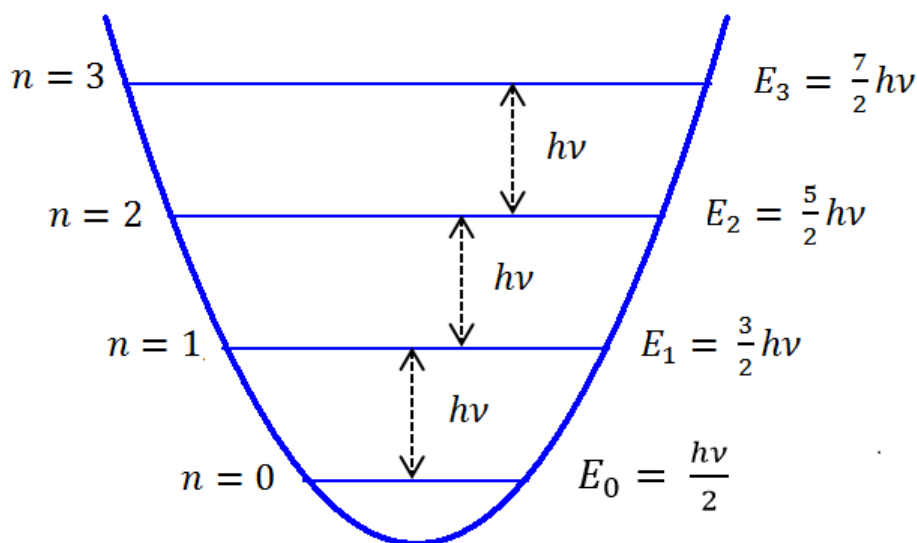


Figura 1.6: Níveis de energia e transições do oscilador harmônico.

1.4.2 Espalhamento Raman

O espalhamento inelástico de luz (fótons), denominado por efeito *Raman* após sua descoberta experimental, fornece um segundo método para compreender os intervalos de frequências associados às vibrações e às rotações moleculares. Raman e Krishnan descobriram o efeito em Calcutá - Índia, em 1928, quando estudavam o espalhamento de luz solar, selecionando o comprimento de onda quase monocromático com a utilização de um filtro, por líquidos. O interesse na descoberta desse fenômeno foi tamanha que, no final daquele ano, aproximadamente, setenta artigos já haviam sido publicados sobre o assunto. Smekal, na Áustria, tinha previsto que tal efeito era possível de se compreender do ponto de vista teórico. Landsberg e Mandelstam, na Rússia, observaram independentemente o efeito de espalhamento de luz no quartzo e publicaram seus resultados logo após o artigo de Raman e Krishnan ter sido publicado na revista *Nature* [30].

Na espectroscopia Raman, a amostra pode ser irradiada por lasers nas regiões do UV, visível ou infravermelho do espectro eletromagnético. Podemos classificar a radiação espalhada em dois tipos: como primeiro, o espalhamento *Rayleigh*, que ocorre para a maioria dos fótons espalhados pelas moléculas e possui a mesma frequência da radiação incidente, ν_0 (espalhamento elástico). O outro tipo é classificado como espalhamento Raman, de forma que as frequências dos fótons espalhados diferem da radiação incidente, $\nu_0 \pm \nu_m$, sendo ν_m a frequência vibracional da molécula (espalhamento inelástico) [24, 29, 30, 33].

A fig. 1.7 ilustra o mecanismo de obtenção do espectro Raman. Nesta configuração, um laser de *Nd – YAG* sofre duas reflexões até atingir perpendicularmente a primeira superfície da amostra. Em seguida, toda radiação espalhada passa por uma lente coletora,

por um filtro, por um interferômetro e atinge o detector, respectivamente. O interferômetro tem como principal vantagem medir todas as frequências simultaneamente, tornando o tempo de aquisição dos espectros extremamente rápido (esse assunto será discutido em detalhes na seção sobre os espectrômetros por transformada de Fourier). Aqui, é válido mencionar que vários mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo, tais como: absorção, espalhamento e fluorescência. O filtro utilizado nesse processo bloqueia toda a radiação incidente oriunda do espalhamento Rayleigh, deixando passar somente a radiação inelástica. Portanto, o sinal captado no detector contém apenas a radiação com as frequências diferentes da radiação incidente.

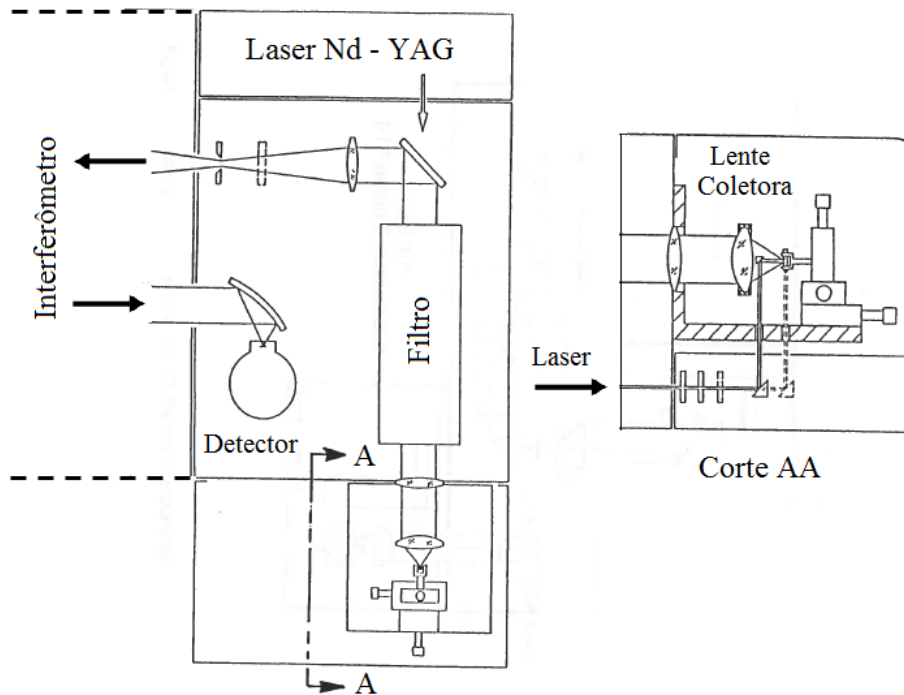


Figura 1.7: Modelo de um espectrômetro FT - Raman convencional.

Com o uso da teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado da seguinte forma: A expressão para a magnitude do campo elétrico, $\vec{E}$, de uma onda eletromagnética (feixe laser) oscilando com o tempo, t , é dada por

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) , \quad (1.59)$$

sendo E_0 a amplitude da onda e ν_0 a frequência do laser. Se uma molécula diatômica é irradiada por esse laser, um momento de dipolo elétrico $\mathbf{P}$ é induzido,

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1.60)$$

Na Eq. (1.60), α é uma constante de proporcionalidade, chamada polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_m , o deslocamento nuclear q é descrito

como

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (1.61)$$

em que q_0 é a amplitude vibracional. Para uma pequena amplitude de vibração, α é uma função linear de q . Logo, podemos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (1.62)$$

Na Eq. (1.62), α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial\alpha/\partial q)_0$ é a taxa que α varia com relação a coordenada q , avaliada na posição de equilíbrio.

Agora, podemos reescrever a Eq. (1.60) substituindo os valores de α e q .

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t). \end{aligned} \quad (1.63)$$

Utilizando a seguinte identidade trigonométrica $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, temos

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \}. \quad (1.64)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo, aparecem radiações espalhadas com frequência $\nu_0 - \nu_m$ (espalhamento Stokes) e $\nu_0 + \nu_m$ (espalhamento Raman anti-Stokes). Para que esse termo contribua, é necessário que $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada interna q em torno da posição de equilíbrio [28, 29].

De fato, uma relação simples relacionando $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ não se aplica, pois ambos os vetores possuem três componentes nas direções x , y e z . Portanto, podemos reescrever a Eq. (1.60) na forma

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (1.65)$$

Obviamente, também podemos utilizar a notação matricial, representada na Eq.

(1.66),

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.66)$$

A primeira matriz, do lado direito, é chamada de *tensor de polarizabilidade*. No espalhamento Raman, esse tensor é simétrico; $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ [28]. O momento de transição induzido pode ser escrito como

$$P_{mn} = E \cdot (\alpha_{ij})_{mn}, \quad (1.67)$$

em que $(\alpha_{ij})_{mn}$ são os componentes do tensor de polarizabilidade.

Para que as transições entre os estados vibracionais m e n ocorram, devemos considerar os componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, no qual i e j correspondem as coordenadas x , y ou z . Com um raciocínio análogo ao empregado no caso do momento de transição de dipolo, temos que, para haver atividade no Raman, pelo menos um dos componentes das seis integrais do momento de transição

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (1.68)$$

não seja nulo.

Logo, considerando a expansão em série de Taylor (Eq. (1.62)), até primeira ordem, e substituindo na Eq. (1.68), obtemos

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau. \quad (1.69)$$

A primeira integral do lado direito, na Eq. (1.69), é nula devido à ortogonalidade das funções de onda, ψ_m e ψ_n . Para o caso em que $m = n$, o primeiro termo equivale ao espalhamento Rayleigh. Com relação ao segundo termo, duas condições devem ser satisfeitas: **(i)** $(d\alpha_{ij}/dq)_0 \neq 0$, pelo menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade oscile nas proximidades da posição de equilíbrio; **(ii)** $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$. Essa última condição nos remete à paridade das funções de onda, como já discutido para a atividade no infravermelho. Aqui, a regra de seleção para o oscilador harmônico também é $\Delta\nu = \pm 1$, sendo o sinal de “+” para Stokes e o sinal de “-” para anti-Stokes [29].

O espectro Raman apresenta simetricamente, em relação a linha Rayleigh, uma banda do lado de frequências mais baixas, a banda de Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, a banda anti-Stokes, como visualizado na fig. 1.8. Classicamente as duas deveriam apresentar a mesma intensidade, mas observamos que a Stokes é mais intensa que a anti-Stokes. Esse comportamento pode ser compreendido pela lei de distribuição

de Maxwell-Boltzmann [28, 29, 37].

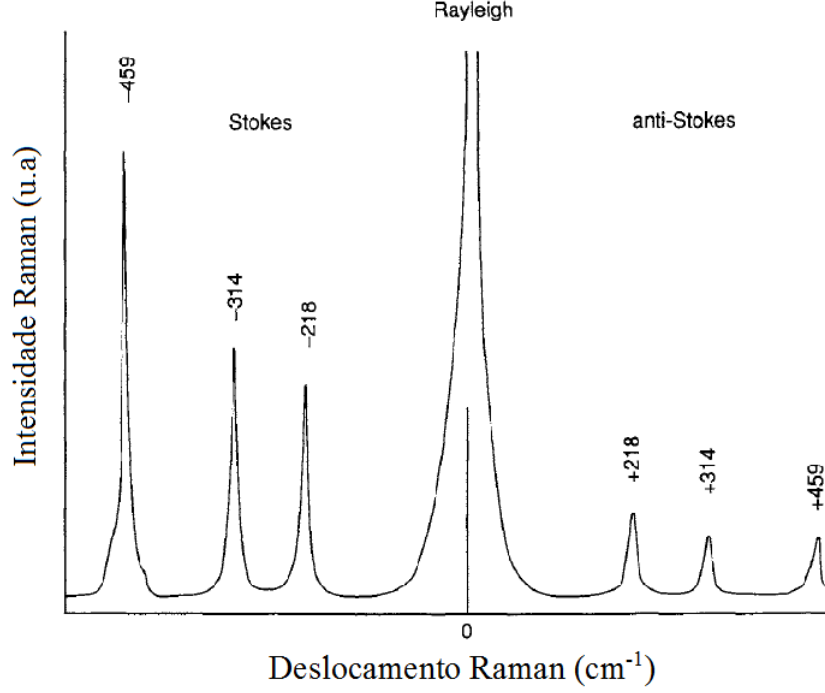


Figura 1.8: Espectro Raman do tetracloreto de carbono - CCl_4 com excitação em 488.0 nm [28].

A distribuição de Maxwell-Boltzmann fornece a probabilidade de transição entre uma partícula que está no primeiro estado excitado $n = 1$ e o estado fundamental $n = 0$, sendo definida como

$$\frac{P_{n=1}}{P_{n=0}} = e^{(-\Delta E/k_B T)}, \quad (1.70)$$

de forma que ΔE é a diferença de energia dos dois estados, k_B a constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ Joules/K}$) e T a temperatura absoluta. Como exemplo, para $\tilde{\nu} = 4.160 \text{ cm}^{-1}$ (molécula de hidrogênio), $P(n = 1)/P(n = 0) = 2.19 \times 10^{-9}$. Portanto, a maioria das moléculas encontram-se no estado fundamental. Por outro lado, se $\tilde{\nu} = 213 \text{ cm}^{-1}$ (molécula de iodo), a razão é 0.36. Logo, aproximadamente, 27% das moléculas de I_2 estão no primeiro estado excitado [28].

A intensidade das bandas no espectro Raman de um composto são determinadas pela mudança na polarizabilidade, α , que ocorre durante a vibração. Assim, a expressão para a intensidade de qualquer banda no espectro Raman é dada por

$$I_{Raman} = K I_L (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4 \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)^2, \quad (1.71)$$

em que I_L é a potência do laser na amostra, $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i$ é o número de onda no qual a banda está localizada, e $(d\alpha/dQ)$ é a mudança da polarizabilidade com relação a coordenada

normal de vibração. Esse parâmetro denomina-se equivalente Raman da absortividade, ocasionalmente, chamado de *Raman cross section*. A constante de proporcionalidade, K , depende da geometria óptica, da sensibilidade do detector e da amplificação [37].

Os mecanismos de espalhamento estão representados na fig. 1.9. No espalhamento Raman Stokes, a molécula que está no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e, em seguida, decai para um estado vibracional excitado, de energia e_ν . Consequentemente, o fóton espalhado terá energia menor do que o fóton incidente, $h\nu_0 - e_\nu$. No caso do espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, ela volta ao mesmo nível de energia inicial, e o fóton é espalhado sem alteração de frequência (espalhamento elástico).

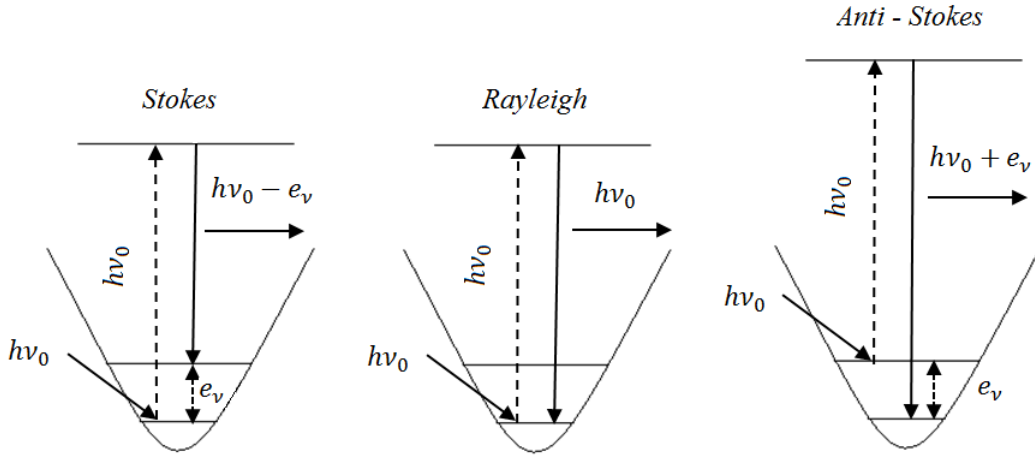


Figura 1.9: Esquema dos mecanismos de espalhamento

No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já em um estado excitado, e, após a interação, a molécula decai para o estado fundamental. Essa diferença de energia é transferida ao fóton, que é espalhado com energia maior do que a incidente, $h\nu_0 + e_\nu$. Como mencionado, a população dos estados excitados segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Portanto, devemos esperar que as bandas anti-Stokes possuam intensidades menores do que as bandas Stokes [29]. Esse fato se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades fica

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^4 \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right). \quad (1.72)$$

Assim, para frequências mais baixas, as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas, para frequências vibracionais muito altas, é difícil observar as bandas anti-Stokes.

1.5 Oscilador anarmônico

Como discutido na seção 1.3, os níveis de energia para um oscilador harmônico são igualmente espaçados, independentemente do valor de sua energia. No entanto, para uma molécula real, observamos que esse modelo não é totalmente válido. Por exemplo, no espectro do HCl , notamos, além da banda fundamental em $\tilde{\nu} = 2886 \text{ cm}^{-1}$, o aparecimento de bandas com aproximadamente o dobro, o triplo, etc. dessa frequência, embora seja com intensidade muito menor. Esse fenômeno é explicado considerando a anarmonicidade mecânica e a elétrica do oscilador.

A anarmonicidade mecânica surge quando levamos em consideração termos de maior ordem na expansão em série de Taylor do potencial. Geralmente, é suficiente considerarmos termos até 3ª ordem,

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dq^3} \right)_0 q^3. \quad (1.73)$$

Como consequência, a curva potencial não terá mais a forma parabólica, e a deformação da curva potencial gera perda de simetria nas funções de onda [29]. Se todos os modos vibracionais fossem estritamente harmônicos, nenhuma transição envolvendo variação de Δn por mais do que ± 1 seria permitido. O efeito da anarmonicidade é amplificar essa regra de seleção, isso significa tornar $|\Delta n| > 1$ permitido. Sendo assim, as bandas de superposição (*overtones*) ($\Delta n_i = 2, 3, \dots$) e de combinação (*combination*) ($\Delta n_i = 1, 2, \dots; \Delta n_j = 1, 2, \dots$), em que j representa um modo vibracional diferente, aparecem, comumente, com baixa intensidade na região do espectro IR médio de compostos orgânicos, juntamente com as bandas envolvendo transições fundamentais ($\Delta n_i = 1$) [30]. A anarmonicidade nos possibilita determinar, com maior precisão, o valor exato das frequências harmônicas [29].

A anarmonicidade elétrica determina a intensidade das bandas e ocorre ao considerar os termos de maior ordem no desenvolvimento em série do momento de dipolo, μ , para o espectro no IR,

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 \mu}{dq^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (1.74)$$

Para a intensidade da primeira harmônica é suficiente considerar o termo quadrático. Para a segunda harmônica, não se deve desprezar o termo cúbico,

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 \mu}{dq^3} \right)_0 q^3. \quad (1.75)$$

O mesmo procedimento é aplicável no Raman, ainda que seja preciso realizar esse desenvolvimento com respeito a polarizabilidade, α .

Uma expressão simples que descreve o comportamento da energia potencial na si-

tuação na qual levamos em conta a anarmonicidade do oscilador harmônico, é dada pela função potencial do tipo Morse

$$V = D_e(1 - e^{-\beta q})^2, \quad (1.76)$$

em que D_e é a energia de dissociação e β é a medida da curvatura no fundo do poço de potencial. O valor de β pode ser encontrado calculando a segunda derivada da Eq. (1.76) e lembrando que a segunda derivada do potencial com relação à coordenada q é igual a constante de força k , calculada no ponto $q = 0$. A expressão resultante é

$$\beta = \tilde{\nu} \sqrt{2\pi^2 c \mu / D_e h}, \quad (1.77)$$

sendo $\tilde{\nu}$ e D_e dados em cm^{-1} e $h = 6,626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$. Logo, se a equação de Schrödinger é resolvida utilizando essa função potencial, os autovalores não serão mais dados pela Eq. (1.52), mas pela seguinte expressão [29]

$$E_n = hc\omega_e(n + \frac{1}{2}) - hc\chi_e\omega_e(n + \frac{1}{2})^2 + \dots, \quad (1.78)$$

na qual ω_e é o número de onda corrigido pela anarmonicidade, e $\chi_e\omega_e$ representa a magnitude da anarmonicidade. A Eq. (1.78) mostra que os níveis de energia do oscilador anarmônico não são mais equidistantes e que a distância entre os níveis diminui gradativamente com o aumento da frequência ν , como pode ser visualizado na fig. 1.10. De fato, correções na anarmonicidade só foram realizadas em moléculas diatômicas, devido a elevada complexidade para os cálculos no caso de grandes moléculas [28].

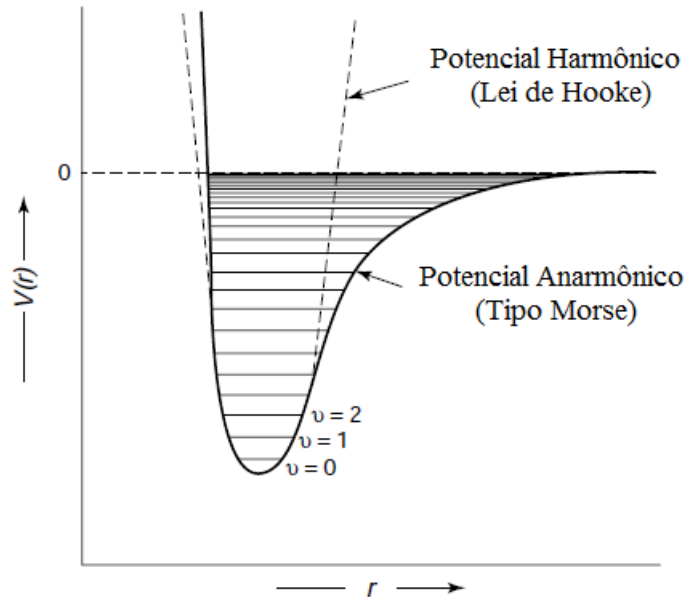


Figura 1.10: Energia potencial de uma molécula diatômica em função da distância da separação r entre os átomos para o caso de um oscilador harmônico (linha tracejada) e oscilador anarmônico (linha sólida) [30].

A força necessária para comprimir uma molécula por uma distância definida é maior do que a força necessária para estica-la [33], e a constante de anarmonicidade, $\chi_e\omega_e$, em geral, é maior para vibrações envolvendo átomos leves, em que a amplitude de vibração é considerável e pequena para vibrações envolvendo átomos pesados. Dessa forma, para uma ligação envolvendo átomos de hidrogênio, a anarmonicidade é grande. Por exemplo, para a molécula de HCl , $\chi_e\omega_e$ é igual a 52 cm^{-1} ; enquanto que para DCl (D é conhecido como deutério, um isótopo do H) vale 27 cm^{-1} ; já para H_2 temos 118 cm^{-1} ; e para D_2 é 64 cm^{-1} [29].

1.6 Vibrações de moléculas poliatômicas

Até o presente momento, estudamos, em detalhes, o modelo do oscilador harmônico, para descrever a frequência de moléculas diatômicas, nas quais somente um modo de vibração (estiramento: alongamento ou contração) ocorre ao longo da ligação química conectando os núcleos dos átomos. No entanto, como neste trabalho investigaremos blends de óleo diesel/combustíveis alternativos que possuem um número total de átomos de carbono variando de 7 à 18 por molécula, e, principalmente, pelo fato de que ainda no século XXI uma das principais fontes de compostos orgânicos na Terra é o petróleo — que consiste em uma mistura complicada de compostos com a predominância de hidrocarbonetos (os alcanos, desde o metano até os de cerca de 30 carbonos, são os componentes principais da fração hidrocarbônica [38]), — faz-se preciso utilizar outras ferramentas para compreender os tipos de vibrações de tais estruturas.

Assim sendo, para moléculas poliatômicas, a situação é muito mais complexa, pois todos os núcleos realizam suas próprias oscilações harmônicas. Entretanto, é possível demonstrar que qualquer dessas vibrações complicadas pode ser expressa como uma superposição de um número de “*vibrações normais*” ou modos normais, que são completamente independentes um do outro [28]. Em geral, um modo normal é um movimento sincronizado, independente, de átomos ou de grupos de átomos que podem ser excitados sem provocar a excitação de nenhum outro modo normal [39].

A fim de visualizar os modos normais, vamos considerar um modelo mecânico simples para a molécula de CO_2 , na qual seus átomos estão conectados por molas de constante de força k , como apresentado na fig. 1.11. Os átomos de carbono e oxigênio estão representados por círculos preto e branco, e suas dimensões são proporcionais aos seus pesos atômicos, respectivamente.

Agora, vamos deslocar as ligações $C - O$ e liberá-las, simultaneamente, como indicado na fig. 1.11(A). Consequentemente, os átomos vão se mover na direção horizontal ao longo do eixo principal da molécula de CO_2 . Esse é um dos modos normais desse modelo, o chamado estiramento simétrico. Para uma molécula de CO_2 , tal modo ocorre em uma frequência de 1340 cm^{-1} . Na situação (B), nós distendemos apenas uma ligação

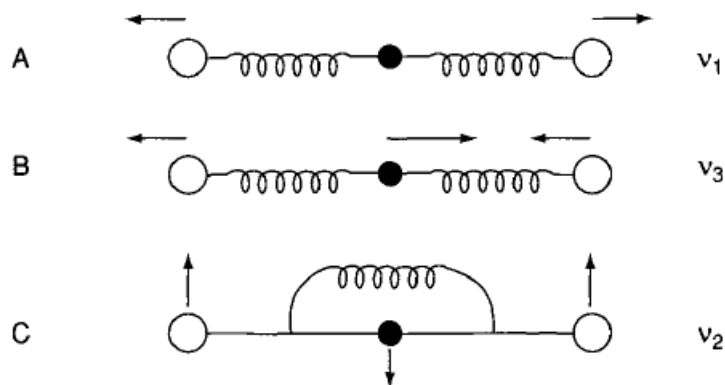


Figura 1.11: Modos normais de vibrações da molécula de CO_2 [28].

e comprimimos a outra e, novamente, liberamos as duas simultaneamente. Esse é outro modo normal definido por estiramento antissimétrico, com frequência de 2350 cm^{-1} . Finalmente, vamos considerar a situação (C), na qual os átomos são deslocados em direções perpendiculares, mas em sentidos opostos um em relação ao outro. Este é o terceiro tipo de modo normal, chamado flexão simétrica, com a frequência em 667 cm^{-1} .

Todos esses modos normais são fáceis de intuir quando considerados separadamente. Entretanto, se passarmos para um nível microscópico, seria impossível de identificá-los separadamente. Numa situação mais factível, imaginemos que, ao invés de realizar esses pequenos deslocamentos, nós dêssemos uma martelada no mesmo sistema. Então, esse modelo iria realizar um movimento extremamente complicado, com nenhuma similaridade com os modos normais descritos acima. Contudo, se fotografássemos tal modelo utilizando uma câmera estroboscópica com sua frequência de flashes ajustada com as frequências dos modos normais, nós veríamos que cada situação ilustrada na fig. 1.11 seria reproduzida rigorosamente. Assim, o que acontece em uma situação real, é que substituímos a câmera por um instrumento infravermelho ou Raman que somente detecta os modos normais [28].

Uma molécula que possui N átomos tem $3N$ graus de liberdade, três estão relacionados ao movimento de translação nas direções paralelas aos eixos do sistema cartesiano de coordenadas (x , y e z), três estão relacionadas ao movimento de rotação em torno de cada eixo x , y e z . Os outros três restantes $3N - 6$ fornecem o número de maneiras que os átomos na molécula podem vibrar, ou seja, o número de *modos vibracionais* [28, 30]. Como vimos, esse último altera as distâncias entre os átomos: os comprimentos das ligações químicas e os ângulos entre os átomos. No caso de moléculas lineares, o número de modos vibracionais é $3N - 5$, pois a rotação em torno do próprio eixo molecular não ocorre. No caso da molécula de CO_2 , nós temos $3 \times 3 - 5 = 4$ modos normais. O quarto modo não está ilustrado na fig. 1.11, embora seja análogo ao modo de flexão (situação (C)), em que as vibrações, ao invés de serem para cima e para baixo, saem e entram no plano da página. De fato, a única diferença está na direção de vibração (90°), uma vez que suas frequências são iguais. Tal conjunto de vibrações é chamado de duplamente

degenerado.

Como discutido anteriormente, a regra geral para a atividade no infravermelho é de ocorrer variação do momento de dipolo durante a execução de um determinado movimento, correspondente a um ou mais modos normais de uma molécula. Muitas vezes, é possível identificar essa alteração pela simples inspeção dos movimentos. Como exemplo, no caso da molécula de CO_2 , o estiramento simétrico (fig. 1.11 - A) deixa inalterado o momento de dipolo, fazendo com que este modo seja inativo no infravermelho. No entanto, os modos de estiramento antissimétrico e flexão (fig. 1.11 - B e C) alteram o momento de dipolo, deixando a molécula assimétrica, e por consequência, ambos são ativos no infravermelho [27, 39]. Um outro exemplo no qual podemos observar tais alterações é encontrado para a molécula de H_2O . A fig. 1.12 mostra que, para os três modos normais de vibração da molécula de água, ocorre variação do momento de dipolo. Logo, todos os modos são ativos no infravermelho.

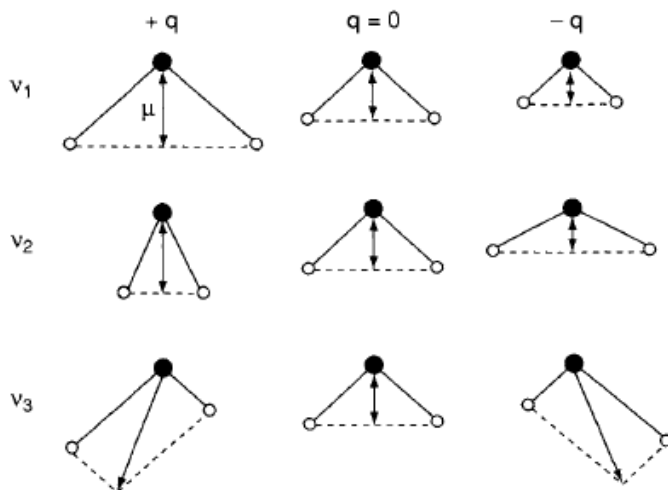


Figura 1.12: Alteração do momento de dipólo da molécula de H_2O durante cada modo normal de vibração [28].

No caso do espalhamento Raman, os modos normais de vibração só serão ativos se houver variação da polarizabilidade, o que, em algumas situações, é bastante trabalhoso de avaliar por meio de uma simples inspeção. Considerando, novamente, a molécula linear de CO_2 , temos que sua nuvem eletrônica tem um formato alongado, que se assemelha a uma melancia, com seções transversais circulares. Então, podemos dizer que os elétrons são mais polarizáveis (maior α) ao longo da ligação química do que na direção perpendicular a ela. Se nós plotarmos α_i (α na i -ésima direção) a partir do centro de gravidade em todas as direções, obteremos uma superfície tridimensional (um volume). Por convenção, plota-se $1/\sqrt{\alpha_i}$ ao invés de α , e a estrutura tridimensional resultante é chamada de *elipsoide de polarizabilidade* [28]. A fig. 1.13 ilustra as alterações do elipsoide que surge durante as vibrações da molécula de CO_2 .

Em termos do elipsoide de polarizabilidade, cabe afirmar que uma vibração é ativa

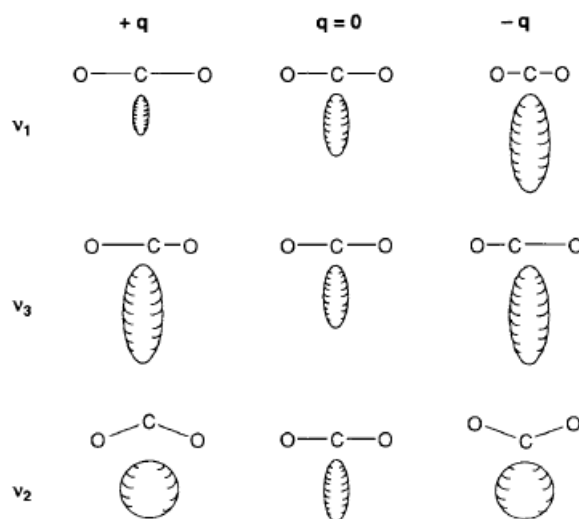


Figura 1.13: Alterações do elipsoide de polarizabilidade durante as vibrações da molécula de CO_2 [28].

no Raman se o *tamanho*, a *forma* ou a *orientação* muda durante a vibração normal. Para a vibração ν_1 , na fig. 1.13, o tamanho do elipsoide muda gradativamente; o que significa que os elementos da diagonal principal (α_{xx} , α_{yy} e α_{zz}), dados na Eq. (1.66), estão variando simultaneamente. Assim, dizemos que esse modo é Raman ativo. Por outro lado, embora o tamanho do elipsoide mude durante a vibração ν_3 , os elipsoides são idênticos nas duas extremidades dos deslocamentos ($+q$ e $-q$). Assim, a vibração não é ativa no Raman se considerarmos um pequeno deslocamento. A diferença entre os modos ν_1 e ν_3 é mostrada na fig. 1.14 por meio dos gráficos de α em função de q . É possível observar que a condição necessária $(d\alpha/dq)_0$ para ter atividade Raman é satisfeita na região próxima da posição de equilíbrio apenas para ν_1 . Com respeito ao modo ν_2 , apesar do formato se modificar durante a vibração, o tamanho e o formato são idênticos nas extremidades do deslocamento. Por isso, este modo também não apresenta atividade Raman pela mesma razão daquela discutida para ν_3 .

A fig. 1.15 mostra as mudanças do elipsoide de polarizabilidade para os modos normais de vibrações da molécula de H_2O . O modo ν_1 é ativo no Raman, assim como é o modo ν_1 para a molécula de CO_2 . O modo ν_2 também é ativo no Raman, uma vez que tanto o tamanho como o formato do elipsoide mudam em função de q . Em termos do tensor de polarizabilidade, α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} variam em proporções diferentes. Por último, o modo ν_3 também é ativo, pois sua orientação está mudando durante a vibração (tamanho e formato são iguais). Essa atividade ocorre porque um elemento fora da diagonal principal (α_{yz} neste caso) da matriz do tensor de polarizabilidade está variando [28]. Portanto, podemos afirmar que todos os modos normais da molécula de água são ativos no Raman, assim como no infravermelho.

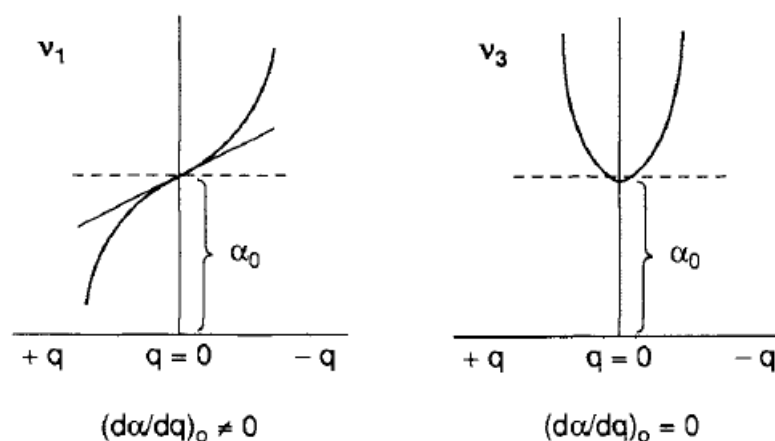


Figura 1.14: Polarizabilidade em função da coordenada interna q para os modos normais ν_1 e ν_3 da molécula de CO_2 [28].

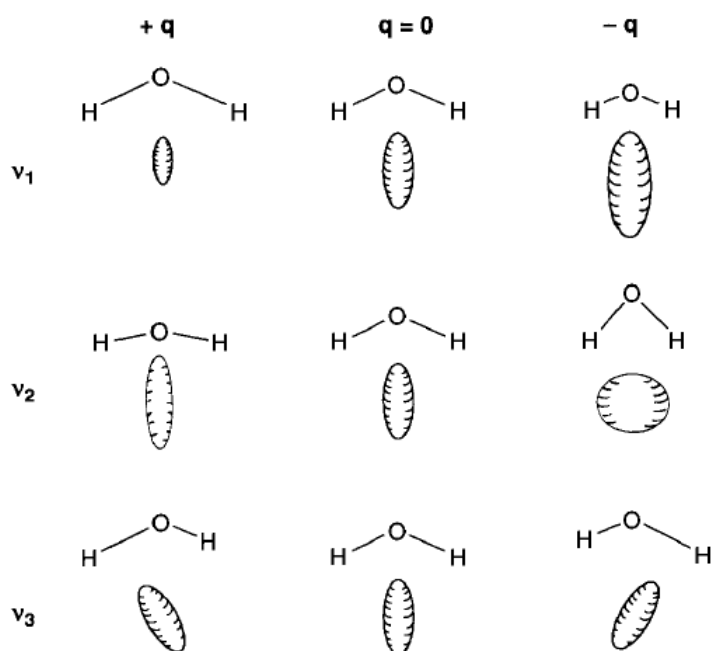


Figura 1.15: Alterações do elipsoide de polarizabilidade correspondentes aos modos normais da molécula de H_2O [28].

Aqui, podemos concluir que, para a molécula de CO_2 , a vibração que é simétrica em relação ao centro de gravidade da molécula é ativa no Raman e inativa no infravermelho. Por outro lado, as vibrações que são antissimétricas com relação ao centro de gravidade, são inativas no Raman e ativas no infravermelho. Essa relação é conhecida como *princípio de exclusão mútuo* e definida como segue: se uma molécula tiver um centro de simetria, nenhum modo pode ser simultaneamente ativo no infravermelho e no Raman. Tal regra se aplica ao CO_2 , mas não às moléculas de H_2O ou de CH_4 , pois nenhuma das duas

moléculas possui centro de simetria [28,39].

Os exemplos discutidos acima mostram que as atividades no infravermelho e no Raman podem ser determinadas pelo estudo das coordenadas normais. Entretanto, essa simples abordagem não se aplica para o caso de moléculas grandes e complexas. Nesse caso, precisamos fazer uso da teoria de grupos para determinar se há atividade no infravermelho e no Raman dos modos normais de tais moléculas. Devemos pensar que uma molécula pode ser considerada como um conjunto de osciladores acoplados; o que acontece no estudo das coordenadas normais é desacoplar os osciladores em modos normais, tratados como osciladores simples, descritos pelas chamadas coordenadas normais [28,29,33,39]. Contudo, neste trabalho, não cabe a abordagem desse aspecto.

1.7 Sub-regiões do infravermelho

Para facilitar a interpretação de um espectro de absorção, por exemplo, via *FT-IR*, podemos dividir a região do infravermelho em três sub-regiões: infravermelho médio (*IVM*), próximo (*IVP*) e distante (*IVD*). Felizmente, a interpretação do espectro é simplificada pelo fato de que as bandas de absorção podem ser identificadas para específicas partes na molécula, gerando o que denominamos de frequências de grupo. A análise quantitativa fornece certas vantagens sobre outras técnicas analíticas, tais como espectroscopia UV/visível e análise cromatográfica. Nesse contexto, a técnica de absorção pode ser utilizada para análise de um determinado componente em uma mistura, especialmente quando os compostos são iguais quimicamente ou possuem propriedades físicas muito semelhantes (por exemplo, isômeros estruturais, densidade, difusividade térmica, etc.) [27]. As intensidades das bandas no espectro de uma mistura são geralmente proporcionais às concentrações dos componentes separadamente. Logo, é possível determinar a concentração de uma determinada substância ou realizar uma análise de múltiplos componentes [33]. A seguir, são apresentadas as três sub-regiões do infravermelho.

1.7.1 Infravermelho médio - *IVM*

Esta região é definida entre $(4000 - 400\text{cm}^{-1})$ e pode ser dividida aproximadamente em quatro regiões. As regiões são definidas da seguinte forma: estiramento entre átomos envolvendo ligações do tipo **X-H**, que estão relacionadas com a distância entre os átomos, ocorrendo entre $4000 - 2500\text{cm}^{-1}$; região das ligações triplas ($2500 - 2000\text{cm}^{-1}$); região das ligações duplas ($2000 - 1500\text{cm}^{-1}$); região da impressão digital (*fingerprint region*), localizada entre $1500 - 600\text{cm}^{-1}$.

As vibrações fundamentais na região de $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ocorrem geralmente devido aos estiramentos entre O-H, C-H e N-H. O estiramento do tipo O-H produz uma banda larga que ocorre no intervalo de $3700 - 3600\text{ cm}^{-1}$. No caso do N-H, a banda de absorção

está localizada entre 3400 e 3300 cm^{-1} . Essa banda de absorção é comumente mais nítida do que as do tipo O-H e pode, portanto, ser facilmente diferenciada. Bandas provenientes de estiramento do tipo C-H de compostos alifáticos, ocorrem no intervalo de 3000 - 2850 cm^{-1} . Se a ligação C-H é adjacente a uma ligação dupla ou anel aromático, o número de onda $\tilde{\nu}$ da banda de absorção aumenta e passa a absorver entre 3100 e 3000 cm^{-1} . Essa última região é de extrema importância quando se trabalha com combustíveis líquidos, principalmente com combustíveis derivados de petróleo.

Absorção devido às vibrações entre átomos envolvendo ligações triplas surgem na região entre 2500 - 2000 cm^{-1} , por causa da intensa constante de força k (o valor da constante de força k é praticamente linear com o número de ligações entre os átomos). Ligações do tipo $C \equiv C$ absorvem entre 2300 e 2050 cm^{-1} , enquanto que o grupo nitrilo ($C \equiv N$) ocorre entre 2300 e 2200 cm^{-1} . Esses dois tipos de estruturas podem ser distinguidos pois o estiramento do tipo $C \equiv C$ é normalmente muito fraco, enquanto que $C \equiv N$ apresenta intensidade média. Essas são as absorções mais comuns nesta região, mas ainda podemos nos deparar com absorção do tipo X-H, em que X, nesta situação, deve ser um átomo tão massivo quanto o Fósforo ou o Silício, ocorrendo próximo de 2400 e 2200 cm^{-1} , respectivamente.

As principais bandas compreendidas na região entre 2000 - 1500 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento dos grupos $C = C$ e $C = O$. O estiramento relacionado às vibrações da Carbonila origina uma das bandas de absorção mais fácil de identificação no espectro IR, sempre presente nos espectros de absorção de combustíveis que contêm água, como o etanol. Ela é geralmente a banda mais intensa do espectro e, dependendo do tipo de ligação $C = O$, ocorre no intervalo de 1830 a 1650 cm^{-1} . É possível notar também que carbonilas metálicas podem absorver acima de 2000 cm^{-1} . Estiramento devido às ligações do tipo $C = C$ são muito mais fracas e ocorrem numa região em torno de 1650 cm^{-1} , mas tal banda está geralmente ausente nos espectros de absorção, devido a razões relacionadas à simetria ou ao momento de dipolo. Estiramentos do tipo $C = N$ também estão presentes neste intervalo e, geralmente, apresentam um pico intenso de absorção.

A região definida entre 1500 - 650 cm^{-1} geralmente contém uma série muito complicada de picos de absorção, podendo variar por centenas de números de onda, mesmo para moléculas similares. As absorções são principalmente devido às vibrações do tipo flexão e do esqueleto da molécula (*Skeletal vibration*), no qual pequenos efeitos estéricos ou eletrônicos da própria molécula levam a grandes deslocamentos do número de onda (frequência). Portanto, é mais complexo selecionar picos individuais correspondentes a ligações entre os átomos nessa região do que na região com maiores números de onda. O espectro de uma molécula pode conter uma centena ou mais de picos, embora não haja necessidade de analisar a grande maioria. O espectro nessa região pode ser considerado como uma “*impressão digital*” da molécula e, por isso, ela é classificada como “*fingerprint region*” [27].

1.7.2 Infravermelho próximo - *IVP*

As bandas observadas na região entre 13000 e 4000 cm^{-1} são superposições (*overtone*s) ou combinações das bandas de estiramento fundamentais que ocorrem no intervalo de 3000 a 1700 cm^{-1} . As bandas envolvidas são geralmente decorrentes de vibrações envolvendo moléculas, como C-H, N-H e O-H. As bandas resultantes no IR próximo são geralmente fracas em intensidade, e, normalmente, a intensidade diminui por um fator de 10 de um *overtone* para o próximo [27,30]. As bandas nessa região estão frequentemente sobrepostas, tornando-as menos úteis do que na região do IVM para análises qualitativas. Entretanto, existem diferenças importantes entre posições na região do IVP de distintos grupos funcionais e tais discrepâncias, muitas vezes, podem ser exploradas para análises quantitativas [27].

1.7.3 Infravermelho distante - *IVD*

A região mais próxima da região de micro-ondas é a do IVD, a qual está definida no intervalo de 400 - 100 cm^{-1} . Essa região é mais limitada do que a do IVM para correlações do espectro - estrutura molecular, mas fornece informações com relação às vibrações de moléculas que contêm átomos pesados (especialmente para compostos inorgânicos, átomos halogenados e compostos organometálicos), vibrações do esqueleto molecular, torções moleculares e vibrações da rede cristalina [27]. A maioria das moléculas orgânicas não absorvem no IVD, limitando os tipos de moléculas que podem ser utilizadas para análise neste intervalo de número de onda [40].

Portanto, a observação de determinadas bandas em uma das três regiões discutidas acima, usualmente indica a presença de um determinado grupo funcional específico da molécula. Várias tabelas de correlação espectro/estrutura foram desenvolvidas para permitir aos espectroscopistas analisar uma ou mais bandas de absorção em um dado espectro (infravermelho ou Raman), com respeito aos modos vibracionais de um grupo. Nos dias atuais, o processo de identificação de elementos desconhecidos tem sido comparado a uma enorme base de dados computadorizados. Esse processo tornou-se o modo mais utilizado, para encontrar a estrutura de uma molécula a partir de seu espectro vibracional, do que a interpretação convencional. Por causa das diferenças sutis entre o espectro de muitos compostos, o resultado de uma pesquisa espectral computadorizada nunca deverá ser adotada como a identidade real do composto sem que o espectroscopista, visualmente, compare a melhor combinação e o espectro real da substância desconhecida [30].

1.8 Espectrômetros por transformada de Fourier

A técnica de transformada de Fourier é, certamente, uma das mais utilizadas pelos espectroscopistas na região do IR. As principais vantagens de sua utilização é dada

pela aquisição rápida dos espectros de absorção (normalmente eles são realizados em um intervalo de tempo da ordem de segundos), por não danificar a amostra sendo possível reutilizá-la em outros experimentos e, também, pelo pouco volume de amostra necessário. Atualmente, em um único espectrômetro, pode ser realizada diversas técnicas de medidas, tais como: absorção no infravermelho - FTIR, espalhamento Raman - FT-Raman, reflexão total atenuada ATR -FTIR e espectros de absorção por espectroscopia fotoacústica PAS - FTIR.

Inicialmente, os instrumentos de detecção IR originais eram do tipo dispersivos, que separavam as frequências *individualmente* emitidas pela fonte de radiação IR. Esse processo era obtido com a utilização de um prisma ou com uma grade (monocromador). Como exemplo, é possível hipotetizar uma situação em que os espectros na região do IVM são medidos com uma resolução de 4 cm^{-1} . Assim, para um espectro gravado entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando uma grade, somente um elemento de resolução de 4 cm^{-1} , no amplo intervalo espectral de 3600 cm^{-1} , é medido para cada instante de tempo. Dessa forma, a eficiência da medida é de apenas $0,1\%$. O tempo típico de aquisição dos espectros gira na casa dos minutos [37]. Logo, os espectrômetros por transformada de Fourier foram desenvolvidos a fim de superar as limitações encontradas com os instrumentos dispersivos. A principal desvantagem de tais instrumentos está no tempo gasto no processo de obtenção dos espectros ser lento. Portanto, um método capaz de medir todas as frequências, simultaneamente, ao invés do processo individual, torna-se necessário.

Uma solução foi desenvolvida, utilizando um dispositivo óptico muito simples, conhecido como interferômetro. O interferômetro produz um único tipo de sinal que contém todas as frequências da fonte. O sinal pode ser medido rapidamente, geralmente, em segundos ou ainda em menos tempo. Consequentemente, o elemento tempo por amostra é reduzido para a escala de segundos ao invés de vários minutos.

De fato, na atualidade, a maioria dos equipamentos que medem radiação IR é baseada no interferômetro, originalmente desenvolvido por Michelson em 1891. O interferômetro de Michelson é um dispositivo que pode dividir um feixe de radiação em duas trajetórias perpendiculares entre si e, então, recombiná-los após uma diferença de caminho óptico ter sido provocada, resultando em um padrão de interferência. A variação da intensidade do feixe que emerge do interferômetro é medida em função da diferença de trajetória percorrida pelos dois feixes através de um detector. O modelo mais simples de um interferômetro de Michelson está ilustrado na fig. 1.16, e apresenta dois espelhos planos mutualmente perpendiculares entre si, em que um dos espelhos pode se mover na direção ao longo de um eixo perpendicular ao seu próprio plano [37].

Um divisor de feixes (*beam splitter*) é posicionado na intersecção da prolongação dos eixos dos espelhos fixo e móvel, de tal maneira que a radiação IR, proveniente de uma fonte externa, é parcialmente refletida para o espelho fixo e, parcialmente, transmitida para o espelho móvel. Quando os feixes retornam para o *beam splitter*, eles interferem e

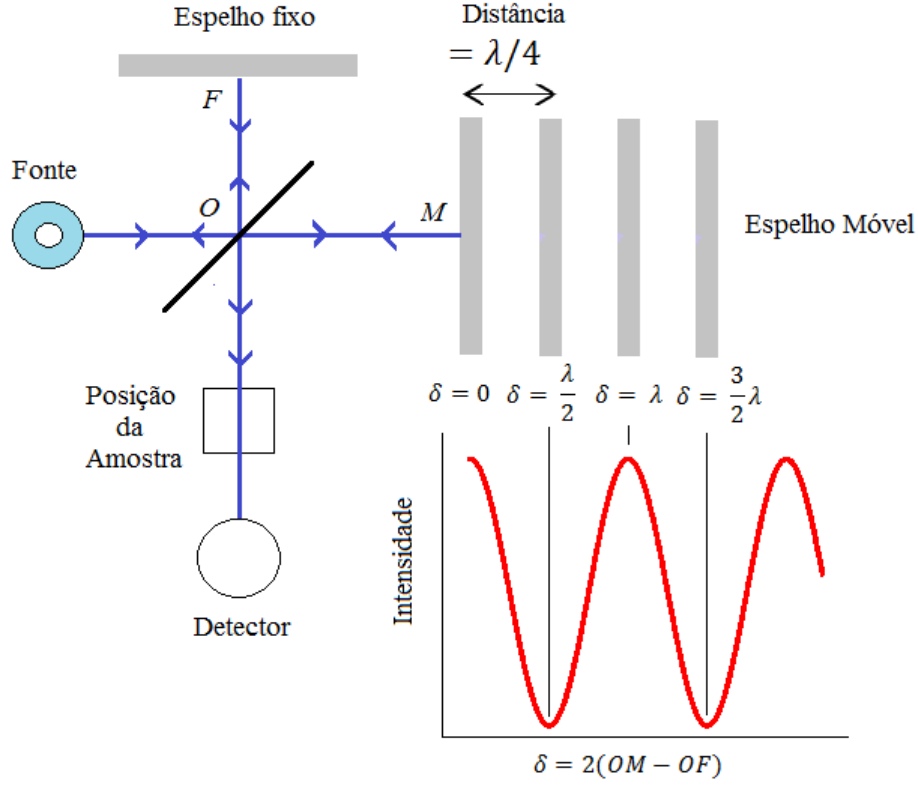


Figura 1.16: Interferômetro de Michelson.

novamente são parcialmente refletidos bem como parcialmente transmitidos. Por causa do fenômeno de interferência, a intensidade de cada feixe que passa para o detector e que retorna para a fonte depende da diferença de caminho óptico percorrido pelos dois feixes nos dois braços do interferômetro. A variação na intensidade dos feixes que atingem o detector e os que retornam para a fonte, em função da diferença de trajetória, fornece a informação sobre o espectro para ser analisado pelo equipamento. Quando o espelho móvel do interferômetro se move a uma velocidade maior que $0,1 \text{ cm s}^{-1}$ (caso padrão para a maioria dos equipamentos comerciais), o interferômetro recebe o nome de *Rapid Scan Interferometer* [37].

Para compreendermos melhor o processo que ocorre em um interferômetro de Michelson, vamos considerar uma situação idealizada em que uma fonte de radiação monocromática gera um feixe perfeitamente colimado e com largura muito estreita. Dado que o comprimento de onda da radiação seja λ_0 (em centímetros) para que seu número de onda seja $\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1}),

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0}. \quad (1.79)$$

Definimos a intensidade da fonte (potência) em função do seu número de onda como $I(\tilde{\nu}_0)$. Neste caso, assumimos que o *beamsplitter* é ideal, ou seja, tanto a transmitância

quanto a reflectância são idênticas a 50%, e a intensidade que chega ao detector é medida quando o espelho móvel permanece fixo em diferentes posições. A diferença de caminho entre os feixes que atingem os espelhos fixo e móvel e retornam para o *beamsplitter* é $2(OM - OF)$, como ilustrado na fig. 1.16. Tal diferença de caminho óptico recebe o nome de atraso (*retardation*) e é representada pelo símbolo δ . Portanto, se os espelhos móvel e fixo estão a mesma distância do *beamsplitter*, significa que a diferença de caminho óptico é zero, isso implica em $\delta = 0$. Logo, dizemos que os dois feixes estão em fase quando se recombina no *beamsplitter*. Neste ponto, os feixes interferem construtivamente, e a intensidade que chega ao detector é a soma das intensidades dos feixes que retornam dos dois espelhos. Portanto, toda a radiação é dirigida para o detector e nenhuma volta para a fonte (Ver fig. 1.17 (a)).

Aqui, é interessante sabermos o porquê de nenhuma radiação voltar para a fonte quando $\delta = 0$. Sabemos que um feixe, que é refletido por um espelho incidindo perpendicularmente sobre a superfície do mesmo, sofre uma mudança de fase de 180° , assim como uma corda presa à extremidade fixa de uma parede. Um feixe que é refletido por um *beamsplitter* ideal experimenta uma mudança de fase de 90° , enquanto que a fase do feixe transmitido permanece inalterada. Para os feixes que atingem o detector, ambos retornando dos espelhos móvel e fixo sofrem uma mudança total de fase de 270° . Logo, esses feixes interferem construtivamente. No entanto, essa não é a mesma situação que acontece para os feixes que retornam para a fonte.

O feixe que segue para o espelho fixo sofre uma mudança de fase de 90° pela primeira reflexão do *beamsplitter*, uma mudança de fase de 180° pela reflexão na superfície do espelho e uma última mudança de fase pela segunda reflexão no *beamsplitter*, contabilizando uma mudança total de 360° . Por outro lado, o feixe que segue para o espelho móvel sofre uma mudança de apenas 180° pela reflexão no espelho, lembrando que para os feixes transmitidos a fase não é alterada. Então, os dois feixes estão 180° fora de fase e interferem destrutivamente. Consequentemente, quando temos uma diferença de caminho óptico nula, a intensidade total do feixe incidente é transmitida para o detector, e nenhuma luz retorna para a fonte [37].

Agora, se o espelho móvel é deslocado a uma distância de $\frac{1}{4}\lambda_0$, temos que $\delta = \frac{1}{2}\lambda_0$. Em outras palavras, a diferença na distância entre os segmentos OF e OM é exatamente meio comprimento de onda. Quando os feixes se recombina no *beamsplitter*, eles estão fora de fase e interferem destrutivamente (fig. 1.17 (b)). Nesse momento, toda a radiação retorna para a fonte e nenhuma passa para o detector. Entretanto, se deslocarmos o espelho móvel novamente por $\frac{1}{4}\lambda_0$, temos que $\delta = \lambda_0$, e os feixes estarão novamente em fase. A condição de interferência construtiva acontece mais uma vez para o feixe que atinge o detector (fig. 1.17 (c)) [37]. Em uma outra situação, em que nossa fonte estivesse emitindo em vários comprimentos de onda (lâmpada de tungstênio, por exemplo), isso significaria que enquanto o interferograma é construído, todas as frequências estariam

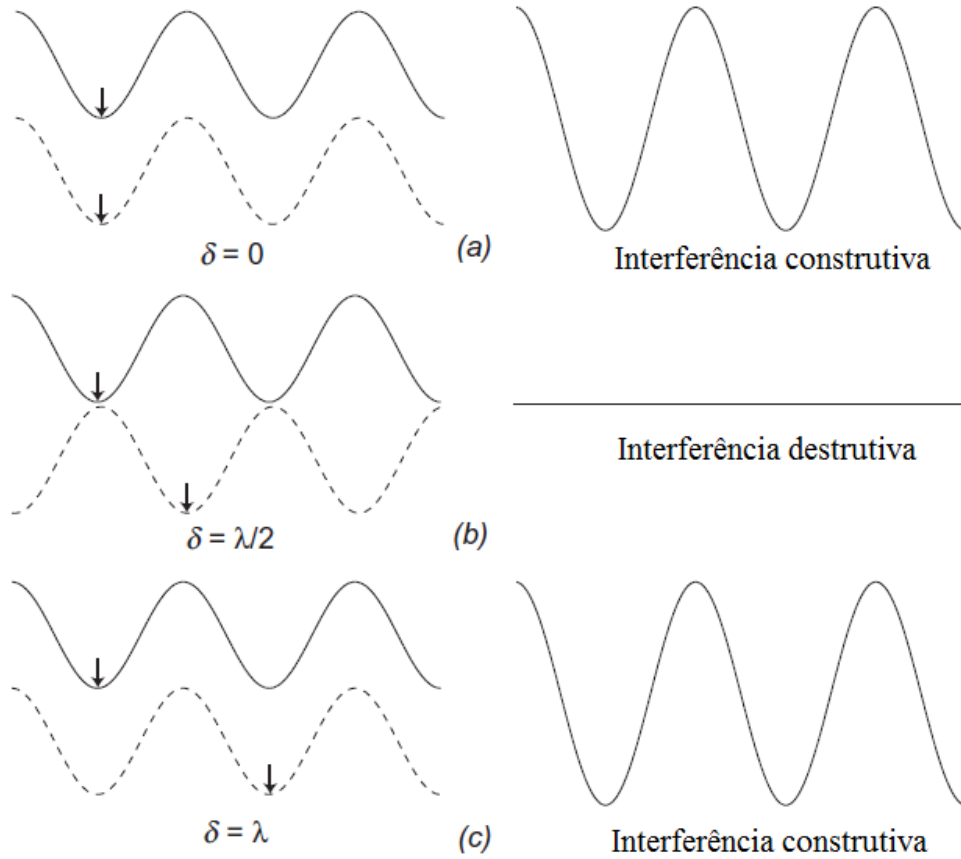


Figura 1.17: Fase das ondas eletromagnéticas dos espelhos fixo (linha sólida) e móvel (linhas tracejadas) para diferentes valores de δ . (a) diferença de caminho óptico zero; (b) diferença de meio comprimento de onda; (c) diferença de um comprimento de onda. A interferência construtiva ocorre para as situações (a) e (c) e para todos os valores de δ igual a números inteiros de comprimento de onda [37].

sendo obtidas simultaneamente. Assim, o uso do interferômetro acarreta em medidas extremamente rápidas.

A intensidade do feixe medida no detector em função de δ é dada pelo símbolo $I'(\delta)$. Portanto, em qualquer posição em que $\delta = n\lambda$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) é igual a intensidade original da fonte $I(\tilde{\nu}_0)$. Para outros valores de δ , a intensidade do feixe no detector é dada por

$$I'(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu}_0 \delta, \quad (1.80)$$

no qual o parâmetro $B(\tilde{\nu})$ é uma constante que leva em conta a intensidade da fonte de radiação, a eficiência do *beamsplitter* e a resposta no detector. Na prática, diversos fatores afetam a magnitude do sinal medido no detector. Em primeiro lugar, é praticamente impossível encontrar um *beamsplitter* que possui a característica ideal de 50% de reflexão e

50% de transmissão. Em segundo, a maioria dos detectores infravermelhos não apresentam uma resposta uniforme para todos os números de onda $\tilde{\nu}$.

Matematicamente, $I'(\delta)$ é conhecido como a transformada de Fourier em cosseno de $B(\tilde{\nu})$. O espectro de absorção/transmissão é obtido do interferograma calculando-se a transformada de Fourier cosseno de $I'(\delta)$. Obviamente, o nome dado a esta técnica espectroscópica provém da utilização desta ferramenta matemática: ***Fourier Transform Spectrometry*** [37].

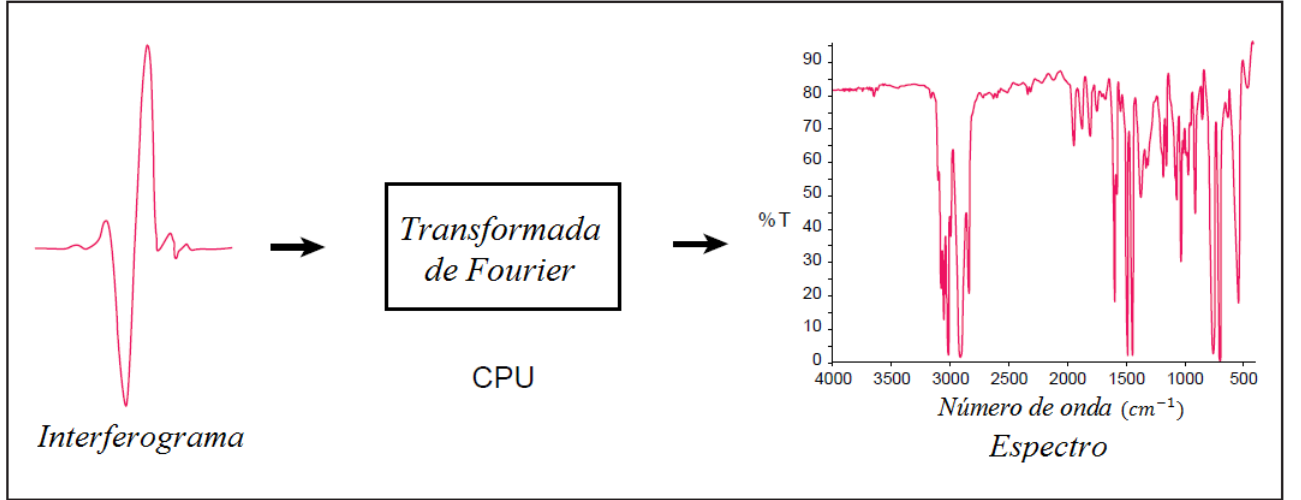


Figura 1.18: Processo de obtenção do espectro de transmissão utilizando como ferramenta a transformada de Fourier.

Quando a fonte é contínua (várias frequências), o interferograma pode ser representado pela integral

$$I'(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\nu, \quad (1.81)$$

que é uma transformada de Fourier cosseno, de forma que sua inversa é dada por

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\delta. \quad (1.82)$$

Pode-se notar que $I'(\delta)$ é uma função par, logo a Eq. (1.82) pode ser reescrita também como

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I'(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\delta. \quad (1.83)$$

A Eq. (1.83) mostra que na teoria podemos medir todo o espectro de 0 a $+\infty$ com uma resolução infinita. Entretanto, para alcançarmos tal resultado, seria necessário deslocar o espelho móvel do interferômetro a uma distância infinitamente longa, com δ variando de 0 e $+\infty$ [37]. Em um espectrômetro FT - IR, a amostra absorve parte da

radiação que sai do interferômetro. Assim, o interferograma resultante contém o espectro da fonte menos o espectro da amostra.

Para definirmos o intervalo do número de onda, $\Delta\tilde{\nu}$, do espectro a ser analisado, devemos utilizar a seguinte relação:

$$\sigma = \frac{1}{2\Delta\tilde{\nu}} , \quad (1.84)$$

na qual σ é dado em cm . Por exemplo, para um intervalo de 4000 cm^{-1} , devemos medir em intervalos de

$$\sigma = \frac{1}{2 \cdot 4000\text{cm}^{-1}} = 1.25 \times 10^{-4}\text{cm} = 1.25\mu\text{m}. \quad (1.85)$$

É possível notar que, para esse intervalo, o espelho móvel precisa se deslocar a uma distância de $0.625\mu\text{m}$, já que o feixe percorre o dobro dessa distância antes de atravessar a amostra. Se o espelho se move a uma velocidade de 2mm/s , a taxa de obtenção dos dados é de 3200 pontos/s .

Capítulo 2

Métodos quimiométricos

O objetivo deste capítulo é introduzir dois métodos de análise de dados multivariados frequentemente utilizados em espectroscopia vibracional para análises qualitativa e quantitativa de amostras, que foram usados neste trabalho. O primeiro a ser discutido será o método de análise de componentes principais ¹, o segundo será o de regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais ². No entanto, gostaríamos de ressaltar que a quimiometria não se restringe somente a esses dois modelos mencionados, ela possui outras ferramentas de análises, além de ser, normalmente, aplicada em outras áreas de pesquisa.

2.1 Introdução

O termo “quimiometria” foi primeiramente utilizado, em 1971, pelo químico orgânico Svante Wold, para descrever o uso crescente de modelos matemáticos, princípios estatísticos e outros métodos baseados em lógica no campo da química, em particular, na área de química analítica. Wold foi quem primeiramente mencionou a palavra “quimiometria” com a publicação de um trabalho na revista sueca *Kemisk Tidskrift* em 1972. Dois anos depois, ele publicou um segundo artigo [41] expondo seu ponto de vista sobre a abrangência da área, o qual intitulou de *Kimiometri*, e que, em português, viria ser, mais tarde, quimiometria. Esse método é um campo interdisciplinar que envolve estatística multivariada, modelagem matemática, ciência computacional e química analítica. As principais áreas de aplicação da quimiometria são: (i) calibração, validação e teste de significância; (ii) otimização de medidas químicas e procedimentos experimentais; (iii) extração máxima de informação a partir dos dados analíticos [14, 42].

Um exemplo prático, no qual se justifica a aplicação de ferramentas quimiométricas para a análise de dados, pode ser considerado quando medimos um espectro de absorção na região do UV/visível de uma solução. Sabemos sobre a simplicidade de medir a absorbância para um intervalo inteiro de centenas de comprimentos de onda de forma

¹Principal component analysis - PCA

²Partial least squares regression - PLSR

rápida e com baixo ruído, ao invés de medir sua absorbância em um único comprimento de onda. Então, considerando adequadamente a distribuição simultânea das múltiplas variáveis, podemos obter informações mais relevantes do que poderia ser obtido considerando cada variável independentemente. Essa é apenas uma das chamadas *vantagens multivariadas*. Por outro lado, quando avaliamos uma variável por vez, negligenciamos as correlações entre as variáveis e, conseqüentemente, perdemos parte significativa do problema [42]. Ao longo deste capítulo, apresentaremos alguns exemplos de aplicações e, também, discutiremos como essas ferramentas funcionam.

2.2 Organização e pré-tratamento de dados

Para entender como os métodos de pré-tratamento funcionam, vamos primeiramente descrever como os dados são gravados ou adquiridos para as análises futuras dos mesmos. Os computadores acoplados aos equipamentos instrumentais (por exemplo, FT-IR e FT-Raman) coletam os espectros organizando os resultados em tabelas. Dessa forma, os espectros de absorção, para uma dada amostra, são coletados de forma que as intensidades são dispostas nos eixos das ordenadas (eixo dos Y), e os números de onda encontram-se no eixo das abscissas (eixo dos X). Assim, os dados espectrais podem ser apresentados em formas *matriciais*, sendo formados por um conjunto de linhas e de colunas representados por uma letra maiúscula $\mathbf{X}$ em negrito, em que cada linha I corresponde a uma determinada amostra (ou objeto), e as colunas J se referem às variáveis. A Eq. (2.1) apresenta três formas diferentes de representar os dados da matriz $\mathbf{X}$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1^T \\ \mathbf{x}_2^T \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathbf{x}_I^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & \dots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & \dots & x_{2J} \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ x_{I1} & x_{I2} & \dots & \dots & x_{IJ} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1 & \mathbf{x}_2 & \dots & \dots & \mathbf{x}_J \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

A primeira matriz do lado direito do sinal de igualdade da Eq. (2.1) é uma matriz coluna, em que seus elementos representam os espectros para as i -ésimas amostras do conjunto de dados. Cada elemento dessa matriz, x_i^T , tem J valores que correspondem às respostas registradas pelo equipamento. Assim, cada amostra i é associada a um respectivo vetor - linha, cujos elementos são os J valores

$$\mathbf{x}_i^T = [x_{i1} \ x_{i2} \ \dots \ x_{iJ}]. \quad (2.2)$$

O vetor - linha dado pela Eq. (2.2) também pode ser associado a um ponto no espaço de dimensão J . A segunda matriz (matriz quadrada) contém todos os espectros

das i - ésimas amostras relacionadas as j - ésimas respostas da matriz de dados, $\mathbf{X}$. Por último, a terceira matriz é uma matriz linha, na qual cada elemento $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_J)$ é representado por uma matriz coluna, $\mathbf{x}_j$. Para tais matrizes colunas, temos a resposta de uma única variável j para as respectivas i - ésimas amostras. Portanto, as matrizes $\mathbf{x}_j$ podem ser escritas na forma

$$\mathbf{x}_j = \begin{bmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{Ij} \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

Aqui, também podemos dizer que a Eq. (2.3) pode ser associada a um vetor - coluna ou a um ponto no espaço de dimensão I . Portanto, para uma representação compacta da matriz de dados $\mathbf{X}(I \times J)$, temos um total de I linhas representando as amostras e J colunas que referem-se às variáveis. Cada elemento da matriz de dados, x_{ij} , é a resposta da variável j referente à amostra i . Essa forma de ordenar os dados experimentais facilitará a compreensão de como os métodos *PCA* e *PLSR* funcionam. Uma vez definido como escrever a matriz de dados, podemos dizer que existem dois tipos de pré-tratamento: (i) os que são aplicados às colunas da matriz $\mathbf{X}$, que também são chamados de pré-processamento; (ii) os que são aplicados às linhas da matriz $\mathbf{X}$, sendo conhecidos como transformação. A seguir, discutiremos, brevemente, como alguns dos principais métodos de pré-tratamento auxiliam na organização dos dados e, também, as razões para empregá-los.

Centragem na média

Certamente, este é um dos métodos mais utilizados na preparação de dados provenientes de espectroscopia vibracional, sendo citado constantemente em livros e em artigos relacionados ao assunto. Como o próprio nome diz, a centragem na média é realizada calculando-se o valor médio de cada coluna na matriz dos dados, e, na sequência, subtrai-se esse valor médio de todos os elementos da respectiva coluna. Algebricamente, escrevemos

$$x_{ij(c.m)} = x_{ij} - \bar{x}_j, \quad (2.4)$$

sendo

$$\bar{x}_j = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^J x_{ij}$$

o valor médio dos respectivos valores de x_{ij} para uma específica coluna j . O resultado que obtemos ao aplicar esse pré-processamento em um conjunto de espectros de absorção, por exemplo, é de centrar todos os espectros do conjunto de dados em torno do eixo das

abscissas (eixo dos números de onda). O resultado da centragem na média é apenas uma translação de eixos para o valor médio de cada um deles e, conseqüentemente, a estrutura intrínseca dos dados é totalmente preservada.

Existem ainda dois métodos de pré-processamento conhecidos como escalamento pela variância e autoescalamento. O primeiro consiste em dividir cada elemento das colunas da matriz $\mathbf{X}$ por um fator de escala que é o seu próprio desvio-padrão

$$x_{ij(esc)} = \frac{x_{ij}}{s_j} \quad (2.5)$$

de tal forma que

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}$$

é o desvio-padrão da j -ésima coluna (variável). O segundo método consiste em centrar na média os elementos de uma respectiva coluna e dividir pelo desvio-padrão

$$x_{ij(aut)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}. \quad (2.6)$$

Esses dois métodos tornam os resultados adimensionais, ou seja, com os valores invariantes com relação à unidade utilizada originalmente. No entanto, o efeito de escalamento pela variância é que todos os comprimentos de onda (ou números de onda) terão igual peso, não importando se eles representam um pico, um espalhamento ou um desvio na linha de base. Assim, esse pré-processamento não é aconselhável para aplicações em espectros vibracionais [14]. Todas essas técnicas são aplicadas às colunas da matriz $\mathbf{X}$.

Alisamento

Com o método de alisamento³, é possível aumentar a relação sinal - ruído de um dado registrado, por exemplo, uma resposta em função do tempo ou do comprimento de onda. Entretanto, tal procedimento deve ser realizado com atenção. Um alisamento intenso fornece uma relação S/R⁴ melhor do que um alisamento suave, contudo o primeiro pode reduzir drasticamente a resolução do sinal. Por exemplo, se um método que gera um alisamento intenso é utilizado em um espectro com picos estreitos ou ombros (*shoulders*), estes serão alisados em uma maneira similar ao ruído. A fig. 2.1 mostra um esquema ilustrativo da aplicação do alisamento aos espectros de absorção com um alto S/R na região do IVP.

O método mais simples de alisamento é calcular a média de alguns pontos próximos no espectro e substituir esses pontos pelo valor médio encontrado (alisamento pelo método da média móvel). Primeiramente, definimos uma janela com uma espessura w

³Smoothing

⁴Sinal - Ruído

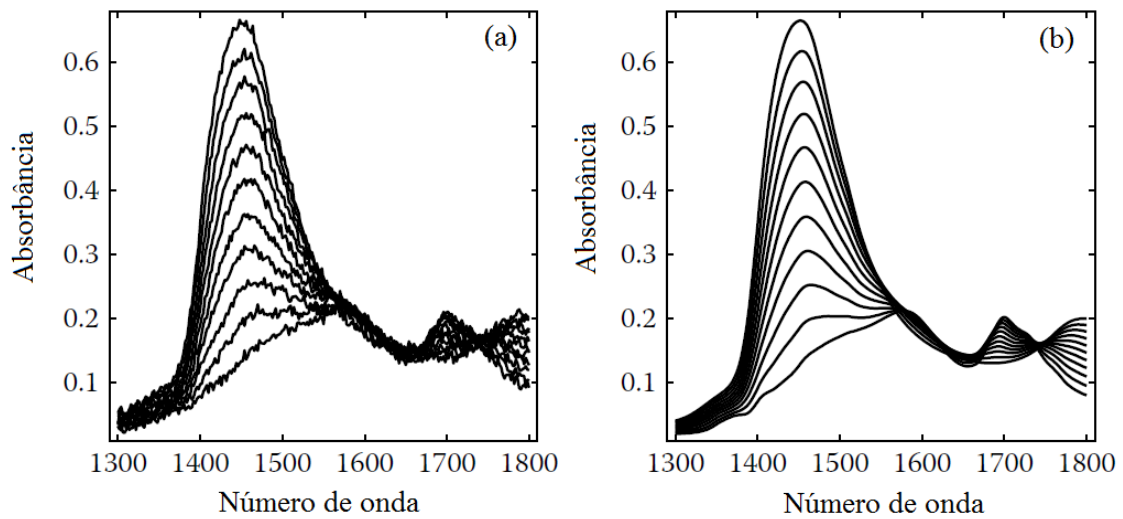


Figura 2.1: Resultado do alisamento polinomial aplicado no espectro IVP de blendas de água - metanol. (a) Espectro original; (b) Espectro alisado [42].

e com m pontos em seu domínio. Na sequência, essa janela se move até que todo o espectro seja varrido. Entretanto, esse método não se aplica aos pontos finais da curva (espectro) e também gera compressão dos dados originais. Por essa razão, diversos autores descreveram processos diferentes para essa tarefa [14, 42]. O tipo mais utilizado é o alisamento polinomial, também conhecido como alisamento pelo método de Savitzky - Golay. A transformação recebeu esse nome após os autores publicarem um artigo, em 1964, descrevendo a técnica [43].

A diferença entre o alisamento pela média e o de Savitzky - Golay é que, ao invés de utilizarmos o valor médio entre os pontos da janela, utilizamos uma média ponderada em que os pesos são obtidos por um ajuste polinomial. A técnica se baseia em ajustar um polinômio de grau n às respostas da primeira janela que contém $(2m + 1)$ pontos, indicados aqui como $k = -m, -m + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, m - 1, m$, em que $k = 0$ representa o seu centro. Em seguida, a resposta do ponto central da janela é substituída pelo valor do polinômio ajustado. A janela se move novamente, e o valor do polinômio é calculado em seu novo centro. O processo só termina após todas as janelas terem sido alisadas [14]. O grau de alisamento é controlado variando a espessura da janela, m e alterando o grau do polinômio ajustado. De forma geral, o aumento do tamanho da janela resulta em um alisamento mais intenso. Por outro lado, ao aumentarmos o grau do polinômio, por exemplo, ao substituir uma função de segundo grau por uma de quarto grau, faz que curvas mais complexas sejam ajustadas aos dados [42].

Um último método de alisamento é o filtro de Fourier. Como discutido no caso dos espectrômetros por transformada de Fourier, sabemos que o interferograma possui informação sobre todos os comprimentos de onda da fonte de radiação incidente. Então, nesse tipo de alisamento, os espectros são transformados do domínio físico (número de onda)

para o domínio das frequências (interferograma) através da transformada de Fourier, $\mathcal{F}$, e, a seguir, multiplicamos o interferograma por uma função de apodização, $A(k)$, que irá remover as componentes de alta frequência localizadas no início e no fim do interferograma, deixando as de baixa frequência (na parte central) intactas. Consequentemente, haverá um aumento na razão S/R devido à redução do ruído do espectro original. Exemplos típicos de $A(k)$ são as funções degrau e exponencial [14].

Normalização

A técnica de normalização mais comum é obtida simplesmente dividindo cada elemento de uma determinada **linha** da matriz $\mathbf{X}$ pela somatória dos valores absolutos das variáveis da amostra i , que corresponde, aproximadamente, à área sob a curva definida pelos dados da i -ésima amostra. Assim, para normalizar qualquer linha de $\mathbf{X}$, fazemos

$$x_{ij(nor)} = \frac{x_{ij}}{\|\mathbf{x}_i\|}, \quad (2.7)$$

em que

$$\|\mathbf{x}_i\|_1 = \sum_{j=1}^J |\mathbf{x}_{ij}|$$

é denominada de norma um, l_1 .

Uma situação comum em que é aplicada tal transformação é quando obtemos os espectros Raman de uma série de amostras, e, por alguma razão indesejada, ocorre uma flutuação na intensidade do laser. Logo, a flutuação na intensidade vai aparecer nos espectros, levando a uma complicação na hora de analisar quantitativamente os dados. A fig. 2.2 ilustra essa situação, na qual uma série de amostras compostas de misturas de diesel/biocombustível é adquirida em um instrumento FT - Raman.

Note-se que, na região pontilhada da fig. 2.2 (a), as intensidades dos picos não seguem as variações de acordo com a quantidade de diesel nas misturas e que, na fig. 2.2 (b), houve uma redução nos valores da intensidade. Esse procedimento é exatamente igual as operações de escalamento pela variância e autoescalamento, exceto, pelo fato de que o método é aplicado às **linhas** da matriz $\mathbf{X}$ ao invés das colunas (pré-processamento).

Outros esquemas de normalização podem ser utilizados, no entanto, é preciso considerar que cada qual depende do problema a ser resolvido. Podemos mencionar outra situação, também relacionada ao espalhamento Raman, que é normalizar as curvas pela área ou pela altura de um pico de um solvente que se mantém isolado em um conjunto de espectros, permanecendo invariante às mudanças das concentrações de outras espécies nas amostras [14, 42].

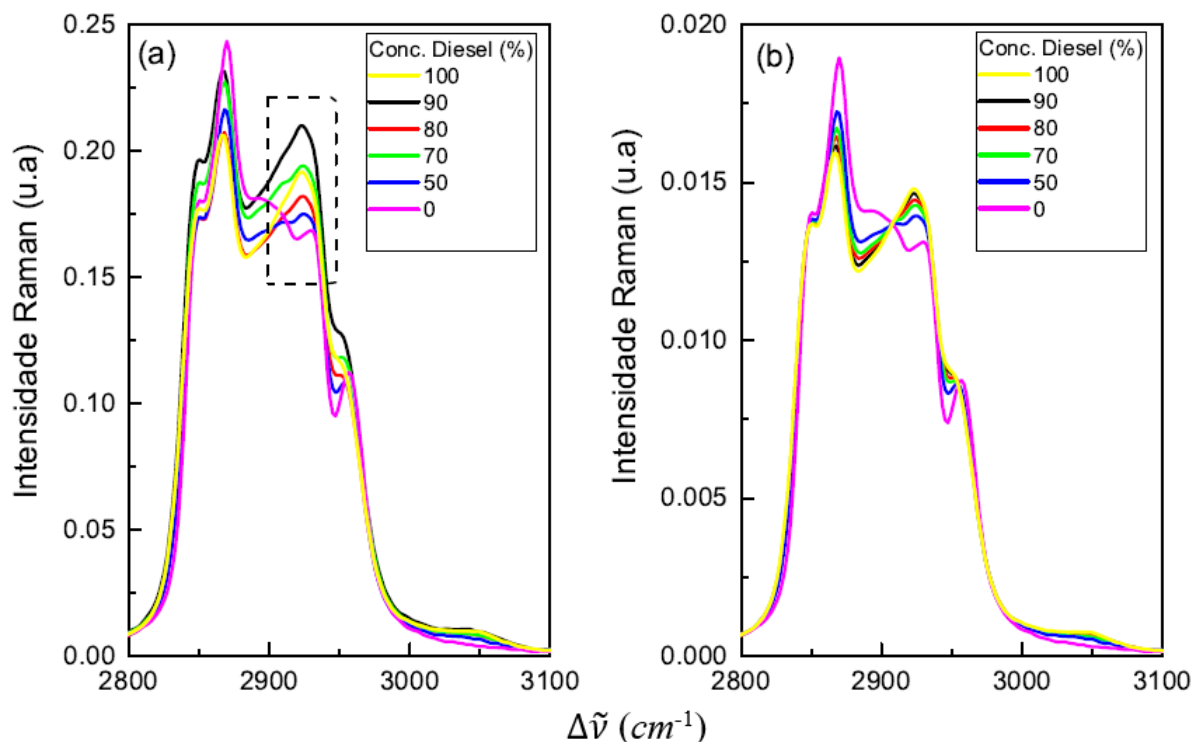


Figura 2.2: Resultado da normalização dos espectros Raman de uma mistura de diesel e biodiesel. (a) espectros originais; (b) espectros normalizados pela área.

Derivadas

Normalmente, aplicamos a primeira e a segunda derivadas quando nos deparamos com curvas com problema de deslocamento⁵ e inclinação⁶ da linha de base nos espectros. Para entendermos melhor como essa transformação funciona, consideremos como exemplo o pico de absorção ilustrado na fig. 2.3. Primeiramente, devemos lembrar que a derivada primeira de uma função em um ponto qualquer de sua curva mede a inclinação da reta tangente a curva naquele ponto. Portanto, para um pico de absorção teremos dois lobos: um positivo do lado de menor número de onda (lado esquerdo) e um negativo referente ao lado de maior número de onda (lado direito). O ponto no qual a primeira derivada é nula corresponde exatamente à posição do pico do espectro original (inclinação nula). Por essa razão, as derivadas de um espectro são muito utilizadas para localizar as posições dos picos em um espectro.

Um detalhe que deve ser notado é que, após a aplicação da primeira derivada no espectro da fig. 2.3, o deslocamento da linha base foi removido. De fato, uma excelente maneira de se remover deslocamentos de linha de base é tomar a primeira derivada dos espectros. Esse deslocamento pode ser pensado como um valor constante somado a todas as absorbâncias no espectro. Assim, como a derivada de uma constante é nula, após

⁵ *Offset*

⁶ *Slope*

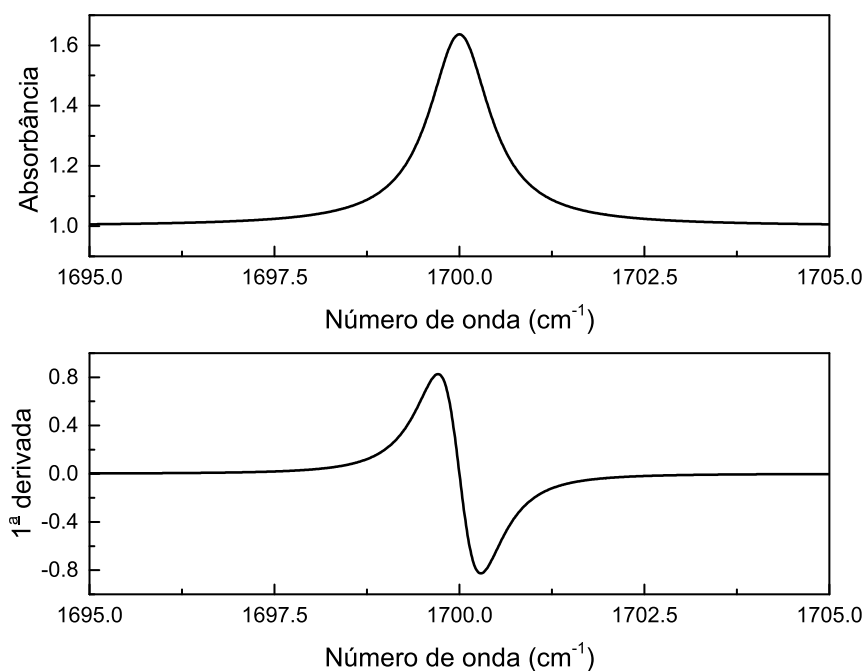


Figura 2.3: Pico de absorção e sua respectiva derivada

efetuarmos a derivação, o deslocamento de linha de base é removido por todo o espectro.

Outras considerações que também devemos enfatizar é que a informação da área do pico é conservada quando se toma a derivada e que a correspondência quantitativa entre os espectros e a concentração ainda é válida nos espectros transformados. Isso fica claro quando olhamos para a equação de Beer - Lambert, dada pela Eq. (2.8) e a derivamos com respeito ao comprimento de onda.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}cl \Rightarrow \frac{dA_{\lambda}}{d\lambda} = cl \frac{d\epsilon}{d\lambda}. \quad (2.8)$$

Aqui, A_{λ} corresponde à absorbância para um dado comprimento de onda, ϵ_{λ} é a absortividade molar, c é a concentração e l é o caminho óptico. É possível notar que a primeira derivada da Eq. (2.8) é proporcional à concentração c .

Além da primeira derivada, também podemos examinar a derivada segunda de um espectro. Temos que a derivada segunda nos fornece a concavidade de uma função ou sua curvatura. A concavidade de um pico de absorção, como aquele mostrado na fig. 2.3, é positiva do lado esquerdo e direito da banda, apresenta dois pontos de inflexão em que a concavidade é nula (os máximos, positivo e negativo da primeira derivada correspondem aos pontos de inflexão do espectro original), e é negativa na região central da banda. Por causa desse comportamento, a segunda derivada possui um lobo positivo, passa por zero no primeiro ponto de inflexão, tem um lobo negativo, passa por zero novamente no segundo ponto de inflexão e apresenta um lobo positivo antes de retornar para a linha de base, respectivamente. A fig. 2.4 mostra a segunda derivada do pico referente à fig. 2.3.

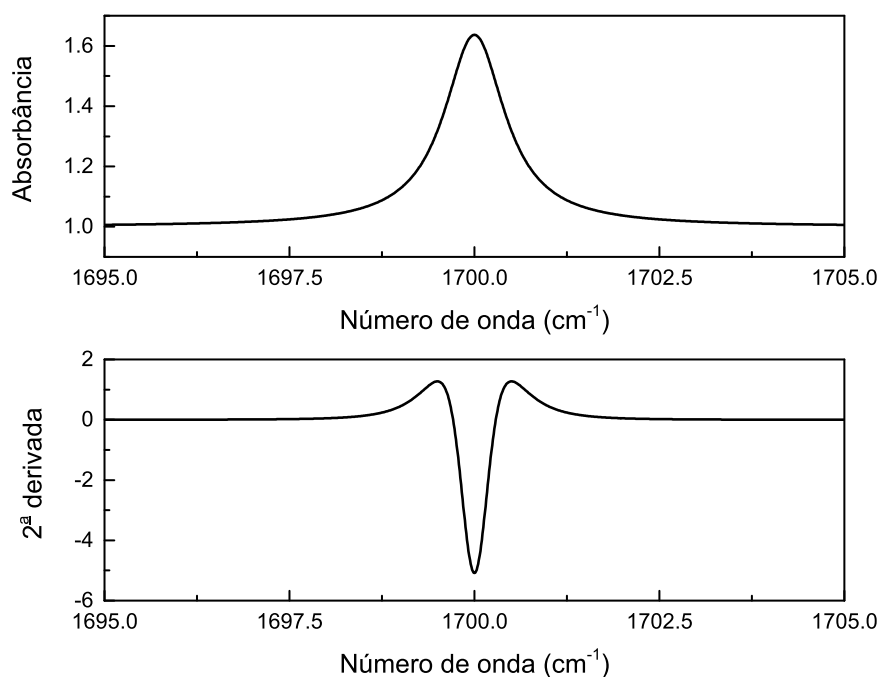


Figura 2.4: Pico de absorção e sua respectiva derivada segunda.

O ponto de mínimo local do lobo negativo corresponde ao número de onda da absorbância máxima da banda no espectro original. Essa estratégia justifica a utilização das derivadas segundas em “*peak picking*” e também para separar grupos de picos sobrepostos. O uso da segunda derivada também preserva a informação da área do pico e, portanto, a correspondência quantitativa entre os espectros e os valores das concentrações é, mais uma vez, preservada. A vantagem de usarmos a derivada segunda, por exemplo, em um modelo de calibração, é que o deslocamento e a inclinação da linha de base são removidos de um conjunto de dados espectrais e, com as derivadas primeiras, somente o deslocamento é removido [40]. Dessa forma, a capacidade das derivadas primeira e segunda de corrigir deslocamento e inclinação dos espectros fazem delas úteis, principalmente, para espectros de reflectância, em que geralmente estes problemas indesejáveis ocorrem. Outro procedimento de correção de linha de base sem o uso de derivadas consiste em ajustar uma função a linha de base. A função é, então, subtraída de todos os conjuntos espectrais removendo simultaneamente a inclinação e o deslocamento de linha de base [14].

No entanto, devemos sempre ter cautela em utilizar qualquer método de pré-tratamento disponível para preparação dos dados para as possíveis análises futuras. De fato, se mal utilizado, ele pode diminuir, distorcer ou até remover características importantes dos espectros. Para encerrar esta seção, é preciso considerar que existem outros métodos que não serão discutidos aqui, como, a correção multiplicativa de espalhamento [44] e a padronização normal de sinal [45], ambas indicadas para a remoção de interferências de espalhamento e de tamanho de partícula sólida, entre outros procedimentos. Contudo, como os dados (espectros), que serão investigados neste trabalho, foram adquiridos por

meio das técnicas de transmissão e espalhamento Raman, os procedimentos descritos acima são suficientes para prepará-los antes das análises de PCA e PLSR.

2.3 Análise de componente principais - *PCA*

A análise de componentes principais pode ser considerada como o precursor de todos os métodos de análise de dados multivariados. Ela foi introduzida por Karl Pearson em 1901 [46]. No entanto, o tratamento formal da técnica é atribuído ao trabalho de Hotelling [47] publicado em 1933, revolucionando o uso de métodos multivariados na área da psicologia [14]. A ideia central da análise de componentes principais é reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados que é formado por um número alto de variáveis correlacionadas, porém mantendo o máximo possível da variação presente no conjunto de dados original. Isso é alcançado quando transformamos os eixos das variáveis originais em um novo conjunto de variáveis, os eixos das componentes principais, que são não correlacionadas e ordenadas de forma que as primeiras componentes mantenham a maior variação possível encontrada nas variáveis originais [48]. Os principais objetivos da PCA são: visualizar a estrutura de dados; transformar as variáveis altamente *correlacionadas* em um conjunto menor de componentes não correlacionadas; encontrar similaridades entre amostras; separar as informações relevantes do ruído experimental; detectar amostras anômalas⁷; reduzir a dimensionalidade dos dados (compressão). Dessa forma, a PCA é capaz de construir um novo sistema de coordenadas formado pelas chamadas componentes principais, PC's (variáveis latentes), sendo todas ortogonais entre si, e em que somente as PC's mais representativas da matriz dos dados são usadas [14, 49, 50].

Para entendermos melhor os conceitos introduzidos acima, consideremos um caso típico no qual temos seis espectros ($I = 6$) de absorção para uma mistura de diesel e de um determinado combustível alternativo, adquirido no intervalo de 5300 - 6200 cm^{-1} ($J = 519$). Aqui, a concentração de diesel varia de 100 a 0% na mistura, e fica evidente que as diferenças nas intensidades decorrem exclusivamente por causa da variação da concentração de diesel nas amostras. A fig. 2.5 mostra os espectros assim como as intensidades registradas para os dois picos localizados em 5800 e 5682 cm^{-1} . Na verdade, estamos realizando uma análise bivariada, ignorando as relações existentes entre as demais variáveis que constituem a matriz original dos dados. Logo, a matriz $\mathbf{X}$ que tinha 519 variáveis (matriz 6×519) passou a ter apenas 2 (matriz 6×2).

Como pode ser visualizado na fig. 2.5 - (b), todas as amostras estão praticamente distribuídas sobre uma linha quando consideramos os valores das intensidades medidas nos dois números de onda. Isso mostra que elas estão, de fato, altamente correlacionadas, e que a informação contida na primeira variável é, na prática, a mesma contida na segunda. O coeficiente de correlação, r , entre duas variáveis, é um parâmetro estatístico que representa

⁷ *Outliers*

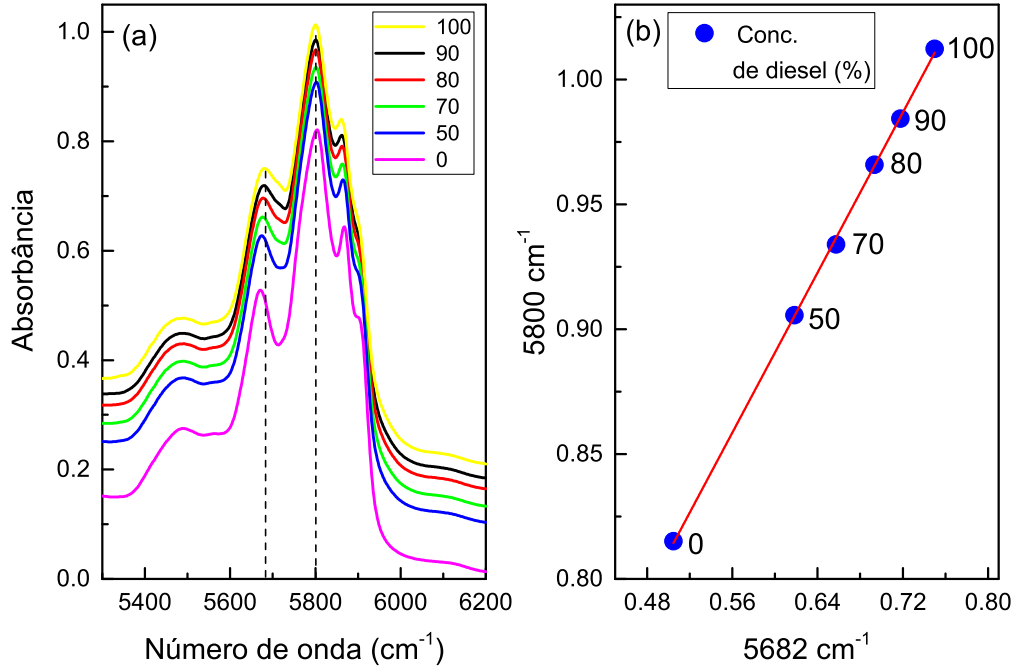


Figura 2.5: (a) - Espectros de absorção para uma mistura de diesel e de combustível alternativo na região do IVP. A concentração de diesel varia de 100 (curva amarela) a 0% (curva magenta); (b) gráfico das intensidades registradas em 5800 e 5682 cm^{-1} .

o grau de associação entre duas variáveis, e é calculado da seguinte forma

$$r = \frac{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^I (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2.9)$$

no qual x e y representam, nesse caso, as intensidades registradas em 5800 e 5682 cm^{-1} , respectivamente. O valor de r encontrado foi de 0.999. Dessa forma, concluímos que a *dimensionalidade intrínseca* dos dados referente ao exemplo discutido acima é um e não dois, pois o único fator relevante é a concentração de diesel nas amostras. Podemos dizer que altas correlações entre variáveis surgem, automaticamente, quando trabalhamos com matrizes com valores de $J \gg I$ (número de variáveis muito maior que o número de objetos), uma vez que neste cenário temos muito mais medidas do que objetos, sendo a grande maioria dessas medidas redundantes [14]. A situação acima é encontrada quase sempre quando lidamos com dados provenientes de espectroscopia vibracional ou cromatografia gasosa, por exemplo. Portanto, considerando a discussão apresentada acima, concluímos que, havendo correlações significativas entre as variáveis do conjunto de dados, podemos encontrar um conjunto menor de variáveis que expressa quase que totalmente a informação

contida nos dados originais, considerando desta vez *todas* as variáveis simultaneamente e não apenas duas ou três. Esse novo conjunto de variáveis (eixos) são as componentes principais, PC's, também conhecidas na literatura como fatores, variáveis latentes ou autovetores.

As componentes principais são calculadas a partir de combinações lineares das variáveis originais, de maneira a agrupar aquelas que resultam em informações semelhantes. Uma das propriedades mais importantes das PC's é que elas **não** são correlacionadas, ou seja, as informações que estão contidas em uma não estarão presentes nas outras. Outro fator importante é que elas descrevem a maior variância possível encontrada nos dados originais. Assim, a primeira componente principal, PC1, aponta na direção que representa a maior variância significativa. A segunda, PC2, descreve a segunda maior fonte de variância, embora, agora, em uma direção perpendicular a PC1. As demais componentes são organizadas descrevendo de forma decrescente as variâncias e informações significativas dos dados, sempre em direções perpendiculares às componentes antecessoras. Uma interpretação geométrica pode ser pensada como uma rotação nos eixos das variáveis originais, de tal forma que a maior fonte de variância presente nos dados corresponda exatamente à direção da primeira componente principal e assim sucessivamente. Logo, é possível descrever quase toda informação relevante contida nos dados originais utilizando apenas algumas e poucas componentes principais [14].

2.3.1 Formulação matemática

Matematicamente, na PCA, decomponemos a matriz de dados, $\mathbf{X}$, em duas matrizes, uma de escores, $\mathbf{T}$, e uma matriz ortonormal de pesos, $\mathbf{L}$, como mostra a Eq. (2.10)

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{L}^T, \quad (2.10)$$

na qual os escores representam as relações entre as amostras, e os pesos expressam as relações entre as variáveis. Devemos mencionar que, nessa etapa, a nossa matriz de dados original já deve ter sido submetida a algum tipo de pré-tratamento, se necessário. Cada uma das J colunas da matriz dos pesos, $\mathbf{L}$, indica a direção de uma componente principal, PC. Assim, a direção da primeira componente principal, a PC1, que é justamente a direção que contém a máxima variância dos dados, é definida por um vetor peso (*loading vector*), sendo escrito na forma

$$\mathbf{L}_1 = (\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_j). \quad (2.11)$$

Entretanto, como mencionado na seção anterior, quando existe um alto grau de correlação entre as variáveis de um conjunto de dados, não precisamos utilizar todas as J componentes principais, para representar adequadamente os dados, mas somente as

A primeiras componentes. Uma maneira fácil de determinar quantas A componentes devem ser utilizadas, para visualizar as principais diferenças presentes nos dados, é checar a variância atribuída a cada PC, preferencialmente, dada em porcentagem da variância total. Por exemplo, se em um gráfico de PC2 Vs PC1, uma variância total de 70% é preservada, podemos afirmar que essas duas PC's fornecem uma boa noção da estrutura dos dados. Se mais de 90% da variância total é preservada, dizemos que a representação bi-dimensional dos dados é excelente. Por outro lado, se a combinação de PC2 e PC1 é pequena, outras combinações devem ser feitas, por exemplo, PC3 Vs PC1, e/ou PC4 Vs PC3 [49]. Seguindo esse raciocínio, quando determinamos o valor de A , podemos reescrever a matriz $\mathbf{X}$ como $\mathbf{X} = \hat{\mathbf{X}} + \mathbf{E}$, em que $\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{T}_A \mathbf{L}_A^T$, e $\mathbf{E}$ é a matriz dos resíduos ($I \times J$). A fig. 2.6 ilustra tal decomposição da matriz de dados $\mathbf{X}$ nas A componentes principais.

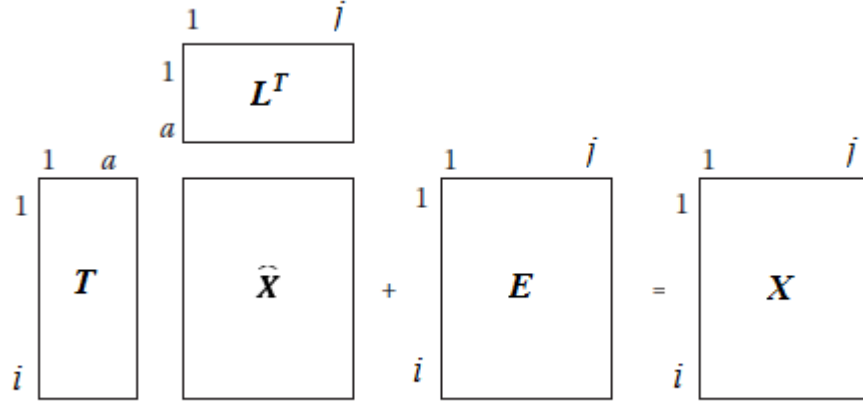


Figura 2.6: Reconstrução da matriz de dados $\mathbf{X}$ a partir das matrizes dos escores $\mathbf{T}$ e dos pesos $\mathbf{L}^T$ para as A componentes principais. A matriz $\mathbf{E}$ refere-se à matriz dos erros (resíduos).

É possível notar que as matrizes $\mathbf{T}_A$ e $\mathbf{L}_A$ são formadas por A vetores - coluna,

$$\mathbf{T}_A = [\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \dots, \mathbf{t}_A] \quad \text{e} \quad \mathbf{L}_A = [\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_A]. \quad (2.12)$$

Logo, substituindo as expressões de $\mathbf{T}_A$ e $\mathbf{L}_A$ em $\mathbf{X} = \hat{\mathbf{X}} + \mathbf{E}$, obtemos

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{l}_1^T + \mathbf{t}_2 \mathbf{l}_2^T + \dots + \mathbf{t}_A \mathbf{l}_A^T + \mathbf{E}. \quad (2.13)$$

Como pode ser visto na fig. 2.6, as dimensões das matrizes de escores $\mathbf{T}_A$ e dos pesos $\mathbf{L}_A$ são $(I \times A)$ e $(J \times A)$, respectivamente. A matriz $\hat{\mathbf{X}}$ pode ser representada por um somatório, $\hat{\mathbf{X}} = \sum_{a=1}^A \mathbf{t}_a \mathbf{l}_a^T$, e é chamada de matriz aproximada de $\mathbf{X}$. Cada vetor coluna da matriz de escores, $\mathbf{t}_a$, contém as coordenadas de cada amostra projetadas sobre o novo sistema de eixos das componentes principais, PC_a, enquanto que os vetores - coluna

da matriz dos pesos, $\mathbf{l}_a$, representam o quanto cada variável do sistema de eixos original contribuiu para a formação de cada componente principal. Matematicamente, os pesos variam de +1 a -1 e são os cossenos dos ângulos formados entre os eixos das variáveis originais e os eixos das componentes principais. Consequentemente, a análise conjunta dos gráficos dos escores e dos pesos nos permite verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças ou similaridades observadas entre as amostras [14, 50].

A redução da dimensionalidade do sistema de um espaço de dimensão J para um de dimensão A acontece porque reunimos as variações sistemáticas presentes nos dados em um novo conjunto menor de eixos. Portanto, as últimas e menos significativas PC's, concentradas na matriz $\mathbf{E}$, mantêm, principalmente, variações aleatórias, tais como erros experimentais, podendo ser ignoradas. Dessa forma, estamos separando as informações importantes e representativas dos dados do ruído experimental [14].

A decomposição da matriz $\mathbf{X}$ no produto $\mathbf{TL}^T$ é feita com a utilização de algoritmos matemáticos. Os métodos mais comuns são a decomposição por valores singulares (SVD), a diagonalização da matriz de correlação (ou variância - covariância) e o algoritmo NIPALS. Assim, como neste trabalho utilizamos somente o método SVD, descreveremos como este procedimento funciona.

2.3.2 Método de decomposição por valores singulares - SVD

A decomposição por valores singulares (Singular Value Decomposition) é um método para calcular simultaneamente um conjunto completo de autovetores e os valores singulares para qualquer matriz real de dados. Os autovetores e os valores singulares são utilizados para obter as componentes principais de um conjunto de dados. O método baseia-se em um teorema da álgebra linear que afirma que uma matriz de dados $\mathbf{X}$ ($I \times J$) pode ser transformada/fatorada em um produto de três matrizes, $\mathbf{X} = \mathbf{USV}^T$. As matrizes $\mathbf{U}$ ($I \times I$) e $\mathbf{V}$ ($J \times J$) são quadradas e suas colunas são ortogonais e normalizadas entre si, ou seja: $(\mathbf{UU}^T = \mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{I}(I \times I))$ e $(\mathbf{VV}^T = \mathbf{V}^T\mathbf{V} = \mathbf{I}(J \times J))$, de modo que $\mathbf{I}$ é a matriz identidade. A matriz $\mathbf{S}$ é uma matriz retangular, e todos os elementos fora da diagonal principal são iguais a zero. Os elementos que estão localizados na diagonal principal de $\mathbf{S}$ são chamados de valores singulares e são arranjados sempre em uma ordem decrescente, $S_{11} \geq S_{22} \geq \dots \geq S_{KK}$ (cada valor singular mede a porcentagem da variância explicada para cada uma das suas respectivas componentes [51]). É possível observar que, se a matriz $\mathbf{X}$ possuir mais linhas do que colunas ($I > J$), o número de valores singulares será igual a $K = J$. Por outro lado, se $\mathbf{X}$ tiver mais colunas do que linhas ($J > I$), o número de valores singulares será igual a $K = I$. Os valores singulares são sempre positivos e maiores ou iguais a zero, sendo sempre o menor dentre os valores de I e J , $K = \min\{I, J\}$ [14, 42, 50].

Duas importantes propriedades a serem consideradas é que as colunas de $\mathbf{U}$ geram

uma base ortonormal do espaço coluna de $\mathbf{X}$, e as colunas de $\mathbf{V}$ geram uma base ortonormal do espaço linha de $\mathbf{X}$. Um outro fato é que a decomposição da matriz $\mathbf{X}$ é única, com exceção dos sinais algébricos das colunas de $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$. Assim, se uma respectiva coluna de $\mathbf{U}$ tem o sinal invertido, a respectiva coluna de $\mathbf{V}$ também terá o sinal invertido [14]. As duas decomposições discutidas até agora estão retratadas na fig. 2.7.

Figure 2.7 illustrates the decomposition of matrix $\mathbf{X}$ into matrices $\mathbf{U}$, $\mathbf{S}$, and $\mathbf{V}^T$. (A) shows the case where $I > J$, with $K = J$. (B) shows the case where $J > I$, with $K = I$.

(A) $\mathbf{X}_{(I \times J)} = \mathbf{U}_{(I \times I)} \begin{bmatrix} S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & S_{KK} \\ 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \mathbf{S} & \vdots \\ 0 & (I \times J) & 0 \end{bmatrix} \mathbf{V}^T_{(J \times J)}$

(B) $\mathbf{X}_{(I \times J)} = \mathbf{U}_{(I \times I)} \begin{bmatrix} S_{11} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & 0 & & \mathbf{S} \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & & (I \times J) \\ 0 & 0 & 0 & S_{KK} & \dots & 0 \end{bmatrix} \mathbf{V}^T_{(J \times J)}$

Figura 2.7: Decomposição da matriz $\mathbf{X}$ nas matrizes $\mathbf{U}$, $\mathbf{S}$ e $\mathbf{V}^T$. (A) refere-se ao caso em que $I > J$; então $K = J$, e (B) ilustra a situação na qual $J > I$; assim temos $K = I$.

Quando comparamos $\mathbf{X} = \mathbf{USV}^T$ com a expressão definida anteriormente para $\mathbf{X}$ (Eq. (2.10)), fica claro que a matriz dos escores $\mathbf{T}$ equivale ao produto $\mathbf{US}$ e que a matriz dos pesos $\mathbf{L}$ corresponde a $\mathbf{V}$.

Para visualizarmos como esse procedimento funciona na prática, vamos tomar a transposta da matriz $\mathbf{X}$ e realizar o produto $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$. A matriz transposta de $\mathbf{X}$ é dada por

$$\mathbf{X}^T = \mathbf{VS}^T \mathbf{U}^T. \quad (2.14)$$

Assim, o produto $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ fica

$$\mathbf{VS}^T \mathbf{U}^T \mathbf{USV}^T = \mathbf{VS}^T \mathbf{SV}^T, \quad (2.15)$$

lembrando que substituímos o produto $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ pela matriz identidade $\mathbf{I}$. Portanto, temos que

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \mathbf{VS}^T \mathbf{SV}^T. \quad (2.16)$$

Agora, multiplicando ambos os lados da Eq. (2.16) à direita por $\mathbf{V}$, obtemos

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{V} = \mathbf{VS}^T \mathbf{SV}^T \mathbf{V} = \mathbf{VS}^T \mathbf{S}. \quad (2.17)$$

Portanto, podemos escrever $\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{v}_k = (s_{kk}^2) \mathbf{v}_k$ para $k = 1, 2, \dots, K$. Aqui, fica claro que os quadrados dos valores singulares são os autovalores da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, sendo todos eles não negativos e que a matriz $\mathbf{V}$ contém os autovetores da matriz $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$. É válido

lembrar que a matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ aparece na matriz de correlação quando o pré-processamento de centragem na média dos dados é utilizado, sendo definida por

$$\mathbf{C} = \frac{1}{I-1} (\mathbf{X} - \mathbf{1}\bar{\mathbf{x}})^T (\mathbf{X} - \mathbf{1}\bar{\mathbf{x}}), \quad (2.18)$$

de forma que $\mathbf{1}$ é o vetor $(I,1)$ com todos elementos iguais a 1 [14, 49].

É preciso considerar que a matriz $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$ é diagonal quadrada. Assim, quando $I > J$ ($K = J$), os quadrados dos valores singulares aparecem em ordem decrescente na diagonal de $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$, $s_{11}^2 \geq s_{22}^2 \geq \dots \geq s_{KK}^2$. Por outro lado, quando temos $(J > I)$ ($K = I$), a matriz diagonal $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$ apresenta, além dos quadrados dos K valores singulares, os demais elementos da diagonal iguais a zero $s_{K+1,K+1}^2 = s_{K+2,K+2}^2 = \dots, s_{JJ}^2 = 0$.

Agora, procedendo de maneira análoga à realizada acima, porém com a matriz $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$, temos

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^T = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{V}^T\mathbf{V}\mathbf{S}^T\mathbf{U}^T = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{S}^T\mathbf{U}^T. \quad (2.19)$$

Multiplicando a Eq. (2.19) à direita em ambos os lados por $\mathbf{U}$, ficamos com

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^T\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{S}^T\mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{S}^T, \quad (2.20)$$

na qual a matriz $\mathbf{U}$ corresponde aos autovetores da matriz simétrica $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$. Os K autovaleores diferentes de zero encontrados para as matrizes $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ e $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$ são iguais entre si [14]. Assim, uma vez calculados os valores de $\mathbf{U}$, $\mathbf{S}$ e $\mathbf{V}$, podemos encontrar as componentes principais que apresentem a maior informação do conjunto de dados.

2.4 Regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais - *PLSR*

Este método é um dos mais utilizados na construção de modelos de calibração que faz uso de dados provenientes de natureza multivariada. A ideia principal é relacionar a matriz de dados $\mathbf{X}$ a um conjunto de propriedades definidas na matriz $\mathbf{Y}$ (propriedades física e/ou química). O primeiro modelo foi desenvolvido em meados de 1975, pelo estatístico Herman Wold, para um tratamento de cadeias de matrizes e aplicações em economia. Posteriormente, seu filho, Svante Wold, e colaboradores, introduziram a ideia da PLSR no campo da quimiometria. Entretanto, a PLSR permaneceu por muito tempo desconhecida entre os estatísticos [49]. Normalmente, dois métodos de PLSR são descritos na literatura, chamados de PLS1 e PLS2. No PLS1, modelos de calibração separados são criados para cada coluna da matriz $\mathbf{Y}$. No PLS2, apenas um modelo de calibração é construído para todas as colunas de $\mathbf{Y}$ simultaneamente [42, 49].

O desenvolvimento matemático é definido de uma forma semelhante à realizada an-

teriormente para PCA. Primeiramente, nossa matriz de dados $\mathbf{X}$ é decomposta em uma matriz de escores, $\mathbf{T}$, e uma matriz de pesos, $\mathbf{P}$. Na sequência, esse mesmo procedimento é aplicado à matriz $\mathbf{Y}$, produzindo uma matriz de escores, $\mathbf{U}$, e de pesos, $\mathbf{Q}$, respectivamente.

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}, \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F}.\end{aligned}\tag{2.21}$$

Além do mais, os escores das matrizes $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$ são conectados pela relação linear interna (*Inner linear relationship*), escrita como

$$\mathbf{U} = \mathbf{TW},\tag{2.22}$$

de forma que $\mathbf{W}$ é uma matriz diagonal com elementos $w_1, w_2, \dots, w_a$. Assim sendo, se uma possível relação linear entre $\mathbf{u}_1$ e $\mathbf{t}_1$ é alta (implicando que os resíduos das matrizes $\mathbf{E}$ e $\mathbf{F}$ são aproximadamente iguais a zero), dizemos que o escore de $\mathbf{X}$ associado ao primeiro componente de PLS é considerável para prever os escores em $\mathbf{Y}$ e, conseqüentemente, para estimar os valores das propriedades em $\mathbf{Y}$. Normalmente, mais do que um componente (ou fator) é utilizado para modelar $\mathbf{Y}$ por $\mathbf{X}$, e o número de fatores é estimado por validação cruzada (*Cross validation*) [49]. De fato, a relação interna permite que as informações contidas em $\mathbf{X}$ sejam utilizadas para ajustar a orientação das componentes principais (variáveis latentes) no bloco $\mathbf{Y}$, par a par ($\mathbf{u}_1$ com $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{u}_2$ com $\mathbf{t}_2$, etc.), e vice-versa. Em outras palavras, o requisito de máxima covariância é alcançado, permitindo, assim, a predição com grande acurácia.

Logo, uma vez que o modelo de previsão esteja completo, as equações para $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, definidas na Eq. (2.21) juntamente com a Eq. (2.22), podem ser combinadas para encontrar a matriz dos vetores de regressão, $\mathbf{B}$, um para cada componente da matriz $\mathbf{Y}$, sendo escritos na forma

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{P}(\mathbf{P}^T\mathbf{P})^{-1}\mathbf{WQ}^T,\tag{2.23}$$

levando a uma relação linear entre as matrizes $\mathbf{Y}$ e $\mathbf{X}$ [42],

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{B}}.\tag{2.24}$$

Capítulo 3

Técnicas complementares - fundamentos teóricos

Neste capítulo, vamos descrever os modelos matemáticos que dão suporte às técnicas experimentais de espectroscopia de lente térmica (ELT), interferometria óptica e calorimetria de relaxação térmica.

3.1 Espectroscopia de lente térmica - ELT

3.1.1 Introdução

A espectroscopia de lente térmica (ELT) é uma técnica fototérmica bem estabelecida e extremamente sensível, que pode ser usada para a análise de propriedades térmica, óptica e química de sólidos [52–54], líquidos [55–58], gases [59], cristais líquidos [60–62], detecção cromatográfica [63], entre outros. O experimento de lente térmica baseia-se em medir o aumento de temperatura resultante do processo de decaimento não radioativo ocorrido após a absorção de energia óptica. Uma vez que o índice de refração varia com a temperatura, um gradiente de índice de refração é produzido, o que dá origem a um elemento óptico como uma lente, justificando o nome dado a técnica. O gradiente de índice de refração produz uma variação no caminho óptico, e, consequentemente, uma diferença de fase é experimentada pelo feixe de prova, o que causa uma mudança no perfil de intensidade do feixe ao atravessar a amostra. Informação quantitativa sobre as propriedades físicas da amostra podem ser obtidas com a análise da variação de intensidade do feixe de prova (transiente) [55, 64].

3.1.2 Contexto histórico

O primeiro método espectroscópico fototérmico a ser aplicado para análises químicas foi a espectroscopia de lente fototérmica ou, simplesmente, ELT. O efeito de lente térmica

foi primeiramente reportado por Gordon e por colaboradores [65], com um modelo parabólico para o efeito proposto. Eles observaram um transiente de potência e mudanças na divergência do feixe na saída de um laser de He-Ne após colocar amostras transparentes na cavidade do laser (intracavidade). Esse arranjo foi originalmente proposto para ser usado como uma fonte de alta irradiância para espectroscopia Raman. Embora a teoria desenvolvida na época fosse precisa, os transientes eram de difícil interpretação. No entanto, Solimini [66](1966) aprimorou o arranjo experimental e mediu o coeficiente de absorção de 27 líquidos orgânicos utilizando o mesmo método. O primeiro arranjo de lente térmica extracavidade foi utilizado por Grabiner [67](1972), para medir constantes de taxa de relaxação vibracional. Hu e Whinnery [68] (1973), reconheceram que a configuração da amostra extracavidade seria mais flexível e poderia também resultar em medidas de absorbância mais sensíveis. Os transientes eram menos complicados do que aqueles obtidos na configuração intracavidade, e a teoria, que descrevia os transientes, era mais maleável. O arranjo ilustrado na fig. 3.1, é, essencialmente, o mesmo quando comparado aos modelos utilizados atualmente na ELT de laser único [69].

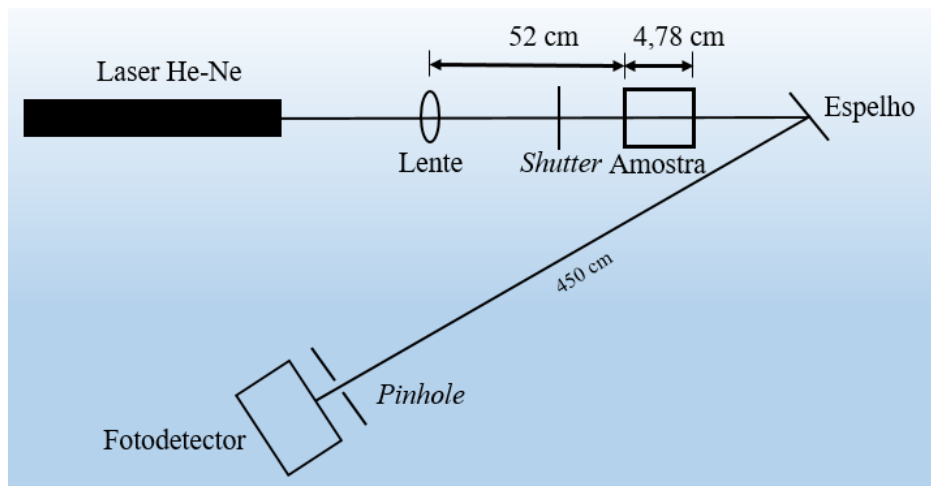


Figura 3.1: Configuração do espectrômetro de lente térmica na configuração extracavidade usado por Hu e Whinnery para medir absorbâncias ópticas em fluidos transparentes [68, 69].

Posteriormente, Sheldon e colaboradores [70, 71](1982) propuseram um modelo de lente térmica aberrante. O aumento de temperatura nesse modelo, causado pela energia óptica absorvida, e a consequente variação no índice de refração são mantidos em formas integrais, e o efeito da mudança do índice de refração sobre um laser que atravessa uma lente térmica somente produz uma diferença de fase no feixe. Teoria de difração é, portanto, utilizada para estabelecer a mudança de intensidade no centro do feixe laser no campo distante. Esse modelo é mais preciso quantitativamente do que o modelo parabólico já mencionado [71].

A configuração experimental de feixe duplo surge com Long [72], com a utilização

de dois feixes laser separadamente: um para gerar o efeito, e o outro para prová-lo. Dois tipos de arranjos experimentais de lente térmica com feixe duplo foram desenvolvidos. No primeiro modelo, a amostra é posicionada na posição confocal dos feixes de excitação e de prova, e o raio dos feixes são aproximadamente iguais - configuração de modo casado de ELT. Entretanto, a densidade de potência do feixe de excitação na posição confocal é reduzida por um fator de dois, relativo ao valor que seria encontrado em sua cintura devido à largura do feixe de excitação, ocasionando uma redução no gradiente de temperatura. No segundo modelo (modo-descasado), a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação. Sendo assim, a densidade de potência e o gradiente do índice de refração induzido termicamente são máximos, e um aprimoramento adicional no sinal é observado [73]. O raio do feixe de prova, nessa configuração, é maior ou mais amplo do que o raio do feixe de excitação na posição da amostra. Consequentemente, o gradiente de temperatura e a mudança do índice de refração, além da região iluminada pelo laser de excitação, irá afetar a propagação do feixe de prova, e a natureza aberrante da lente térmica deve ser considerada [64].

3.1.3 Modelos teóricos para ELT

Como foi mencionado, a técnica de ELT vem sendo aplicada extensivamente para caracterização de diversos tipos de materiais. Dentro desse amplo domínio, podemos destacar a investigação de fluídos, em especial a análise de óleos e combustíveis. Dessa forma, como este presente trabalho está voltado ao estudo de combustíveis puros e suas respectivas blendas, vamos descrever os modelos empregados para a caracterização dos diversos tipos de amostras.

Na ELT, a intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector localizado no campo distante é dada pela seguinte equação

$$I(t) = \left| \int_0^\infty \exp[(1 + iV)g - i\Phi(g, t)] dg \right|^2, \quad (3.1)$$

na qual V é um parâmetro geométrico do arranjo experimental, $g = (r/\omega_{1p})^2$, e ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da amostra. Em processos nos quais o laser de excitação induz fotorreação na amostra, a diferença de fase induzida pela mudança do índice de refração pode apresentar contribuição dos gradientes térmico e de concentração

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \left[\frac{dn}{dT} T(r, t) + \frac{dn}{dC_R} C_R(r, t) \right] dz, \quad (3.2)$$

sendo $T(r, t)$ e $C_R(r, t)$ os gradientes térmico e de concentração induzidos pela absorção de luz, respectivamente. dn/dT e dn/dC_R são os coeficientes de temperatura e de concentração do índice de refração no comprimento de onda do feixe do laser de prova, λ_p . O segundo termo na Eq. (3.2), $(dn/dC_R) C_R(r, t)$, deve ser levado em conta quando

a concentração das espécies no volume excitado é reduzida, provocando, dessa forma, um gradiente radial de fora para dentro. Nesta situação, o efeito de difusão de massa pode compensar por parte das espécies consumidas. Esse comportamento é verificado experimentalmente, quando observamos na parte “*off*” do transiente, que o sinal de lente térmica ultrapassa o valor de I_0 , enquanto a fonte de calor não está mais agindo sobre o sistema. Como, para a maior parte dos líquidos, o tempo característico térmico é menor do que o tempo característico de difusão de massa, esses dois fenômenos são facilmente discriminados no sinal de lente térmica [58].

Para descrever a evolução do sinal de lente térmica, as mudanças de temperatura e de concentração das moléculas no volume excitado devem ser consideradas. Como a ELT é uma técnica de alta sensibilidade, vamos considerar o caso no qual as amostras apresentam um baixo coeficiente de absorção óptico. Portanto, a atenuação da luz ao longo do eixo de propagação axial (eixo z) pode ser desprezada, e o efeito térmico é descrito pela equação diferencial de difusão de calor não homogênea

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, t) - D_{th}\nabla_r^2 T(r, t) = \frac{2P_e\varphi}{\pi\omega_{0e}^2\rho c_p}\beta(r, t)e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}f(t). \quad (3.3)$$

Aqui, $D_{th} = k/\rho c_p$ é a difusividade térmica, k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c_p é o calor específico da amostra. ω_{0e} e P_e são o raio e a potência do feixe de excitação, respectivamente. φ é a fração de energia luminosa convertida em calor e ∇_r^2 é o laplaciano em coordenadas cilíndricas¹. Se $\varphi = 1$, temos a situação em que toda energia é convertida em calor. Por outro lado, se parte da energia luminosa for convertida, por exemplo, em fluorescência, $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{exc}/\langle\lambda_{em}\rangle)$, em que η é a eficiência quântica de fluorescência, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle\lambda_{em}\rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão.

O coeficiente de absorção total no volume iluminado, $\beta(r, t) = \beta_0 [(1 - \varepsilon)C_R(r, t) + \varepsilon]$, pode ser escrito em termos da razão/taxa de equilíbrio entre as absortividades molares dos produtos (ε_P) e dos reagentes (ε_R), $\varepsilon = \varepsilon_P/\varepsilon_R$, em que $\beta_0(r, t = 0)$ é o coeficiente de absorção óptica dos reagentes. A função $f(t) = [1 - H(t - \xi)]$, sendo $H(t - \xi)$ a função Heaviside (função degrau), e responsável para discriminar os períodos *On/Off* do laser de excitação. É possível notar que, se $t < \xi$, a função $H(t - \xi)$ vale 0. Logo, $f(t) = 1$ (Laser de excitação está incidindo sobre a amostra). Por outro lado, se $t \geq \xi$, a função $H(t - \xi) = 1$. Consequentemente, a $f(t)$ é nula (Laser de excitação é bloqueado e o sistema relaxa termicamente).

Assumindo uma reação de primeira ordem, o processo de fotorreação é descrito da seguinte forma

¹ $\nabla^2\Phi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}$. A variação de $T(r, t)$ ao longo da direção $\hat{\phi}$ é nula, pois estamos assumindo simetria cilíndrica para o nosso problema. Portanto, o segundo termo do Laplaciano não contribui.

$$C_R(0) + h\nu = C_R(t) + C_P(t), \quad (3.4)$$

no qual é imposto que a soma das concentrações dos reagentes, $C_R(t)$, e dos produtos, $C_P(t)$, é constante no tempo. Logo, temos $C_0 = C_R(t) + C_P(t)$ e $C_R(0) = C_0$. A dependência temporal da concentração dos reagentes é governada pela equação de difusão de massa

$$\frac{\partial}{\partial t} C_R(r, t) - D_m \nabla_r^2 C_R(r, t) = \frac{2P_e \sigma}{\pi \omega_{0e}^2 h \nu} e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} C_R(r, t) f(t). \quad (3.5)$$

Na Eq. (3.5), σ é a seção de choque de fotorreação que caracteriza a capacidade das espécies envolvidas absorverem luz em um determinado comprimento de onda e induzir a reação química. Aqui, h é a constante de Planck, ν é a frequência óptica e D_m é o coeficiente de difusão de massa. O termo de difusão na Eq. (3.5) representa a reposição molecular por movimento Browniano das espécies do volume não irradiado para o irradiado [58]. Devemos ressaltar que nenhum efeito adicional, como efeito Soret e convecção, estão contribuindo para o gradiente de concentração induzido. O efeito de Soret é um gradiente de concentração provocado por um gradiente térmico e não depende do comprimento de onda de excitação, que também pode contribuir para o sinal de lente térmica [55]. Entretanto, a ausência desse efeito pode ser verificada realizando os experimentos de lente térmica em diferentes comprimentos de onda para o laser de excitação [55]. Nessa configuração, vamos assumir que a amostra seja suficientemente espessa, para que possamos impor a condição de fluxo térmico axial nulo, e os efeitos de viscosidade superficial possam ser desconsiderados. Além disso, temos que a área excitada pelo laser é muito menor do que a dimensão radial da amostra, r_0 .

As soluções numéricas para as equações diferenciais (3.3) e (3.5) foram calculadas com a utilização do software *Mathematica*, empregando o comando "NDSolve", impondo as seguintes condições de contorno

$$T(r_0, t) = 0 \quad \frac{\partial T(r_0, t)}{\partial r} = 0 \quad (3.6)$$

$$C_R(r_0, t) = 1 \quad \frac{\partial C_R(r_0, t)}{\partial r} = 0 \quad (3.7)$$

em que $r_0 \gg \omega_{1p}$.

No entanto, só podemos obter soluções analíticas para as equações (3.3) e (3.5) quando assumimos uma média espacial para cada termo da equação de concentração, $\langle C_R(r, t) \rangle_r = C_R(t)$. Essa aproximação nos leva a equação de taxa efetiva [74], definida como

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = -K_T C_R(t), \quad (3.8)$$

de forma que K_T é a taxa de reação total e representa as taxas médias de fotorreação e movimento causado pela difusão molecular. Resolvendo a Eq.(3.8), encontramos uma solução para $C_R(t)$,

$$C_R(t) = C_0 e^{-K_T t}. \quad (3.9)$$

Consequentemente, o coeficiente de absorção óptico deixa de ser função da coordenada radial r e fica escrito como

$$\beta(t) = \beta_0 [(1 - \varepsilon) e^{-K_T t} + \varepsilon], \quad (3.10)$$

sendo β_0 o coeficiente de absorção em $t = 0$. Esse coeficiente de absorção óptico dependente do tempo influencia diretamente a distribuição de temperatura na amostra e, consequentemente, contribui para o sinal de lente térmica. Dessa maneira, substituindo a Eq. (3.10) na Eq. (3.3), a equação de difusão de calor é reescrita na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) - D_{th} \nabla_r^2 T(r, t) = Q_0 \beta_0 [(1 - \varepsilon) e^{-K_T t} + \varepsilon] e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} f(t), \quad (3.11)$$

em que $Q_0 = 2P_e \varphi / \pi \omega_{0e}^2 \rho c_p$. A solução para essa equação diferencial é encontrada utilizando o método das transformadas integrais de Laplace e Hankel [57], resultando em

$$T(r, t) = Q_0 \beta \left[\epsilon \int_0^t \frac{e^{-(2r^2/\omega_{0e}^2)/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} d\xi + (1 - \varepsilon) e^{-K_T t} \int_0^t e^{-K_T \xi} \frac{e^{-(2r^2/\omega_{0e}^2)/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} d\xi \right], \quad (3.12)$$

sendo $t_c = \omega_{0e}^2 / (4D_{th})$, o tempo característico de formação de lente térmica. Portanto, podemos obter a expressão para a diferença de fase experimentada pelo laser de prova substituindo a Eq. (3.12) em $\Phi(r, t) = (2\pi/\lambda_p) L [n(r, t) - n(r, 0)]$, de modo que $n(r, t) = n_0 + (dn/dT) T(r, t)$, sendo n_0 o índice de refração e L a espessura da amostra, respectivamente.

A diferença de fase é escrita em termos dos parâmetros $m = (\omega_{1p}^2/\omega_{0e}^2)$ e g por

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[\epsilon \int_0^t \frac{1 - e^{-2mg/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} d\xi + (1 - \varepsilon) e^{-K_T t} \int_0^t e^{-K_T \xi} \left(\frac{1 - e^{-2mg/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} \right) d\xi \right]. \quad (3.13)$$

O parâmetro θ mede a amplitude do sinal de lente térmica sendo definido por

$$\theta = -\frac{P_e \beta L}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \varphi. \quad (3.14)$$

Finalmente, com o uso da Eq. (3.1), podemos calcular a variação de intensidade da parte central do feixe de prova no plano do detector localizado no campo distante, como definido anteriormente [74].

Agora, vamos supor uma situação na qual não esteja ocorrendo nenhum tipo de fenômeno fotoquímico na amostra. Assim, somos levados às seguintes considerações: (i) o valor de $\varepsilon = 1$, pois se não estamos tendo nenhuma modificação fotoquímica, as absorvidades molares dos produtos e dos reagentes são iguais; (ii) o valor da taxa de reação total, K_T , é nula. Essas considerações implicam em uma simplificação para as equações (3.12) e (3.13), retomando o modelo de baixa absorção sem a presença de fotorreação. As equações para $T(r, t)$ e $\Phi(r, t)$ ficam dadas por

$$T(r, t) = Q_0 \beta \left[\int_0^t \frac{e^{-(2r^2/\omega_{0e}^2)/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} d\xi \right], \quad (3.15)$$

e

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[\int_0^t \frac{1 - e^{-2mg/(1+2\xi/t_c)}}{1 + 2\xi/t_c} d\xi \right]. \quad (3.16)$$

3.2 Interferometria óptica

A técnica de interferometria óptica pode ser utilizada para determinar a variação do índice de refração, dn/dT , ou o caminho óptico, ds/dT , com a temperatura para líquidos e sólidos. Vamos considerar uma placa transparente com duas faces paralelas e polidas, de índice de refração n_1 , envolta por ar de índice de refração n_0 (fig. 3.2). Suponhamos que uma onda plana de luz monocromática está incidindo sobre a placa sob um determinado ângulo θ . Nessa configuração, as duas superfícies paralelas agem como um interferômetro de Fabri-Perot, e franjas de interferência de feixes múltiplos são originadas [75].

A diferença de caminho óptico Δs é dada por

$$\Delta s = 2nL \cos \theta', \quad (3.17)$$

e a correspondente diferença de fase, δ , é escrita como

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{4\pi}{\lambda} nL \cos \theta', \quad (3.18)$$

em que L é a espessura da placa, λ é o comprimento de onda da luz incidente e θ' é o ângulo de refração interno [76].

A diferença de caminho óptico dos dois feixes refletidos nas superfícies superior e

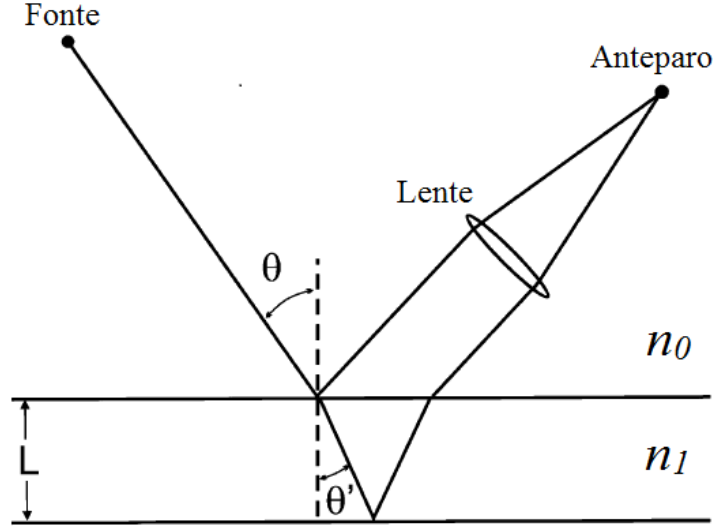


Figura 3.2: Placa de paredes paralelas e polidas que reflete os raios de uma fonte de luz monocromática, que incide sob um ângulo θ em relação a normal. As ondas refletidas pela superfície superior e inferior se combinam no anteparo, formando um padrão de interferência; a intensidade total é determinada em função da diferença de fase entre as duas ondas.

inferior da placa é definida em termos de múltiplos de comprimentos de onda, m , sendo

$$m = \frac{\Delta s}{\lambda}, \quad (3.19)$$

de forma que os valores de máximo de interferência ocorrem quando m é um semi-inteiro ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$), e os valores de mínimo quando m é um número inteiro ($0, 1, 2, \dots$), respectivamente.

Se considerarmos um ângulo $\theta' < 1^\circ$ e as equações (3.17) e (3.19), o caminho óptico s fica dado por

$$s = nL = \frac{\lambda}{2}m, \quad (3.20)$$

sendo $s = \Delta s/2$. Derivando a Eq. (3.20) com relação à temperatura, temos

$$\left(\frac{ds}{dT}\right) = L \left(\frac{dn}{dT}\right) + n \left(\frac{dL}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{dm}{dT}\right). \quad (3.21)$$

Agora, podemos multiplicar a Eq. (3.21) por $1/L$ e definir $1/L (ds/dT) = dS/dT$. Dessa forma,

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + \frac{n}{L} \left(\frac{dL}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right). \quad (3.22)$$

Lembrando que o coeficiente de expansão térmica linear, α , é

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right), \quad (3.23)$$

podemos reescrever a expressão para o coeficiente térmico do caminho óptico como

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right). \quad (3.24)$$

Uma vez obtida a Eq. (3.24), podemos determinar o dS/dT para sólidos e dn/dT para líquidos. Nessa técnica utilizamos um forno para provocar uma variação de temperatura lenta e uniforme da amostra como um todo. Consequentemente, o dS/dT medido por interferometria é diferente do obtido via ELT, em que a amostra é aquecida localmente por um feixe laser. Como discutido na seção anterior, o aumento de temperatura acontece somente na região na qual o feixe laser atravessa a amostra, culminando em uma variação de caminho óptico, que inclui uma deformação/abaulamento da superfície da amostra. Portanto, efeitos de stress-óptico ocorrem durante a excitação não homogênea da amostra, levando a termos adicionais na formulação do dS/dT .

3.3 Calorimetria de relaxação térmica

A técnica de calorimetria de relaxação térmica utilizada para a determinação do calor específico, c_p , consiste em obter a constante de decaimento de temperatura do sistema após a aplicação de um pulso laser (calor). Aqui, vamos considerar o arranjo ilustrado na fig. 3.3, no qual um feixe laser incide sobre o porta amostras (substrato), induzindo uma variação de temperatura do sistema. Este substrato é sustentado por fios de cobre que estão conectados ao reservatório térmico, os quais são responsáveis pela condução térmica entre o substrato e o reservatório (bloco de cobre). A amostra é depositada sobre o substrato, com o auxílio de uma pequena quantidade de pasta térmica, para melhorar o fluxo térmico entre ambos.

Alcançada a condição de equilíbrio térmico do calorímetro proporcionada por um controlador de temperatura, o feixe laser passa a fornecer potência para o substrato, consequentemente, provocando uma diferença de temperatura ΔT entre o substrato e o reservatório. Portanto, parte dessa energia passa a ser transferida para o bloco de cobre através dos fios que o sustentam, do ar que circunda o substrato e por radiação térmica. A equação que correlaciona essa troca de energia entre o substrato e o reservatório térmico, com a potência fornecida pelo laser ao sistema, é dada pela equação de equilíbrio térmico [78], sendo escrita como

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K_{ef} \Delta T, \quad (3.25)$$

sendo P a potência total absorvida, C a capacidade térmica do sistema, ΔT a diferença de

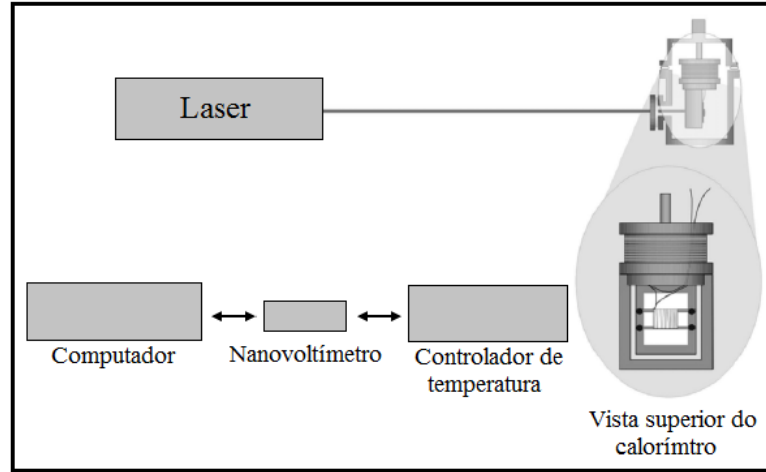


Figura 3.3: Configuração esquemática do calorímetro de relaxação térmica [77].

temperatura entre o substrato e o reservatório, K_{ef} a condutância térmica efetiva. Logo, essa potência extra resultará em um aumento exponencial da diferença de temperatura

$$\Delta T = \Delta T_{max}[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (3.26)$$

sendo ΔT_{max} a diferença de temperatura máxima alcançada no estado estacionário, e $\tau = C/K_{ef}$. A condição de estado estacionário ocorre quando a energia fornecida ao substrato é transferida ao reservatório térmico de tal forma que nenhuma diferença de temperatura ΔT é observada, após um longo intervalo de tempo. Matematicamente, podemos escrever $d\Delta T/dt = 0$, e a Eq. (3.25) torna-se

$$P = K_{ef}\Delta T_{max}. \quad (3.27)$$

A partir desse instante, o laser é desligado, e a energia térmica remanescente no substrato é transferida para o reservatório térmico através dos fios de cobre. Fazendo $P = 0$ na Eq. (3.25), temos

$$C \frac{d\Delta T}{dt} = -K_{ef}\Delta T. \quad (3.28)$$

Assim, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui exponencialmente para a temperatura inicial T_0 , seguindo a equação

$$\Delta T = \Delta T_{max} \exp(-K_{ef}t/C) = \Delta T_{max} \exp(-t/\tau). \quad (3.29)$$

De fato, a técnica consiste em monitorar a variação de temperatura da amostra em função do tempo ($\Delta T \times t$), após um pulso de calor ser aplicado ao substrato, em que a amostra está fixada, e que é sustentado por fios conectados ao reservatório térmico. Dessa forma, monitorando a dependência temporal da temperatura (aumento ou diminuição),

podemos determinar a diferença de temperatura máxima e o tempo de relaxação. Na sequência, conhecendo a potência absorvida pelo substrato e tendo o valor de ΔT_{max} , obtemos o valor da condutância térmica efetiva K_{ef} , utilizando a Eq. (3.27). Logo, com todos esses parâmetros descritos, podemos calcular a capacidade térmica do substrato C , sendo dada por

$$C = \tau K_{eff} = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}}. \quad (3.30)$$

Quando fixamos a amostra no substrato, há um aumento do valor de τ e, consequentemente, um aumento da capacidade térmica do sistema. Curvas características do decaimento térmico do substrato e do substrato mais amostras (alumínio, quartzo e combustível) estão ilustradas na fig. (3.4).

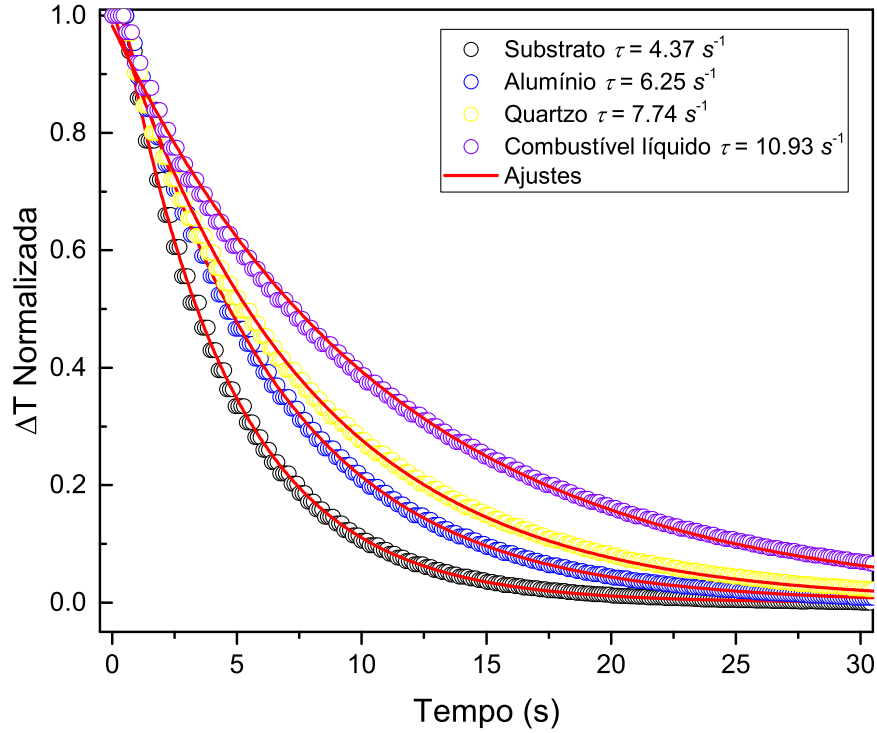


Figura 3.4: Curvas de decaimento de temperatura para o substrato e demais amostras, com seus respectivos tempos de relaxação térmica obtidos através dos ajustes.

Portanto, através dos ajustes das curvas de decaimento de temperatura do sistema (amostra + substrato), obtemos os valores de $\Delta T_{sistema}$ e $\tau_{sistema}$. Com esses parâmetros e com o valor da capacidade térmica do substrato definido anteriormente, estamos prontos para determinar o calor específico da amostra, sendo dado por

$$C_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}}. \quad (3.31)$$

Para obtermos a potência absorvida pelo substrato, realizamos uma medida com uma amostra padrão de alumínio. Utilizando a Eq. (3.30), temos

$$P = \frac{C_{padrao}}{\frac{\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}. \quad (3.32)$$

Assim, tendo obtido a potência P , as curvas de decaimento e a massa da amostra, podemos determinar o calor específico da amostra usando a Eq. (3.31) [79].

Capítulo 4

Procedimentos experimentais

Neste capítulo, serão detalhados todos os procedimentos experimentais empregados ao longo deste trabalho. A primeira parte concerne às técnicas de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espalhamento Raman, utilizadas para a identificação dos principais grupos funcionais presentes nas amostras. A segunda parte é destinada às técnicas relacionadas às propriedades físicas, tais como difusividade térmica, D_{th} , coeficiente térmico do índice de refração, dn/dT , calor específico, c_p , e densidade, ρ .

4.1 Amostras

As amostras investigadas neste trabalho foram enviadas do Canadá à UEM durante o período de realização do doutorado sanduíche (PDSE) no *Natural Resources Canada - CanmetEnergy*, em Devon, Alberta - Canadá, sob a supervisão do Dr. Kirk H. Michaelian. Elas são compostas por quatro tipos de combustíveis alternativos e por uma amostra de diesel (ULSD - Ultralow - Sulphur Diesel). A amostra de diesel é então misturada às demais amostras nas seguintes proporções: (90/10, 80/20, 70/30, 50/50 e 0/100 em % de volume), dando origem a um total de 21 amostras (16 blendas e 5 puras), podendo ser subdivididas em 4 conjuntos¹. A tabela 4.1 contém os nomes assim como as proporções de diesel/combustível alternativo de cada amostra.

Todos os combustíveis alternativos contêm 90 ppm do aditivo HITEC 4142C. Por simplicidade, vamos nos referir às amostras pelos seus respectivos números.

4.2 Espectros de absorção - FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o espectrômetro IFS 88 Bruker FT-IR, utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de

¹Conjunto 01 = Amostras 01 a 05; Conjunto 02 = Amostras 06 a 10; Conjunto 03 = Amostras 11 a 15; Conjunto 04 = Amostras 16 a 20.

Tabela 4.1: Composição e numeração das amostras.

Combustível alternativo	Número da amostra	Biocombustível (%)	Diesel (%)
12005 UOP Bio - SPK	1	10	90
	2	20	80
	3	30	70
	4	50	50
	5	100	0
12047 ARA	6	10	90
	7	20	80
	8	30	70
	9	50	50
	10	100	0
12025 Dynamic	11	10	90
	12	20	80
	13	30	70
	14	50	50
	15	100	0
14009 Diamond Green	16	10	90
	17	20	80
	18	30	70
	19	50	50
	20	100	0
11022 ULSD	21	0	100

tungstênio, que permite adquirir os espectros no intervalo de 0 a 11.000 cm^{-1} . O espectrômetro foi preenchido com gás nitrogênio para evitar absorção pelo vapor de água e dióxido de carbono presentes na atmosfera. A resolução escolhida para aquisição de todos os espectros foi de 6 cm^{-1} , com um número de 50 *scans* (varreduras) por medida. No total, foram adquiridas 50 medidas para cada amostra, sendo necessário um intervalo de tempo igual a 29 *min* por amostra.

O porta amostra utilizado (*International ICL Crystal Laboratories*) consiste em uma câmara de aço inoxidável, o qual continha paredes paralelas de fluoreto de cálcio, CaF_2 , com espessura ajustável de 0.05 mm a 5.0 mm. Levando em consideração que as amostras apresentaram um alto nível de absorção, adotamos a espessura mínima como padrão, para adquirir os espectros com a menor absorção possível (Lei de Lambert - Beer). O solvente utilizado na limpeza do porta amostras foi o diclorometano, CH_2Cl_2 . O porta amostras vazio foi adotado como referência e, pelo menos, um espectro de referência por semana foi gravado com o objetivo de minimizar possíveis erros experimentais associados a variações de temperatura e de pressão no momento de racionalizar os espectros. A fig. 4.1 apresenta

o espectrômetro assim como o porta amostras.

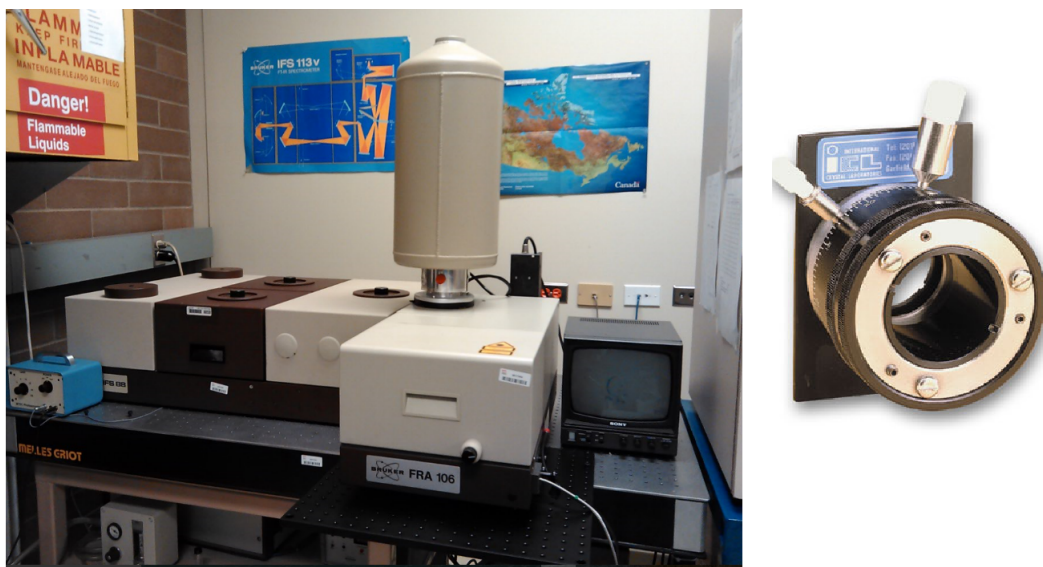


Figura 4.1: Espectrômetro do tipo FTIR e o porta amostras circular utilizados nas medidas de absorção.

Os espectros de absorção foram calculados com o seguinte procedimento: o primeiro passo consistia em tomar a média dos interferogramas de cada amostra para calcularmos o espectro de transmissão aplicando a transformada de Fourier. Em seguida, dividimos os espectros de transmissão pelo espectro de referência, que, nesse caso, foi o porta amostras vazio. Por fim, foi feita a conversão do espectro de transmissão resultante em espectro de absorção. Todas essas manipulações foram feitas utilizando o software *OPUS*.

4.3 Espetros Raman

Os espectros Raman foram adquiridos com o mesmo espectrômetro descrito na seção anterior, IFS 88 FT-IR (fig. 4.1). No entanto, um acessório modelo FRA 106 foi acoplado, posteriormente, ao FT-IR para as medidas de espalhamento Raman. Nesse acessório, um dos elementos era o laser Nd-YAG, com comprimento de onda em 1064.5 nm usado para excitar as amostras. O comprimento de onda do laser foi verificado por meio de uma amostra de enxofre fornecida pelo fabricante (padrão) durante o processo de calibração do equipamento. Como é mostrado na fig. 4.2, as duas primeiras bandas Stokes (+1 e +2) e Anti-Stokes (-1 e -2) estão simetricamente espaçadas com relação à linha do filtro, o que torna possível determinar, com precisão, o comprimento de onda do laser.

Outra parte constituinte do acessório era o detector, o qual consistia no modelo D 418 - S e deveria ser resfriado à temperatura de nitrogênio líquido para uma alta sensibilidade. Uma vez preenchido o reservatório, recomenda-se esperar, pelo menos, uma hora para que o detector atinja sua temperatura operacional. As amostras foram colocadas

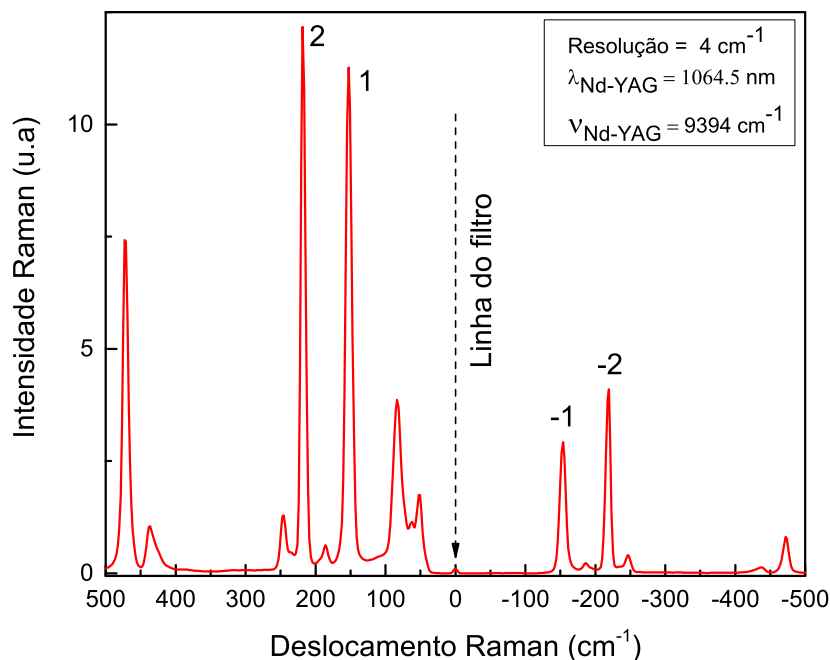


Figura 4.2: Espectro Raman usado para calibrar o equipamento - amostra de enxofre.

em uma cubeta de quartzo espelhada com espessura $L = 5.0$ mm, e a luz espalhada foi coletada com o uso da geometria de espalhamento traseiro. A quantidade necessária de amostra não precisava ser superior a 0.3 mL, pois o laser incidia na parte inferior da cubeta, minimizando, portanto, o volume de amostra a ser utilizado. Os espectros foram adquiridos com uma resolução de 4.0 cm^{-1} , sendo realizada a média de 15 medidas (cada uma com 50 *scans*) para obter o espectro final de cada amostra. O solvente utilizado para limpeza da cubeta foi o diclorometano, bem como para as medidas de absorção no IR.

4.4 Densidade, ρ

O modelo do densímetro usado nas medidas de densidade foi *DMA 4500 Anton Paar density meter*. Antes de começarmos as medidas com as amostras, adotamos um procedimento de limpeza padrão. Primeiro, com a utilização de uma pisseta, injetamos tolueno por toda extensão do densímetro (célula) e, após o solvente percorrer todo o trajeto interno, bombeamos ar nele com uma mangueira do próprio equipamento. Na sequência, um procedimento idêntico era repetido, porém com acetona. Terminado o processo de limpeza, era necessário conectar uma seringa preenchida com 3.0 mL de cada amostra no canal de entrada do densímetro. O pistão da seringa foi pressionado de forma contínua e lenta para que não houvesse formação de bolhas no interior do capilar durante a realização das medidas. Após a amostra percorrer toda a parte interna do equipamento,

as medidas puderam ser iniciadas. Todas elas foram realizadas à temperatura constante de 25 °C. O densímetro havia sido calibrado previamente com água.

4.5 Espectroscopia de lente térmica

4.5.1 Excitação em 950.0 nm

A técnica de espectroscopia de lente térmica (ELT), foi utilizada neste trabalho, para a determinação da difusividade térmica, D_{th} , das amostras. No arranjo experimental mostrado na fig. 4.3, um laser de excitação (*Titânio - Safira modelo 3900S*) com comprimento de onda em 950.00 nm foi utilizado para induzir o efeito de lente térmica nas amostras. Para que o laser emitisse radiação na região do infravermelho, foi necessário a utilização de um laser de estado sólido (Coherent; modelo Verdi G) operando em 532.00 nm, com potência incidente superior a 5.0 Watts para bombear o laser de Ti - Safira. Dessa forma, a potência resultante na saída do laser de Ti-Safira era de aproximadamente 130 mW. O laser de prova (*Research Electro - Optics, Inc. Potência máxima > 1,5 mW*) utilizado foi um laser de He-Ne com comprimento de onda em 633.0 nm. Ambos os lasers operam no modo fundamental TEM₀₀ (perfil gaussiano) [80].

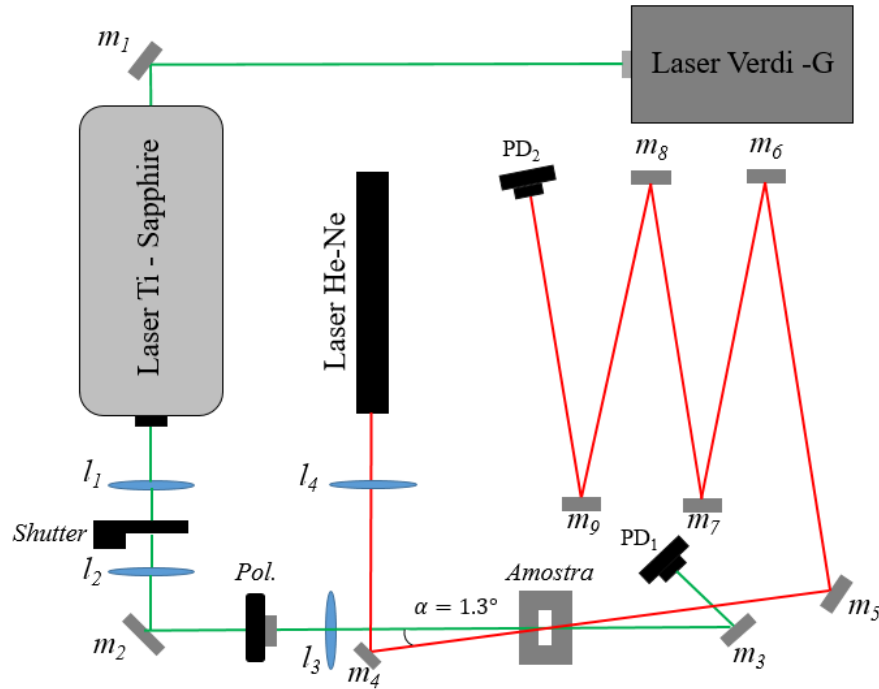


Figura 4.3: Diagrama esquemático de um experimento de lente térmica - modo descasado. Aqui, m_i , l_i e PD_i representam espelhos, lentes e fotodetectores, respectivamente. $Pol.$ = polarizador.

O feixe de excitação, ao emergir do laser de Ti - Safira, passa por um conjunto formado por duas lentes convergentes e um *Shutter*. As lentes possuem distâncias focais

iguais a 10.0 cm cada uma e foram dispostas nessa geometria para que o laser, ao atravessá-las, permanecesse o mais colimado possível. O *Shutter* é posicionado no ponto médio entre as duas lentes (foco da lente l_1) e está conectado a um controlador modelo *SR470 Shutter Controller*, pelo qual podemos determinar o tempo de exposição da amostra pelo laser de excitação.

Na sequência, o feixe é refletido por um espelho m_2 (Thorlabs NB1-K13; 532 - 1064 nm; diâmetro = 25.4 mm) e passa por um polarizador. Como neste comprimento de onda, $\lambda_{ex} = 950.00$ nm, as potências requeridas, para gerar transientes de lente térmica com amplitudes de 10, 15, 20 e 25%, estiveram no intervalo de 1.0 a 3.5 mW para todas as amostras, tivemos que girar o polarizador quase 90° , levando a uma redução de $97 \sim 98\%$ da potência incidente. Após atravessar o polarizador, o feixe incide sobre a lente l_3 que possui uma distância focal igual a 15,5 cm, posição em que deverá ser posicionada a amostra (cintura do feixe de excitação). Ao atravessar a amostra, o laser de excitação é refletido pelo espelho m_3 e atinge o fotodetector PD₁ (Thorlabs DET 10A/M; 200 - 1100nm). O fotodetector está conectado ao osciloscópio (Tektronix TDS 1001 B) e é responsável por iniciar a gravação dos transientes quando atingido pelo laser de excitação (*trigger*).

Por outro lado, o laser de prova passa pela lente l_4 de distância focal igual a 16,3 cm e incide na amostra após ser refletido pelo espelho m_4 . Devemos mencionar que o laser de prova não incide sobre o porta amostras perpendicularmente a sua primeira superfície, mas sobre um ângulo $\alpha = 1.3^\circ$ e está com sua cintura localizada antes da posição da amostra (modo descasado) [53, 64]. Em seguida, o laser de prova sofre várias reflexões (do espelho m_5 ao m_9) até atingir o fotodetector PD₂ (Thorlabs DET 100A/M; 400 - 1100nm), que também está conectado ao osciloscópio.

O perfil de ambos os feixes (excitação e prova) é realizado com a utilização de um medidor de perfil (*Beam Profiler Thorlabs; Modelo BP104-UV; 200 - 1100nm*), pelo qual determinamos os principais parâmetros do arranjo experimental, os quais são fundamentais para às análises posteriores dos transientes. A tabela 4.2 mostra esses parâmetros e, também, suas respectivas definições.

Os parâmetros m , V e z_c podem então ser determinados como:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (4.1)$$

$$V = \frac{Z_1}{z_c} + \frac{z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{z_c} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}. \quad (4.3)$$

O *Beam Profiler* nos fornece o diâmetro/raio dos feixes de excitação e prova após

Tabela 4.2: Parâmetros geométricos obtidos durante a montagem do arranjo experimental de ELT.

ω_{0p}	Raio do feixe de prova em sua cintura.
z_{0p}	Distância entre a lente do feixe de prova e sua cintura.
z_{cp}	Distância confocal do feixe de prova.
ω_{1p}	Raio do feixe de prova na posição da amostra.
ω_{0e}	Raio do feixe de excitação em sua cintura.
z_{0e}	Distância entre a lente do feixe de excitação e sua cintura.
z_{ce}	Distância confocal do feixe de excitação.
m	Razão entre os raios dos feixes de prova e excitação na posição da amostra.
V	Depende dos parâmetros Z_1 , Z_2 e z_c .
Z_1	Distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra.
Z_2	Distância entre a amostra e o fotodetector.

atravessarem as lentes l_3 e l_4 em função de suas trajetórias (eixo z). Como os perfis dos feixes são gaussianos, podemos ajustar as curvas utilizando a Eq.(4.4) [80], dada por

$$\omega(z) = \sqrt{M}\omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{(z - z_0)\lambda}{\omega_0^2 \pi} \right)^2}, \quad (4.4)$$

de forma que M representa o quão gaussiano o feixe é, sendo $M = 1$ para um perfil estritamente gaussiano, $\omega(z)$ o raio do feixe ao longo do eixo z , ω_0 o raio do feixe em sua cintura, z_0 a posição da cintura do feixe com relação à lente, e λ o comprimento de onda do feixe. Devemos ressaltar que a potência do feixe de prova incidente na amostra era de $800 \mu W$ e não foi suficiente para gerar por si próprio efeito de lente térmica. As potências dos lasers foram obtidas pelo medidor de potência digital (Thorlabs PM100D).

Uma vez obtido todos os parâmetros do arranjo, precisamos maximizar o sistema. O processo de maximização é realizado em duas etapas: (*i*) devemos propagar o laser de prova de tal forma que a região central do feixe atinja a parte central (*pinhole*) do fotodetector PD₂. Essa tarefa é atingida simplesmente projetando as reflexões do laser de prova, que ocorrem do espelho m_5 ao m_9 , na parte central de cada espelho. Por fim, ajustamos a inclinação do espelho m_9 observando o sinal (intensidade) em tempo real no osciloscópio, ou seja, maximizamos a intensidade do feixe de prova; (*ii*) a segunda etapa é, por outro lado, maximizar o feixe de excitação. Nesse momento, precisamos ajustar a lente l_3 de modo que na posição da amostra os feixes permaneçam o mais colinear possível, maximizando, dessa forma, a amplitude dos transientes. Essa etapa também é realizada observando o sinal em tempo real do feixe de excitação no osciloscópio. Anteriormente às medidas, checamos a confiabilidade de nosso arranjo experimental tendo como referência amostra de água ultra pura. O valor da difusividade térmica aceitável para a água encontrado na literatura é de $1.45 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ [55].

O porta amostra utilizado nos experimentos de lente térmica possuía duas janelas

ópticas circulares de quartzo não paralelas, conectadas por um miolo de *BK7* em forma de "U", com espessura, $L = 5.15 \text{ mm}$. A razão pela qual optamos por esse tipo de porta amostras foi para evitar possíveis franjas de interferência resultantes do alto grau de paralelismo das cubetas comerciais. O porta amostra é posto em um forno resistivo e tem sua temperatura controlada por um *Lakeshore 340*. Todas as medidas foram realizadas em temperatura constante igual a 25°C , sendo controlada por um computador, responsável por armazenar os transientes para análises futuras.

Os parâmetros geométricos obtidos para a configuração experimental ilustrada na fig. 4.3 estão apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica - excitação em 950.0 nm.

Parâmetros	Valores medidos	Valores ajustados
$\omega_{0p}(\mu m)$	79	80.2
$z_{0p}(cm)$	16.3	15.7
$z_{cp}(cm)$	3.1	3.2
$\omega_{1p}(\mu m)$	674.5	685
$\omega_{0e}(\mu m)$	188	182
$z_{0e}(cm)$	15.5	15.6
$z_{ce}(cm)$	12	11
m	12.9	14.1
V	8.52	8.45
$Z_1(cm)$	26.4	27
$Z_2(cm)$	510	510

4.5.2 Excitação em 532.0 nm

Este segundo arranjo experimental utilizado foi elaborado seguindo exatamente os mesmos procedimentos descritos na subseção anterior, com exceção, obviamente, da presença do laser de Ti - Safira. Aqui, o laser de excitação (Coherent; modelo Verdi G; 532.0 nm) foi o responsável por gerar o efeito de lente térmica nas amostras, e o laser de prova continuou sendo um laser de He-Ne de baixa potência ($P = 650\mu W$).

No entanto, cabe ressaltarmos algumas diferenças observadas durante a realização do experimento. A primeira foi a respeito do coeficiente de absorção óptico das amostras neste específico comprimento de onda. A amostra de diesel (ULSD) apresentou o maior valor de β , sendo necessário uma potência extremamente baixa para gerar os transientes, variando de 2 a 5 mW . Por outro lado, o combustível alternativo 12005 UOP Bio SPK (amostra 05) por exemplo, precisou de um intervalo de potências bem maior para observarmos os transientes, variando de 80 a 220 mW . Logo, diferentemente do caso anterior, não podemos manter o polarizador fixo em um determinado ângulo e toda vez que buscamos uma potência maior ou menor para excitar a amostra, o processo de maximização

deve ser repetido. É válido mencionar que o laser de excitação sempre operou com uma potência nominal mínima de 100 mW , fornecendo assim uma estabilidade enorme para as menores potências requeridas. Outra diferença foi a verificação de fotorreação durante a aquisição dos transientes, variando para cada tipo de combustível. Detalhes qualitativos mais precisos serão discutidos nos resultados deste trabalho. Os parâmetros geométricos desse arranjo experimental estão discriminados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros geométricos do arranjo experimental de ELT - excitação em 532.0 nm.

Parâmetros	Valores medidos	Valores ajustados
$\omega_{0p}(\mu m)$	139	136
$z_{0p}(cm)$	28.2	28.5
$z_{cp}(cm)$	9.52	9.22
$\omega_{1p}(\mu m)$	930	—
$\omega_{0e}(\mu m)$	58.5	65
$z_{0e}(cm)$	40.2	40.4
$z_{ce}(cm)$	2.02	2.49
m	61.07	—
V	3.83	—
$Z_1(cm)$	33.8	—
$Z_2(cm)$	464	—
$\alpha(^{\circ})$	0.85	—

4.6 Coeficiente térmico do índice de refração, dn/dT

Para as medidas do dn/dT , utilizamos a configuração experimental retratada na fig. 4.4. Uma cubeta de quartzo de espessura $L = 5\text{mm}$ (Marca Hellma) é inserida em um forno que tem sua temperatura controlada por um *Lakeshore* modelo 340. Em seguida, introduzimos o volume de 1.0 mL de amostra no interior da cubeta com a utilização de uma pipeta calibrada.

O intervalo de temperatura, ΔT , foi fixado entre 12 e 60°C. Sendo assim, fez-se necessário a utilização de nitrogênio líquido junto com dedo frio para resfriar o sistema à temperatura inicial. A variação de temperatura foi definida em 0.3 K/min . Um laser de He-Ne (Marca JDSU; modelo 1137, potência máxima < 10 mW), com comprimento de onda, $\lambda = 633.0\text{ nm}$, foi utilizado para irradiar a amostra. O laser deve incidir sobre as paredes da cubeta fazendo um ângulo $\theta < 1^{\circ}$, de tal forma que as reflexões sejam projetadas para um espelho que está posicionado ao lado da primeira lente, l_1 , com distância focal $f_1 = 14.0\text{ cm}$. Na sequência, os feixes refletidos pelo espelho passam por uma segunda lente, l_2 , com distância focal $f_2 = 3.0\text{ cm}$, e são projetados no plano do fotodetector (Fotodiodo). O fotodetector está conectado a um nanovoltímetro (Marca Keithley - *nano-*

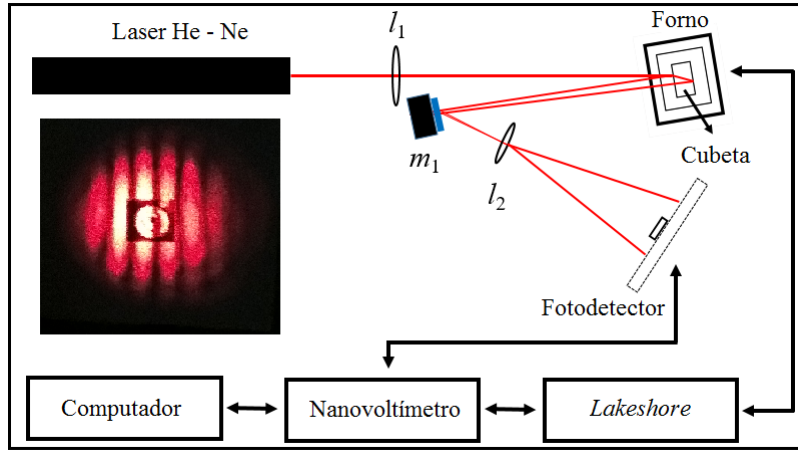


Figura 4.4: Arranjo experimental utilizado para medir dn/dT . Aqui l_1 e l_2 são lentes e m_1 é um espelho, respectivamente.

voltmeter 2182) que converte o sinal luminoso em sinal elétrico (tensão) que por sua vez é registrado pelo computador. Nesse momento, é possível observar padrão de interferência com pontos de máximos e de mínimos de intensidade gerados pela luz laser ao atravessar as paredes de faces paralelas da cubeta. Portanto, quando variamos a temperatura do forno, as franjas começam a se deslocar, e os pontos de máximos e de mínimos passam pelo fotodetector, alternadamente.

O passo final é determinar as posições pelas quais os pontos de máximo e de mínimo ocorrem, denominado por m . Como apresentado no capítulo 3, temos que o dn/dT pode ser calculado fazendo uso da Eq. (3.24). No entanto, quando se trata de calcular o dn/dT de líquidos, as amostras são depositadas no interior de cubetas de placas paralelas produzidas com quartzo que possuem um $\alpha \sim 10^{-7} K^{-1}$. Assim, como o dn/dT para amostras de combustíveis líquidos é geralmente da ordem de $10^{-4} K^{-1}$, podemos desconsiderar o termo “ $n\alpha$ ” na Eq. (3.24), resultando em

$$\left(\frac{dn}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right), \quad (4.5)$$

em que λ é o comprimento de onda do laser e L é a espessura da cubeta. Como exemplo, a fig. 4.5 retrata uma medida de dn/dT realizada com a amostra de diesel (amostra 21).

Todas as medidas foram realizadas com o laboratório fechado, para evitarmos que qualquer luminosidade, além da luz laser, contribuísse para o sinal medido pelo fotodetector. O tempo de medida para cada amostra foi de 2 horas e 42 minutos. Devemos, também, ressaltar que as três primeiras temperaturas são descartadas no momento de se calcular o dn/dT , e que a variação de temperatura não provocou formação de gotículas nas paredes da cubeta. Esse procedimento é um fator de segurança que adotamos para que não houvesse uma diferença expressiva entre o valor da temperatura mostrada pelo Lakeshore e a real temperatura do conjunto (forno + amostra).

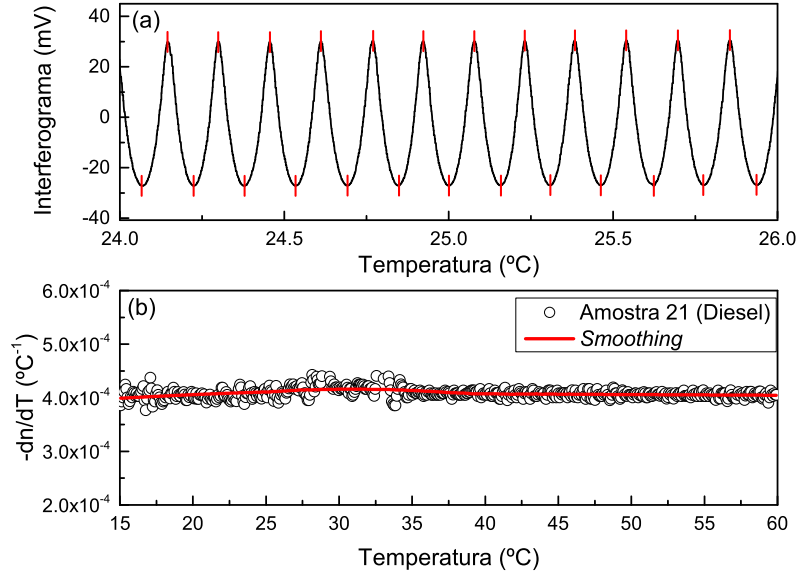


Figura 4.5: (a) Interferograma com os pontos de máximos e de mínimos de intensidade, (b) dn/dT em função da temperatura para a amostra 21.

4.7 Calor específico, c_p

Para obtermos o valor do calor específico, c_p , utilizamos a técnica de calorimetria de relaxação térmica, desenvolvida pelo GEFF (Grupo de estudos de fenômenos fototérmicos). Esse método consiste na determinação da constante de tempo da variação de temperatura do sistema, após a aplicação de um pulso de calor apropriado [78, 79]. O arranjo experimental é constituído por: laser (Coherent; modelo Compass 315M-100; potência máxima = 300 mW) de excitação com comprimento de onda $\lambda = 532.0$ nm; filtro de intensidade; *Shutter*; nanovoltímetro (Modelo Keithley 2182); *Lakeshore*; computador; e o próprio calorímetro. A fig. 4.6 ilustra o arranjo experimental referente ao experimento.

Inicialmente, temos que calibrar o sistema. Para tal, precisamos obter as curvas da variação de temperatura (transientes) para o substrato, alumínio, quartzo e a “panela” de alumínio (*pan*), respectivamente. Após essa etapa, devemos checar o processo de calibração comparando o valor do c_p , obtido para a referência de quartzo, com o valor encontrado na literatura, sendo de 740.0 J/Kg K [79]. O valor obtido durante o processo de calibração do calorímetro para o quartzo, com massa $m_Q = 36,5$ mg, foi de 724.9 ± 11.47 J/Kg K. Concluída essa etapa, precisamos depositar um determinado volume de amostra líquida na panela de alumínio e medir sua massa, usando uma balança digital. A panela de alumínio é então colocada sobre o substrato de prata do calorímetro. Utilizando uma proteção de cobre, fechamos o sistema para que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada mais rapidamente e para evitar que quaisquer perturbações, como convecção atrapalhe nas medidas. Por fim, uma proteção de aço inox envolve todo o sistema, com apenas uma abertura em sua base para que o laser incida sobre a parte inferior do substrato.

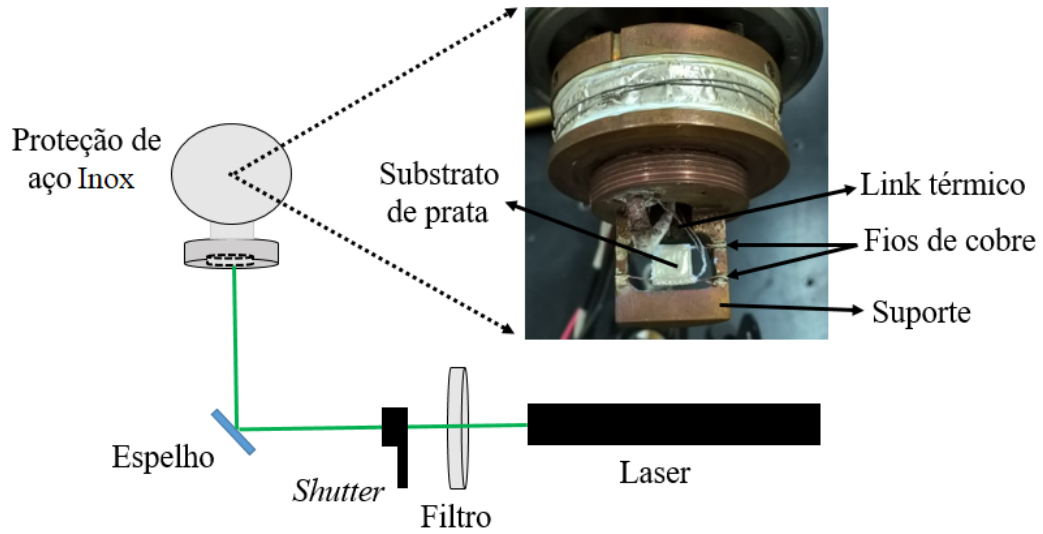


Figura 4.6: Equipamentos necessários para as medidas de calor específico. No detalhe, a parte interna do calorímetro.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura constante de $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantida pelo *Lakeshore*. Uma vez atingido a condição de equilíbrio térmico entre o sistema (amostra + substrato) e o reservatório térmico, o *shutter* permite que o feixe laser incida sobre a parte inferior do substrato, em que está depositada a amostra. No caso dos combustíveis líquidos, o tempo de exposição do laser foi igual a 80 segundos (tempo necessário para que a troca de calor entre o sistema e o reservatório térmico seja nulo). O substrato é sustentado por 4 fios de cobre conectados ao reservatório térmico. A variação de temperatura induzida pelo feixe laser é medida com a utilização de um termopar diferencial conectado ao nanovoltímetro. O sinal é adquirido pelo computador via interface do tipo GPIB. Logo, o valor do calor específico para cada amostra é obtido por meio dos ajustes das curvas de variação da temperatura em função do tempo de exposição.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 Espectros de absorção - FTIR

Os espectros de absorção obtidos no intervalo de 0 e 11.000 cm^{-1} estão ilustrados na fig. 5.1.

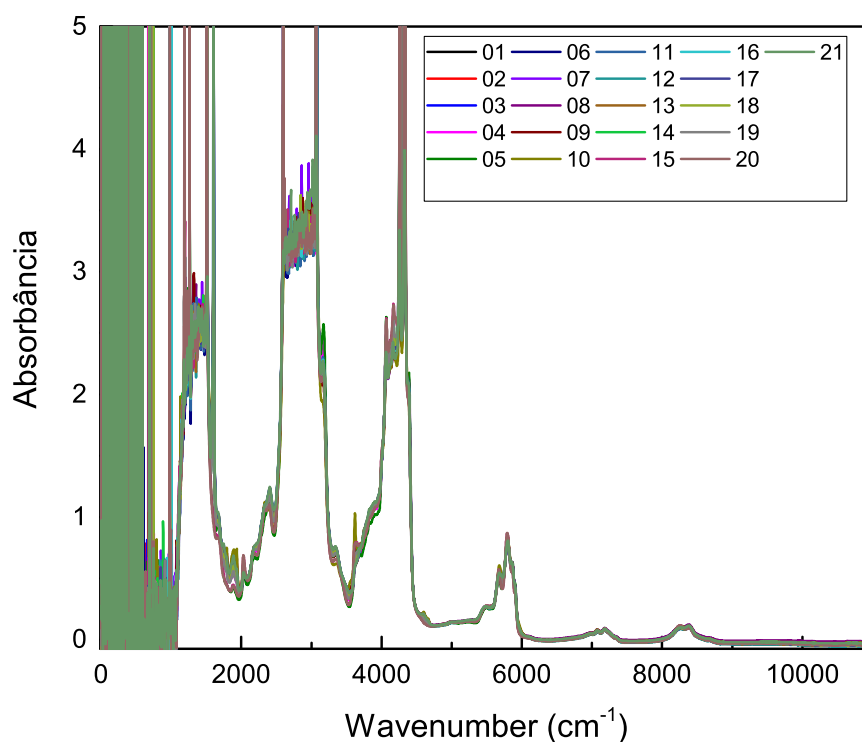


Figura 5.1: Espectros de absorção das 21 amostras cobrindo todas as sub-regiões do infravermelho: IVD, IVM e IVP.

Como pode ser observado, os espectros de nossas amostras são muito semelhantes, mesmo lidando com um total de 21 amostras. Além disso, os espectros apresentaram

várias regiões em que ocorreu saturação do sinal. Essas regiões são encontradas para $\tilde{\nu} < 1600 \text{ cm}^{-1}$, e nos intervalos compreendidos de $2560 - 3120 \text{ cm}^{-1}$ e $4050 - 4360 \text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. Geralmente, livros-texto que lidam com análise espectroscópica quantitativa sugerem utilizar bandas de absorção que apresentem intensidade menor do que 0.8 unidade de absorbância. A principal razão é que a lei de Beer não é mais obedecida para bandas que possuam intensidade maior do que esse valor [40]. Através de uma breve inspeção da fig. 5.1, percebemos que esse critério é satisfeito para $\tilde{\nu} > 4500 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, podemos identificar os principais grupos funcionais encontrados na região do IVP, que são provenientes de bandas de superposição e de combinação.

Normalmente, pensamos que as correlações estrutura - espectros são mais difíceis de realizar na região do infravermelho próximo ($4000 - 14290 \text{ cm}^{-1}$) que na região do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). No entanto, em vista das aplicações bem difundidas dos instrumentos espectroscópicos nessa região para análises de problemas químicos, é importante que o espectroscopista entenda o máximo possível da relação entre bandas do IVP e a estrutura química. As bandas de absorção na região IVP existem pela razão de que a vibração entre os átomos de uma molécula não é simplesmente representada por um movimento harmônico simples. Devido à natureza não ideal de uma ligação química, superposições fracas de vibrações ocorrem em *aproximadamente* duas, três, quatro, cinco vezes as frequências das vibrações fundamentais. As superposições observadas inicialmente na região do IVP eram de pequenos átomos de hidrogênio acoplados a átomos maiores. Uma das principais razões é que tais vibrações são mais anarmônicas que aquelas envolvendo átomos de tamanho similar, gerando, conseqüentemente, superposições mais intensas.

Entretanto, se existissem somente bandas de superposição no IVP, a interpretação dos espectros seria mais simples, e haveria menos informações disponíveis para as análises qualitativa e quantitativa. Porém, a região também contém grupos de bandas de combinação de intensidade decrescente. Essas bandas envolvem, quase exclusivamente, vibrações hidrogênicas, novamente por causa da anarmonicidade das vibrações moleculares. Elas surgem em frequências que representam a soma de duas vibrações. As bandas de combinação mais fortes são aquelas que têm um ótimo acoplamento entre duas vibrações. Os primeiros e os mais fortes conjuntos de bandas de combinação são encontrados na região de 4000 e 5260 cm^{-1} . Vale ainda ressaltar que não podemos fazer a assinatura das bandas na região do IVP simplesmente com a multiplicação ou soma das frequências fundamentais conhecidas, porque as bandas de superposição e de combinação são deslocadas por valores da anarmonicidade [30].

Enquanto não podemos entender a origem de todas as bandas na região do IVP, mesmo sendo de simples compostos químicos, é necessário identificar as bandas mais importantes e aplicar esse conhecimento ao desenvolvimento de análises quantitativas. Análises do IVP, tanto em laboratórios como em processos industriais, tornaram-se extre-

mamente relevantes para investigações de controle de qualidade em geral, monitoramento de pacientes e muitas outras situações. A maioria das aplicações foram desenvolvidas por meio de técnicas quimiométricas baseadas em métodos estatísticos, que podem ser empregados sem uma investigação detalhada dos espectros. Na maioria das vezes, o usuário é instruído a testar modelos de calibrações em conjuntos de diversas amostras *desconhecidas* e a não se preocupar em entender os espectros a fundo [30].

Na sequência, identificaremos os grupos funcionais associados aos principais picos de absorção de nossas amostras e seus correspondentes tipos de bandas (combinação ou superposição) localizados na região do IVP. A designação tradicional de ν para modos de estiramento e δ para modos de flexão é utilizado em todas as figuras, e os sub-índices a e s denotam estiramento assimétrico e simétrico. Essa análise somente é possível quando damos um zoom nas regiões de interesse. Aqui, vamos lidar somente com as amostras puras (05, 10, 15, 20 e 21), devido ao alto grau de semelhança entre os espectros.

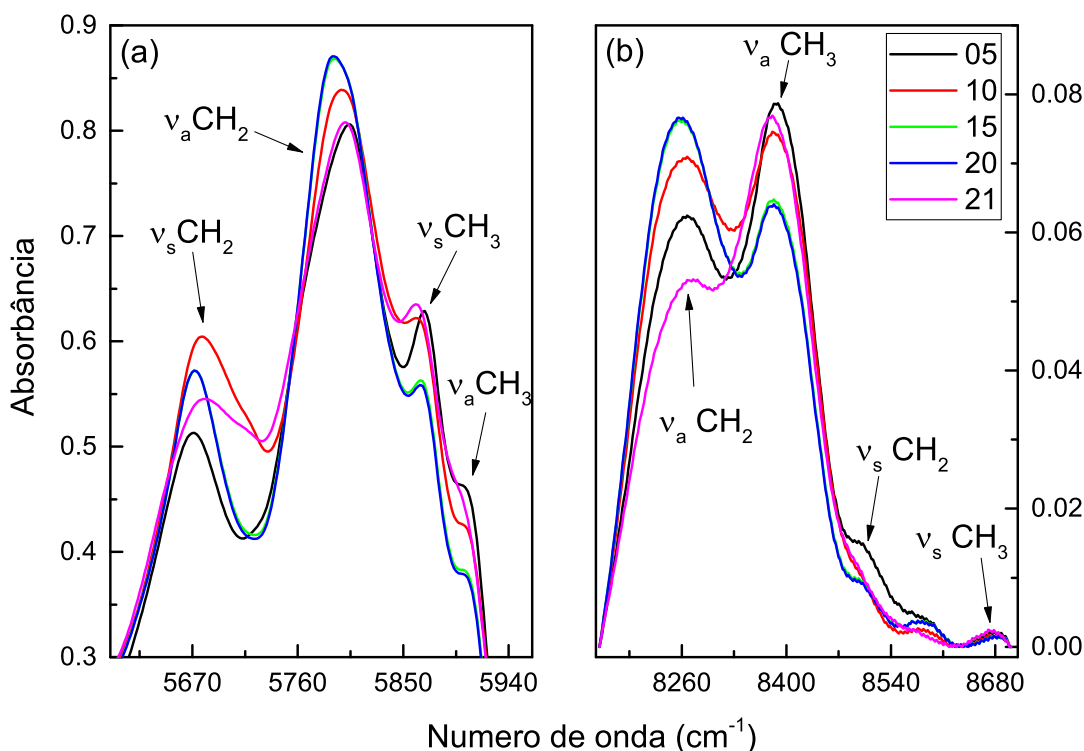


Figura 5.2: Primeira e segunda regiões de bandas de superposição - Região (a): 5600 - 5950 cm^{-1} ; (b): 8150 - 8700 cm^{-1} . As cores preta, vermelha, verde, azul e magenta referem - se às amostras 05, 10, 15, 20 e 21, respectivamente.

Na fig. 5.2, observamos que as intensidades das bandas decrescem por um fator múltiplo de 10 das bandas da primeira para a segunda região de superposição e que, enquanto os picos provenientes dos grupos CH_2 aumentam em intensidade, os dos grupos CH_3 diminuem, e vice-versa. Esse comportamento também é observado no caso do espalhamento

Raman na região de estiramento dos modos fundamentais: $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. Os picos localizados entre $8500 - 8680 \text{ cm}^{-1}$ podem ser melhores observados em medidas com uma maior resolução. As terceira e quarta regiões de bandas de superposição de νCH de alcanos são localizadas entre $10764 - 10965 \text{ cm}^{-1}$ e $13123 - 13386 \text{ cm}^{-1}$, assemelhando-se muito aos espectros da segunda região de superposição [30].

As bandas de combinação são geralmente difíceis de assinalar a pares precisos de modos de vibração provenientes dos modos fundamentais e de flexão. Na fig. (5.3 (b)), podemos identificar dois picos agudos devido à combinação de $2 \times$ estiramento mais a flexão de ambos CH_2 e CH_3 grupos. As bandas de combinação, no intervalo de $4000 - 4500 \text{ cm}^{-1}$, exibem características espectrais complexas com elevadas absorbâncias. Logo, uma interpretação completa das correlações espectro - estrutura é tido como uma tarefa árdua, embora as características espectrais sejam de particular interesse em análises qualitativas. As duas bandas mais intensas, localizadas em torno de 4260 e 4334 cm^{-1} , foram assinaladas aos modos simétrico e antissimétrico de combinação dos movimentos de estiramento e flexão do CH_2 (fig. 5.3 (a)). Os outros picos que foram encontrados entre $4100 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ possivelmente tiveram esse resultado pela combinação entre os modos de estiramento e os modos de “abano” (*wagging*) e de frequências mais elevadas [30].

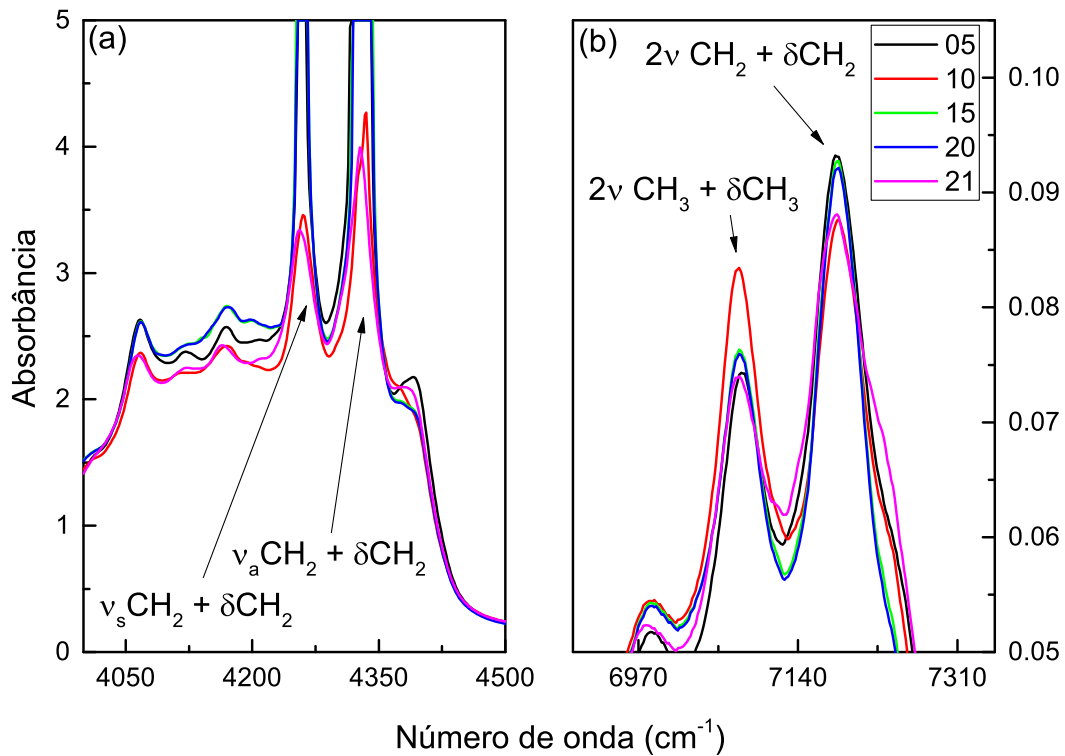


Figura 5.3: Regiões das bandas de combinação localizadas na região do IVP - Região (a): $4000 - 4500 \text{ cm}^{-1}$; (b): $6900 - 7350 \text{ cm}^{-1}$.

Ainda na parte de identificação e classificação dos principais picos e vibrações na

região do IVP, podemos observar alguns picos característicos que ocorrem por causa da presença de compostos aromáticos na composição. Esses picos foram localizados nas regiões de $4575 - 4680 \text{ cm}^{-1}$ e 5970 cm^{-1} . O pico assinalado na fig. 5.4 (a) trata-se de uma banda de combinação entre estiramento CH (Inativo - IR) e estiramento do anel (o pico do benzeno em 1470 cm^{-1}). Aqui, é válido mencionar que também é possível vibrações inativas no IR se acoplarem com uma ativa, criando uma banda de combinação [30]. A fig. 5.4 (b) indica a primeira banda de superposição do estiramento CH aromático.

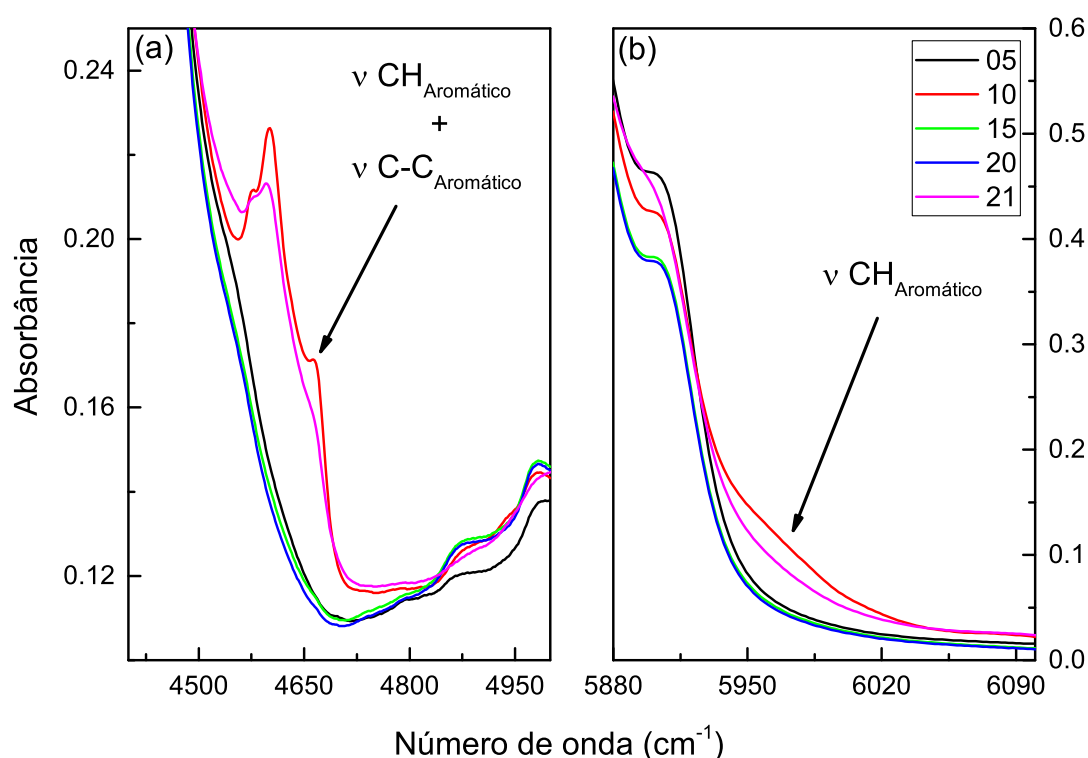


Figura 5.4: Regiões das bandas de combinação e superposição de compostos aromáticos na região do IVP - Região (a): $4400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$; e (b): $5880 - 6100 \text{ cm}^{-1}$.

Entretanto, só é possível notar a presença de conteúdo aromático nos espectros de absorção das amostras número 21 e 10. Todas as posições de identificação dos picos foram arredondadas ao considerar um intervalo de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Por fim, a tabela 5.1 mostra todas as transições juntamente com os tipos de vibrações e as respectivas posições das bandas.

Tabela 5.1: Assinaturas dos principais tipos de vibrações e posições das bandas na região do IVP [30].

Transição	Tipo de vibração	$\tilde{\nu}$
Primeira superposição	CH_2 Estiramento simétrico	5674 cm^{-1}
	CH_3 Estiramento simétrico	5870 cm^{-1}
	CH_2 Estiramento assimétrico	5807 cm^{-1}
	CH_3 Estiramento assimétrico	5907 cm^{-1}
	Estiramento CH Aromático	5970 cm^{-1}
Segunda superposição	CH_2 Estiramento simétrico	8503 cm^{-1}
	CH_3 Estiramento simétrico	8673 cm^{-1}
	CH_2 Estiramento assimétrico	8264 cm^{-1}
	CH_3 Estiramento assimétrico	8389 cm^{-1}
Combinação	$2 \times CH_2$ Estiramento simétrico + flexão	7184 cm^{-1}
	$2 \times CH_3$ Estiramento simétrico + flexão	7082 cm^{-1}
	CH_2 Estiramento simétrico + flexão	4260 cm^{-1}
	CH_2 Estiramento assimétrico + flexão	4334 cm^{-1}
	Estiramentos $CH + C - C$ (Aromático)	4665 cm^{-1}

5.2 Espectros Raman - FT Raman

Todos os espectros Raman foram obtidos no intervalo de 0 a 3392 cm^{-1} e, assim como nas medidas de absorção, eles apresentaram um alto nível de semelhança pelo fato da composição química das amostras ser formada exclusivamente de uma mistura de átomos de hidrogênio e carbono (hidrocarbonetos). A distinção entre os espectros das 21 amostras só é possível através de uma análise minuciosa por parte do espectroscopista com experiência e, geralmente, é realizada com a ajuda de métodos estatísticos que maximizam as diferenças de maneira extremamente significativa (métodos quimiométricos). Por hora, vamos identificar os principais grupos funcionais presentes, assim como os tipos de vibrações moleculares envolvidos.

Como pode ser visualizado na fig. 5.5, as informações mais relevantes vêm de duas regiões nos espectros: de 400 a 1700 cm^{-1} , conhecida como região de “*impressão digital*” nas espectroscopias Raman e infravermelho; e a segunda região, não menos importante, compreendida entre 2800 e 3100 cm^{-1} , que abriga as vibrações de estiramento fundamental de compostos hidrocarbonetos. Nenhuma banda significativa foi encontrada no intervalo de 1700 a 2700 cm^{-1} e, por esta razão, nós a excluímos da fig. 5.5. Entretanto, a fim de não sobrecarregarmos a fig. 5.5 com a identificação dos principais grupos funcionais na própria figura, decidimos mostrá-los na tabela 5.2, assim como os intervalos de ocorrência e intensidade.

Uma abordagem correlacionando os valores de D_{th} e $-dn/dT$ com as informações

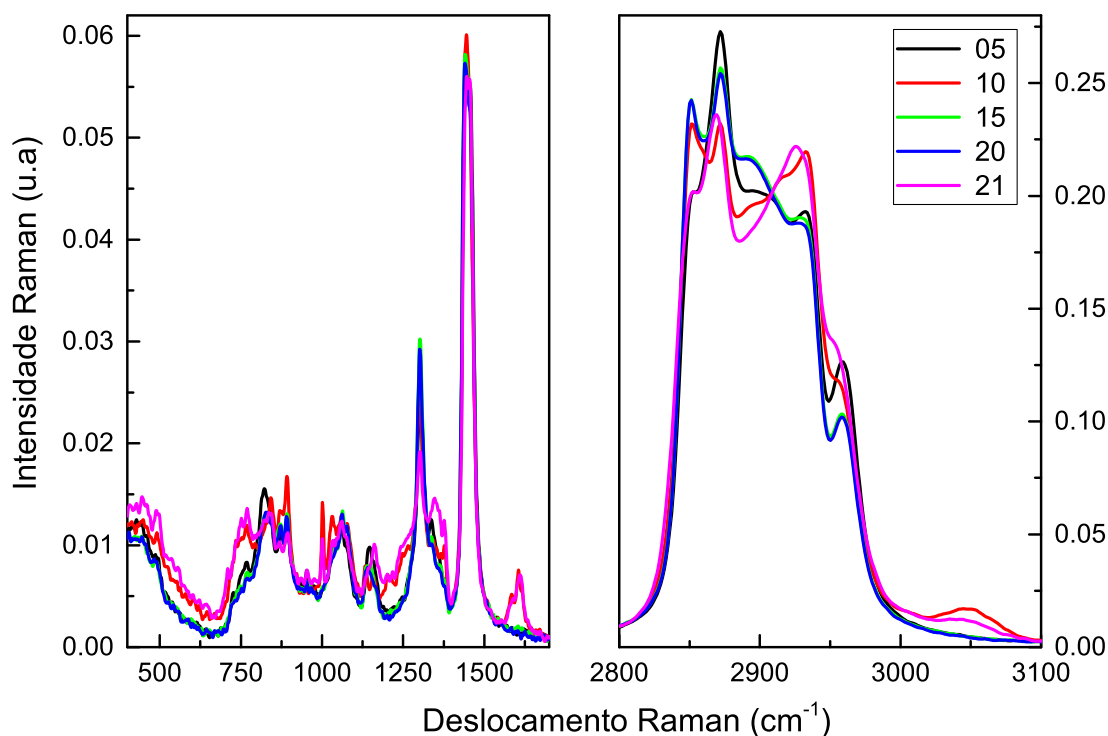


Figura 5.5: Espectros Raman para as amostras puras; duas regiões: 400 - 1700 cm^{-1} e 2800 - 3100 cm^{-1} .

Tabela 5.2: Frequências e intensidades dos principais grupos funcionais encontrados nos espectros Raman.

	Modo vibracional	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Intensidade Raman
CH_3	Estiramento assim.	2952 – 2972	Alta
	Estiramento sim.	2862 – 2882	Alta
	Flexão assim.	1440 – 1470	Média
CH_2	Estiramento assim.	2916 – 2936	Alta
	Estiramento sim.	2843 – 2863	Alta
	Tesoura	1445 – 1475	Média
	Torção em fase	1295 – 1305	Média/Baixa
Monoaromático	—	~ 1000	Baixa
Diaromático	—	~ 1378	Baixa
Derivados do benzeno	Estiramento do anel	1570 – 1630	Baixa

As assinaturas das bandas foram encontradas nas referências [30, 81, 82].

provenientes dos espectros Raman é apresentada por Shen e colaboradores [81], em que é observado uma relação linear com a quantidade de conteúdo aromático presente em

destilados de petróleo. As correlações mais evidentes foram encontradas na região de compostos aromáticos monocíclicos ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), o que mostrou um aumento concomitante, nos valores de D_{th} e $-dn/dT$, com a intensidade dos picos localizados na região. As concentrações desses compostos podem ser calculadas através de integração. Outros exemplos de correlações entre propriedades físicas e espectros vibracionais (Raman e infravermelho) são dados nas referências [83–85].

5.2.1 Aditividade

Como já descrito, temos quatro tipos de combustíveis alternativos puros que foram misturados com uma amostra de diesel, como especificado na tabela 4.1. Portanto, o primeiro teste que pode ser aplicado nos espectros Raman consiste em multiplicar os espectros das amostras puras seguindo a mesma proporção das misturas, previamente preparadas, nas mais diversas concentrações, para constatar se o resultado é equivalente aos espectros das misturas obtidos experimentalmente. Por exemplo, para calcularmos o espectro da amostra 01, poderíamos multiplicar o espectro da amostra 21 por 0.9 e somá-lo com o espectro da amostra 05 multiplicado por 0.1. De uma forma geral, podemos escrever matematicamente

$$Espectro_{Calculado} = Espectro_{Diesel} \times (C.D) + Espectro_{Comb.Alternativo} \times (1 - C.D); \quad (5.1)$$

em que $C.D$ é a concentração de diesel puro na mistura. Em uma primeira abordagem, a observação dessa igualdade seria esperada para uma mistura ideal (amostras não interagentes).

Como pode ser visualizado na fig. 5.6 (a), a intensidade do espectro obtido experimentalmente é levemente superior que a do espectro calculado, essa diferença na intensidade dos espectros é dada na ordem de 3.3%. A fig. 5.6 (b) retrata a diferença dos espectros. Cálculos para as amostras de 2-4 mostraram resultados similares, contudo as diferenças diminuíram levemente enquanto a concentração de diesel é reduzida de 90 para 50% (Ver fig. 5.7). Resultados análogos foram observados para as outras misturas de combustível alternativo/diesel. Logo, concluímos que os espectros Raman apresentam aditividade dentro de um limite de 2 a 3.3%, e os resultados experimentais são consistentemente mais intensos do que os espectros calculados para as amostras investigadas neste trabalho.

5.2.2 Ajustes

O procedimento de ajuste (*curve fitting*) é frequentemente utilizado quando desejamos investigar bandas que estão sobrepostas. A fig. 5.8 mostra a região de estiramento

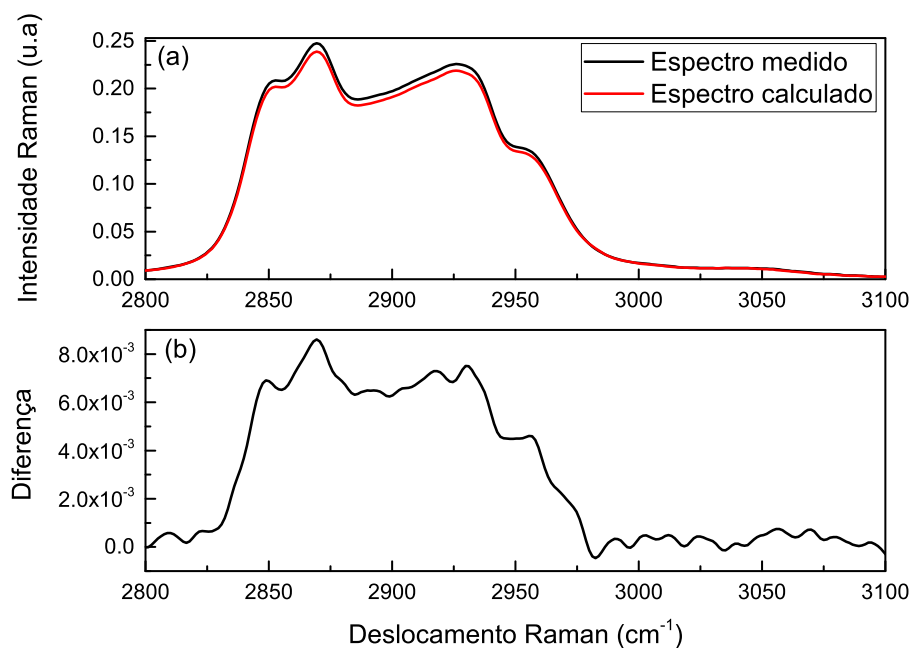


Figura 5.6: (a) Espectros medido e calculado para a amostra 01; (b) diferenças entre os espectros.

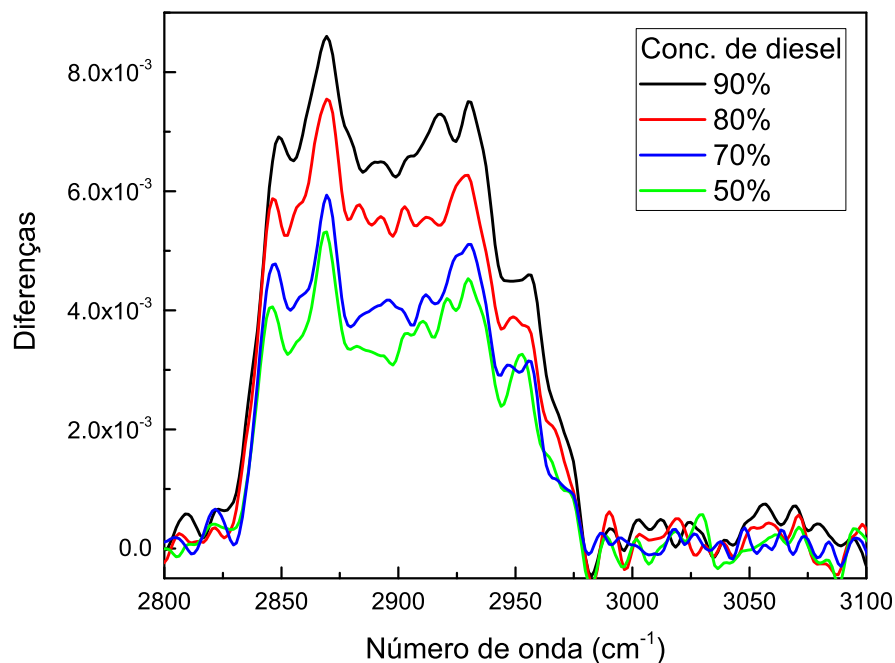


Figura 5.7: Diferenças entre os espectros medidos e calculados utilizando a Eq. (5.1) na região de 2800 - 3100 cm^{-1} , para as amostras de 01-04.

CH (2800 - 3100 cm^{-1}) dos espectros Raman para as amostras do conjunto 01 e de diesel. Nela, é possível visualizarmos que, com o aumento da razão combustível alternativo/diesel,

alguns picos começam a tomar forma e outros tornam-se mais ou menos intensos, ou seja, as intensidades relativas das bandas variam. O objetivo dos ajustes é decompor os espectros medidos em seus picos constituintes, cabendo ao espectroscopista atribuir essas características a determinadas vibrações. Nesse caso, em particular, as áreas das bandas ajustadas podem ser correlacionadas com a concentração dos principais grupos funcionais (CH alifático, CH₂, CH₃ e CH aromático) nas misturas dos combustíveis e comparadas entre os quatro conjuntos. As funções mais comuns (forma das bandas) empregadas nos ajustes são Lorentzianas, Gaussianas ou combinações dessas funções [27].

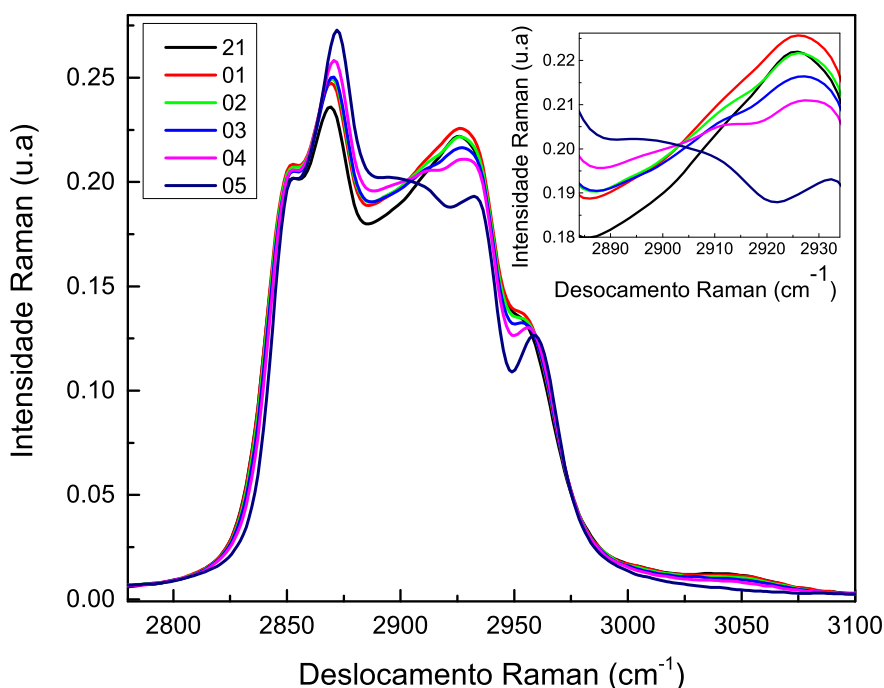


Figura 5.8: Espectros Raman para as amostras do conjunto 01 e da amostra de diesel no intervalo de 2800 - 3100 cm⁻¹. O *inset* ilustra as variações de intensidade decorrentes da mudança da proporção de combustível alternativo/diesel.

No intervalo delimitado na fig. 5.8, podemos observar cinco picos que podem ser facilmente identificados, por meio de uma breve inspeção visual, tais como: CH₂ estiramento simétrico em 2852 cm⁻¹; CH₃ estiramento simétrico em 2870 cm⁻¹; CH₂ estiramento assimétrico em 2928 cm⁻¹; CH₃ estiramento assimétrico em 2953 cm⁻¹ e a região de estiramento CH aromático em 3050 cm⁻¹. Entretanto, como ilustrado na região destacada da fig. 5.8, duas bandas começam se formar em torno de 2896 cm⁻¹ e 2912 cm⁻¹, e a figura também revela um ponto isosbético¹ em ~ 2905 cm⁻¹. Essas bandas ficam mais claras quando a proporção de combustível alternativo/diesel é de 50/50% e são larga-

¹Posição em um espectro na qual as curvas se interceptam em um ou mais pontos.

mente associadas a grupos alifáticos CH. Portanto, escolhemos como estratégia de ajuste um número total de sete bandas para decompor os resultados experimentais.

A função escolhida para ajustar os dados foi uma Lorentziana, e sua equação é escrita como

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2}, \quad (5.2)$$

em que y_0 é o deslocamento vertical em relação ao eixo dos “x” (eixo dos números de onda), A é a área, ω é a largura e x_c corresponde à posição central da Lorentziana. Aqui, devemos mencionar que a escolha do número de bandas não foi aleatória, sendo consideradas apenas as que foram possíveis de identificar visualmente. É preciso ter em mente que estamos lidando com funções matemáticas que devem retornar resultados quantitativos. Caso contrário, poderíamos escolher, por exemplo, um número qualquer de curvas a fim de obtermos um ajuste perfeito, o que certamente iria requerer justificativas plausíveis.

De fato, depois de estipulada a estratégia, todos os ajustes convergiram sem produzir nenhum resultado anômalo. Assim, a concordância atingida entre os espectros experimentais e os ajustes, embora longe de reproduzir fielmente a realidade, é bem satisfatória. A fig. 5.9 mostra o resultado obtido para a amostra de diesel. Resultados análogos foram observados para as demais amostras.

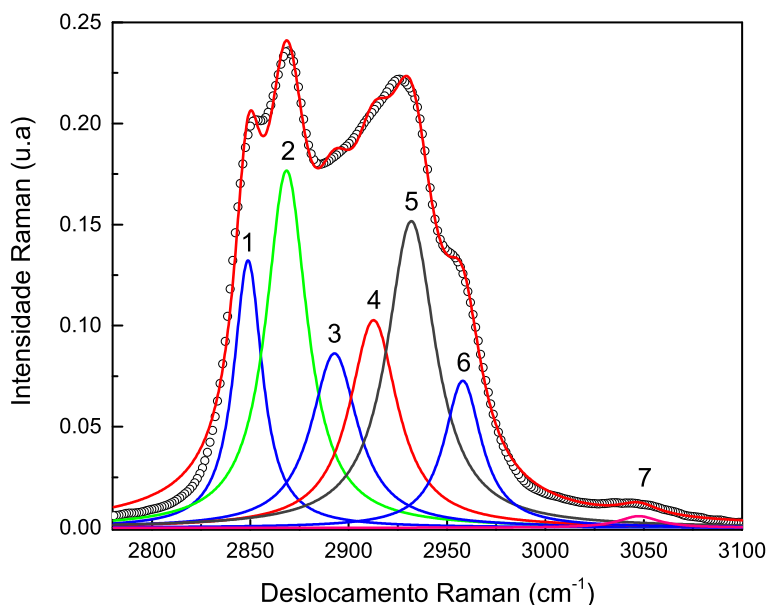


Figura 5.9: Decomposição do espectro da amostra 21 por meio da estratégia descrita acima.

No entanto, essa concordância poderia ser aprimorada escolhendo formas de bandas diferentes e/ou aumentando o número de bandas. As posições dos picos foram selecionadas

previamente com base nos espectros das amostras puras, e suas posições, x_c , foram mantidas livres durante os ajustes, como também ω e A , sendo adotado como procedimento padrão para os ajustes. O valor de y_0 foi fixado em 0 para todas as funções.

As posições das bandas resultantes dos ajustes estão listadas na tabela 5.3. Uma análise meticulosa da tabela revela que os números de onda associados com as posições calculadas não são constantes: em muitos casos, as posições exibem uma tendência regular enquanto a proporção de combustível alternativo/diesel varia. Como exemplo, as posições da primeira banda aumentam progressivamente de 2849.0 a 2850.9 cm^{-1} , com a concentração da amostra 05 (UOP Bio-SPK), a qual varia de 10 para 100%. A posição dessa banda para o espectro do diesel pode ser considerada a primeira da série, pois foi ajustada com o menor número de onda, 2848.8 cm^{-1} . Os seis números de ondas são ilustrados na fig. 5.10, com a concentração da amostra 05 variando de 0 a 100%. Esse deslocamento da banda reflete as diferenças entre os espectros das amostras 05 e 21 (Fig. 5.8). Tal tendência sugere que os espectros dos combustíveis alternativos e do diesel se combinem de acordo com suas relativas quantidades nas blends (Eq. (5.1)). Entretanto, como discutido na seção anterior, a adição dos espectros apresenta discrepâncias entre os espectros calculados e medidos na ordem de 3%. Resultados similares foram observados para a primeira banda dos demais grupos de amostras.

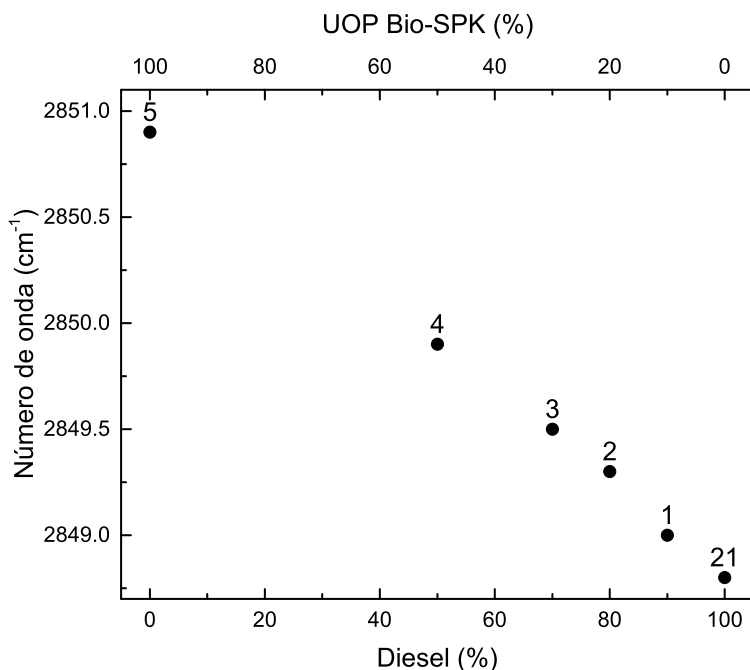


Figura 5.10: Deslocamento das posições calculadas para a primeira banda nos espectros Raman relativo às amostras 01-05 e 21.

De uma forma geral, deslocamentos progressivos dos números de onda, como aquele apresentado na fig. 5.10, também foram registrados para as 2ª, 5ª e 6ª bandas de espalhamento para todas as amostras. Com relação as 3ª e 4ª bandas, não podemos observar

Tabela 5.3: Posições das bandas CH determinadas pelo ajuste dos espectros

Amostras	x_{c1}	x_{c2}	x_{c3}	x_{c4}	x_{c5}	x_{c6}	x_{c7}
1	2849.0	2868.7	2892.9	2912.8	2932.2	2958.4	3049.5
2	2849.3	2869.0	2892.9	2912.1	2931.9	2958.8	3049.4
3	2849.5	2869.3	2893.0	2912.0	2932.2	2959.2	3048.9
4	2849.9	2869.7	2893.2	2912.3	2932.7	2960.0	3050.0
5	2850.9	2870.8	2893.8	2912.5	2933.5	2961.0	3050.0
6	2849.1	2868.6	2892.7	2912.8	2932.2	2958.2	3048.2
7	2849.4	2868.7	2892.9	2913.2	2932.5	2958.4	3049.1
8	2849.6	2868.9	2893.1	2913.3	2932.8	2958.6	3049.1
9	2850.1	2869.3	2893.0	2913.3	2933.1	2959.0	3048.7
10	2851.1	2870.2	2893.2	2913.9	2934.1	2959.8	3048.9
11	2849.2	2868.7	2892.8	2912.8	2932.1	2958.4	3049.7
12	2849.4	2868.9	2892.4	2912.3	2932.1	2958.7	3048.7
13	2849.7	2869.1	2892.2	2911.9	2932.1	2959.2	3049.8
14	2850.1	2869.5	2892.0	2911.1	2932.0	2960.0	3050.0
15	2850.8	2870.4	2892.2	2911.5	2932.8	2961.3	3048.0
16	2849.2	2868.8	2892.5	2912.3	2931.9	2958.5	3049.0
17	2849.4	2868.9	2892.3	2912.0	2932.0	2958.8	3049.7
18	2849.7	2869.1	2892.3	2912.0	2932.2	2959.2	3048.6
19	2850.0	2870.0	2893.1	2912.0	2932.4	2960.0	3046.4
20	2850.7	2870.2	2891.9	2911.2	2932.7	2961.3	3046.5
21	2848.8	2868.4	2892.8	2912.7	2931.9	2958.0	3047.5

* Todas as posições listadas acima estão dadas em cm^{-1} .

nenhuma tendência, possivelmente por causa da baixa concordância entre os ajustes e as curvas localizadas no intervalo de 2890 - 2930 cm^{-1} . No caso da 7ª banda, apesar dos ótimos ajustes, não houve um deslocamento linear, como visto para as 1ª, 2ª, 5ª e 6ª bandas. No entanto, as posições foram ajustadas todas dentro do intervalo de ocorrência dos compostos aromáticos, como esperado.

Outra correlação que podemos realizar é avaliar como as intensidades das bandas, que são proporcionais aos valores de cada área ajustada, se comportam com a variação da concentração de diesel nas misturas. Se considerarmos a fig. 5.8, observamos que, na região de $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$, há um aumento nítido na intensidade da 2ª banda, proporcional à diminuição da concentração de diesel na mistura (fig. 5.11). Esse comportamento é observado para a maioria das bandas dentro de cada região específica. Entretanto, ele não é visto para todos os picos escolhidos. Como exemplo, as bandas de estiramento CH (região próxima de 2890 cm^{-1}) são fracas tanto no espectro IR quanto no Raman e,

geralmente, são sobrepostas pelas bandas muito mais intensas do CH_2 e CH_3 em compostos orgânicos [82]. Fato semelhante é encontrado nas bandas de estiramento assimétrico do CH_3 que não variam muito dentro de um específico conjunto de espectros. Esse assunto será abordado novamente na próxima seção, sob uma outra perspectiva.

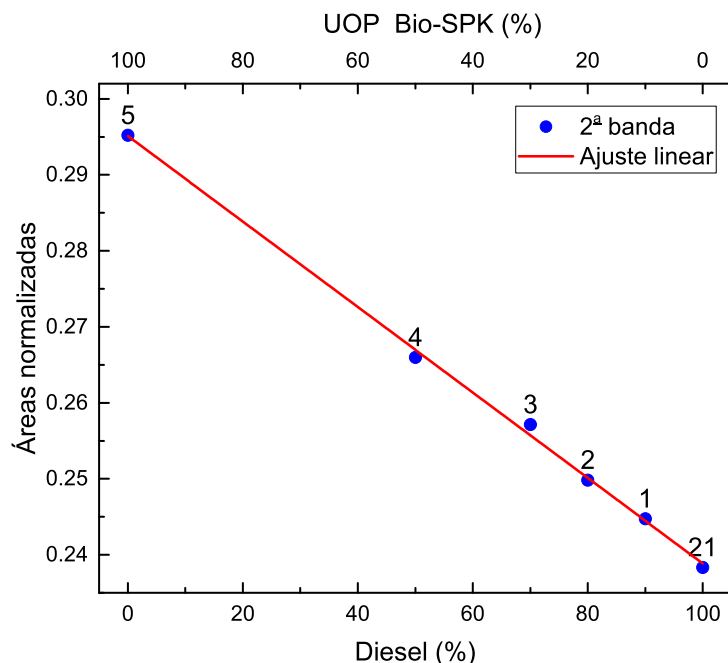


Figura 5.11: Valores das áreas da 2ª banda (região 2870 cm^{-1} - CH_3 estiramento simétrico) ajustadas em função da concentração de diesel para as amostras do conjunto 01 (01-05).

5.2.3 Limites de integração

Uma outra forma de investigar como a concentração dos principais grupos funcionais varia de acordo com a proporção de combustível alternativo/diesel pode ser também analisada por meio de integração, com o uso dos limites definidos para as regiões dos espectros nas quais os diferentes tipos de vibrações ocorrem. Esse procedimento evita a necessidade de estabelecermos um determinado número de bandas ou a forma das funções que devem ser usadas. Os limites de integração e de assinaturas das bandas são análogos àqueles definidos na seção anterior: 2780 a 2859 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 2859 a 2885 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_3 ; 2885 a 2908 cm^{-1} - estiramento CH alifático; 2908 a 2949 cm^{-1} - estiramento assimétrico CH_2 ; 2949 a 3010 cm^{-1} - estiramento assimétrico CH_3 ; 3010 a 3100 cm^{-1} - estiramento CH aromático, em que todos espectros foram corrigidos pela linha de base. Tais limites são ilustrados na fig. 5.12 para o espectro da amostra de diesel (amostra 21).

Os limites integrados mostraram tendências similares aos resultados obtidos via ajustes. Observamos, novamente, que as intensidades associadas aos estiramentos simé-

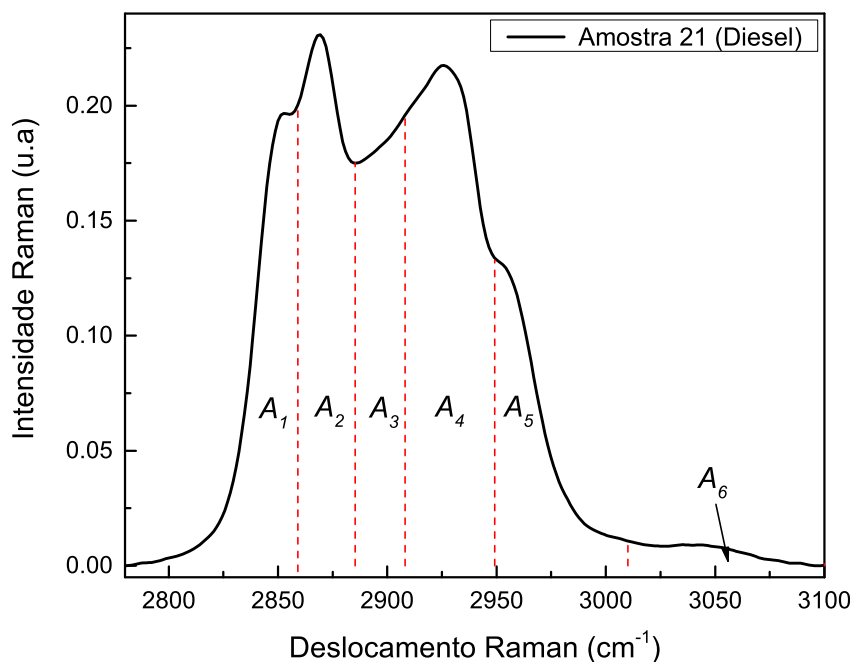


Figura 5.12: Limites de integração para as bandas de estiramento CH - Espectro da amostra 21 (ULSD).

trico e assimétrico para os grupos funcionais CH₂ e CH₃ exibiram tendências opostas, especialmente para as amostras de 11-15 e 16-20. Esse comportamento pode sugerir que as intensidades das bandas simétricas e assimétricas para um dado grupo são afetadas de forma diferente pela presença de um segundo combustível. Os únicos intervalos que exibiram um comportamento idêntico para todos os grupos de amostras foram o 3^o (acrécimo) e 4^o (decrécimo).

As intensidades para a região de estiramento CH aromático (6^o intervalo) são muito mais fáceis de interpretar, pelo fato de estarmos lidando com apenas uma banda. A fig. 5.13 revela que a intensidade da banda diminui progressivamente com o aumento da concentração dos combustíveis alternativos 05, 15 e 20. Esse fato é devido à existência da funcionalidade aromática na amostra de diesel e a sua ausência nesses 3 combustíveis alternativos. No entanto, a amostra 10 é o único combustível alternativo com conteúdo aromático significativo em sua composição. Consequentemente, ao contrário dos outros três combustíveis alternativos, a intensidade dessa banda é intensificada quando a proporção da amostra 10 aumenta de 10 para 100%, o mesmo desempenho foi observado nos espectros de absorção.

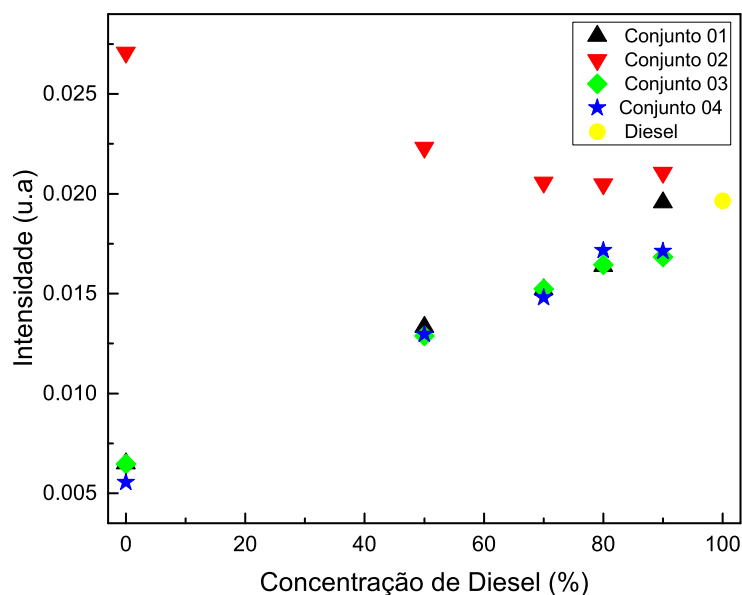


Figura 5.13: Intensidades integradas para a região de estiramento CH aromático em função da concentração de diesel.

5.3 Densidade - ρ

Os valores das densidades foram certamente os que apresentaram o comportamento mais linear dentre todas as outras propriedades físicas das amostras, com respeito à variação da proporção de combustível alternativo/diesel nas blendas. A fig. 5.14 ilustra esse comportamento em função da concentração de diesel. Podemos observar que as densidades para as amostras dos grupos 3 e 4 são praticamente idênticas. Os valores das densidades são dados na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Densidade dos combustíveis alternativos e diesel

<i>Amostra</i>	ρ <i>g/cm³</i>	<i>Amostra</i>	ρ <i>g/cm³</i>	<i>Amostra</i>	ρ <i>g/cm³</i>
01	0.82099	11	0.82283		
02	0.813	12	0.81729		
03	0.80612	13	0.81156		
04	0.79088	14	0.80059		
05	0.75155	15	0.77306		
				21	0.82819
06	0.82554	16	0.82038		
07	0.82283	17	0.81695		
08	0.81997	18	0.8113		
09	0.81447	19	0.80024		
10	0.79988	20	0.77217		

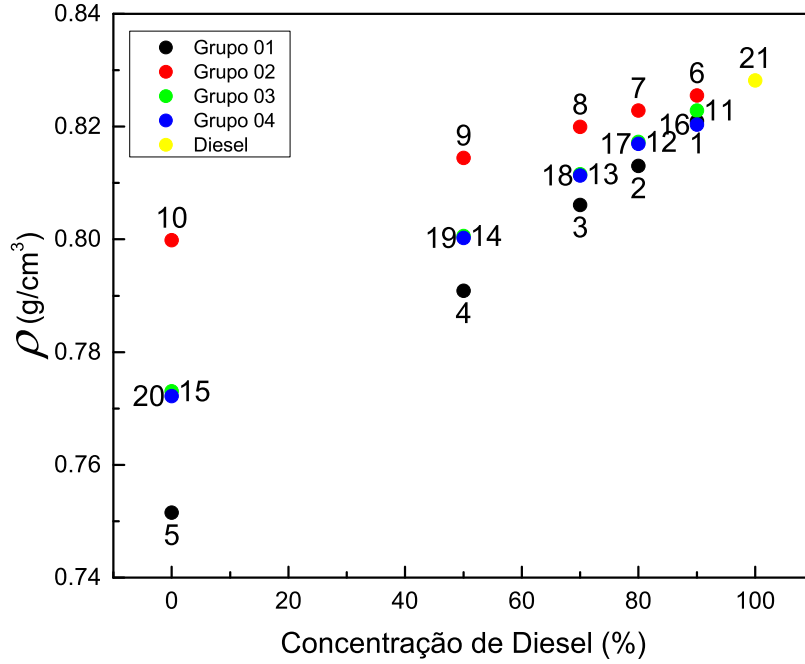


Figura 5.14: Densidade em função da concentração de diesel.

5.4 Espectroscopia de lente térmica

Nossa primeira tentativa de analisar os combustíveis puros, assim como as blends, foi realizada no arranjo experimental com o laser de excitação em $\lambda_1 = 532.0$ nm. No entanto, observamos, em todas as amostras, um comportamento característico de reação fotoquímica ocorrendo nos transientes de lente térmica. Assim, levando em conta que nossas amostras não são compostos homogêneos, a determinação de todos os parâmetros físicos envolvidos no tratamento teórico torna-se difícil de determinar. Comportamentos similares poderiam ser observados para um conjunto de parâmetros diferentes ($D_m, \sigma, \epsilon, dn/dC_R$), especialmente, se considerarmos somente a parte “on” dos transientes. Uma maneira de minimizar a incerteza nos parâmetros pode ser alcançada a partir de técnicas complementares. Por exemplo, o parâmetro ϵ poderia ser determinado monitorando o coeficiente de absorção óptico antes e depois da amostra ter sido submetida a um tempo longo de exposição pelo laser de excitação. Logo, a análise dos dados experimentais seria facilitada pela redução de parâmetros livres, o que aumentaria a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos através dos ajustes [58].

Consequentemente, optamos por refazer as medidas utilizando, como fonte de excitação, um laser com comprimento de onda diferente, $\lambda_2 = 950.0$ nm. Essa estratégia nos possibilitou também eliminar a possibilidade de lente de concentração ocorrer em nossas amostras. Esse efeito surge a partir de um gradiente de concentração induzido

termicamente em uma mistura de fluidos [55]. Logo, observando o comportamento dos transientes obtidos em λ_2 , concluímos que nenhum efeito adicional tal como Soret e/ou reação fotoquímica deve ser considerado. Por outro lado, se houvesse ocorrido contribuição de Soret em λ_1 , ele também deveria ocorrer para λ_2 [58].

Para exemplificarmos as diferenças descritas, a fig. 5.15 mostra dois transientes de lente térmica realizados nos dois comprimentos de onda (λ_1 e λ_2), na amostra 10 (12047 ARA). Escolhemos essa amostra porque ela apresentou o maior contraste entre todas as outras amostras puras.

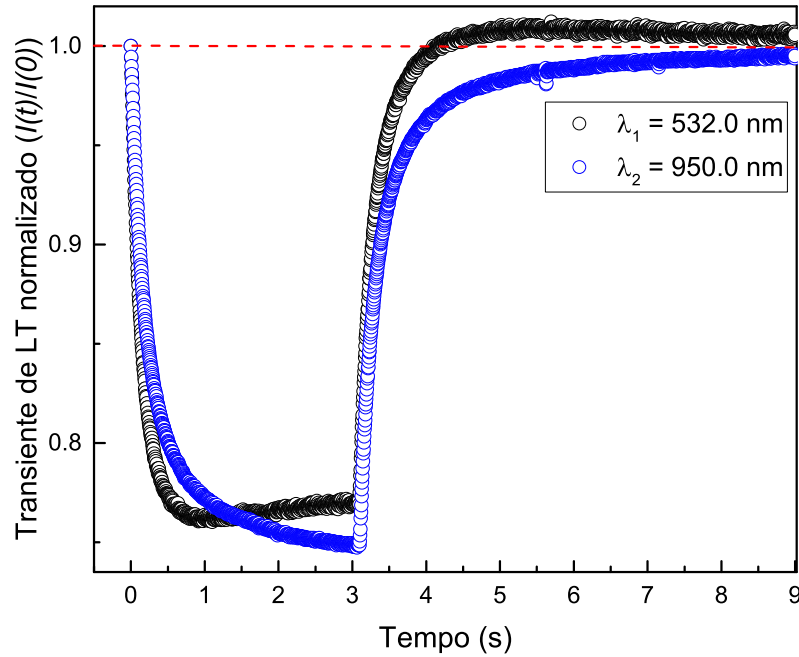


Figura 5.15: Transientes normalizados de LT típicos realizados em dois comprimentos de onda distintos na amostra 10.

Aqui, podemos diferenciar claramente os transientes em função do comprimento de onda do feixe de excitação. Na parte “on”, enquanto o sinal em λ_2 decresce continuamente alcançando um mínimo a partir do qual (tempo $t = 3$ s) o sinal permanece constante com o passar do tempo, o sinal para λ_1 começa a aumentar. O aumento no sinal está relacionado a mudanças na absorção óptica e ao efeito de lente de concentração, e ele sofre influência direta dos parâmetros σ , ϵ e D_m . Entretanto, na parte “off”, o sinal para λ_1 ultrapassa o valor de $I(0)$ e relaxa lentamente para o estado estacionário governado pelo coeficiente de difusão de massa, D_m . Por outro lado, o sinal para λ_2 tem seu processo de relaxação governado exclusivamente pelo processo térmico, e o transiente retorna a sua intensidade inicial, I_0 . Como para a maioria dos líquidos o tempo característico térmico, t_e , é menor que o tempo característico de difusão de massa, t_m , esses dois processos são facilmente

descriminados no sinal de lente térmica [58]. Dessa forma, como o nosso principal objetivo não está em estudar diretamente a influência de cada parâmetro envolvido na interpretação dos resultados para λ_1 através do modelo que considera reação fotoquímica, optamos por utilizar os resultados experimentais obtidos em λ_2 e ajustá-los com o modelo de baixa absorção.

Os transientes foram medidos com quatro potências diferentes (laser de excitação), com a realização de cinco repetições para cada uma a fim de trabalharmos com o valor médio de cada transiente. Após ajustarmos cada transiente (valor médio), obtivemos o valor da difusividade térmica associado a uma determinada potência e, na sequência, tomamos a média dos valores encontrados resultando em um valor médio da difusividade térmica para cada amostra. Todos os ajustes foram realizados com o software *Mathematica 7.0*. Na fig. 5.16, estão ilustrados os transientes normalizados de lente térmica para a amostra 10, assim como os ajustes obtidos em λ_2 , utilizando o modelo de baixa absorção.

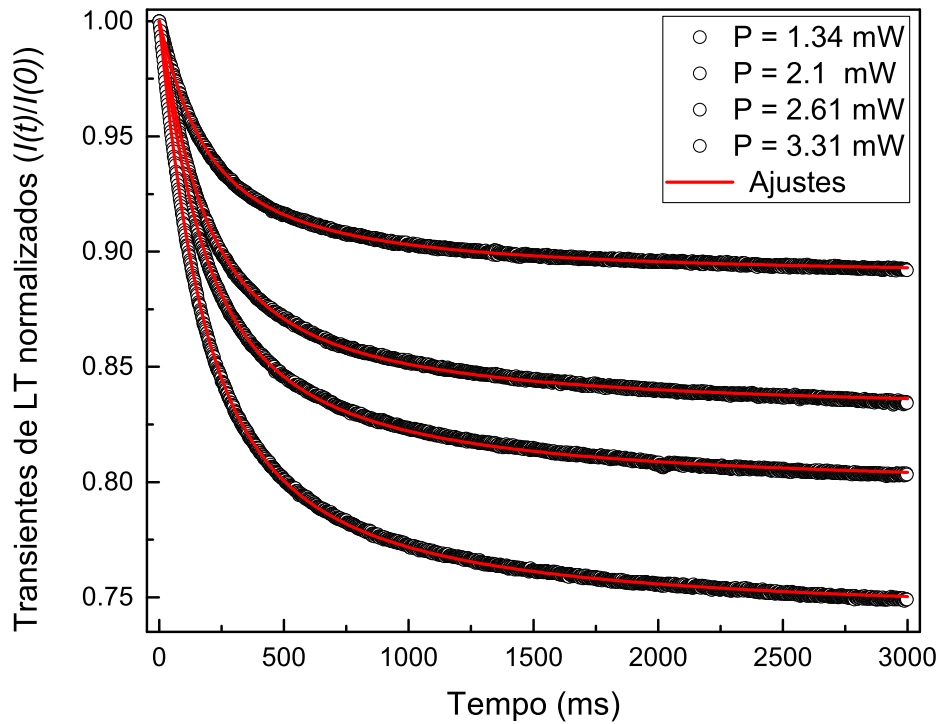


Figura 5.16: Transientes normalizados e ajustados com o modelo de baixa absorção para a amostra 10.

Devemos mencionar que os ajustes de todas as amostras apresentaram uma ótima concordância com os dados experimentais, e que não faz sentido ilustrar os transientes de todas as 21 amostras. Como, em λ_2 , a parte “*off*” contém informação relacionada ao processo de relaxação térmica, optamos por incluir na fig. 5.16 somente a

parte “on” dos transientes para uma melhor visualização. Os valores de D_{th} encontrados apresentaram um comportamento linear com relação ao acréscimo, em porcentagem, da quantidade de biocombustível adicionada ao diesel puro. De forma análoga, a razão $\theta_{th}/P_e L = -(\beta dn/dT\varphi)/k\lambda_p$ também exibiu uma tendência linear de acordo com a variação da proporção diesel/biocombustível. No entanto, houve um decréscimo, ao contrário do observado para os valores de D_{th} . Ao considerar que é possível determinar a maior parte dos parâmetros envolvidos na definição de θ_{th} por meio de outras técnicas, esse valor pode ser útil quando desejamos obter algum parâmetro que não temos acesso experimentalmente. Para exemplificar, podemos imaginar uma situação na qual não possamos determinar o valor de φ , mas conhecemos todos os demais parâmetros. Logo, uma vez obtido o transiente de lente térmica e, conseqüentemente, o valor de θ_{th} , podemos isolar φ na Eq. (3.14) e fazer uma estimativa de seu valor. Esses valores, como todas outras propriedades físicas e químicas, são de grande interesse para o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada, como o método de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLSR). Os valores de D_{th} e $\theta_{th}/P_e L$ estão dados nas tabelas 5.5 e 5.6.

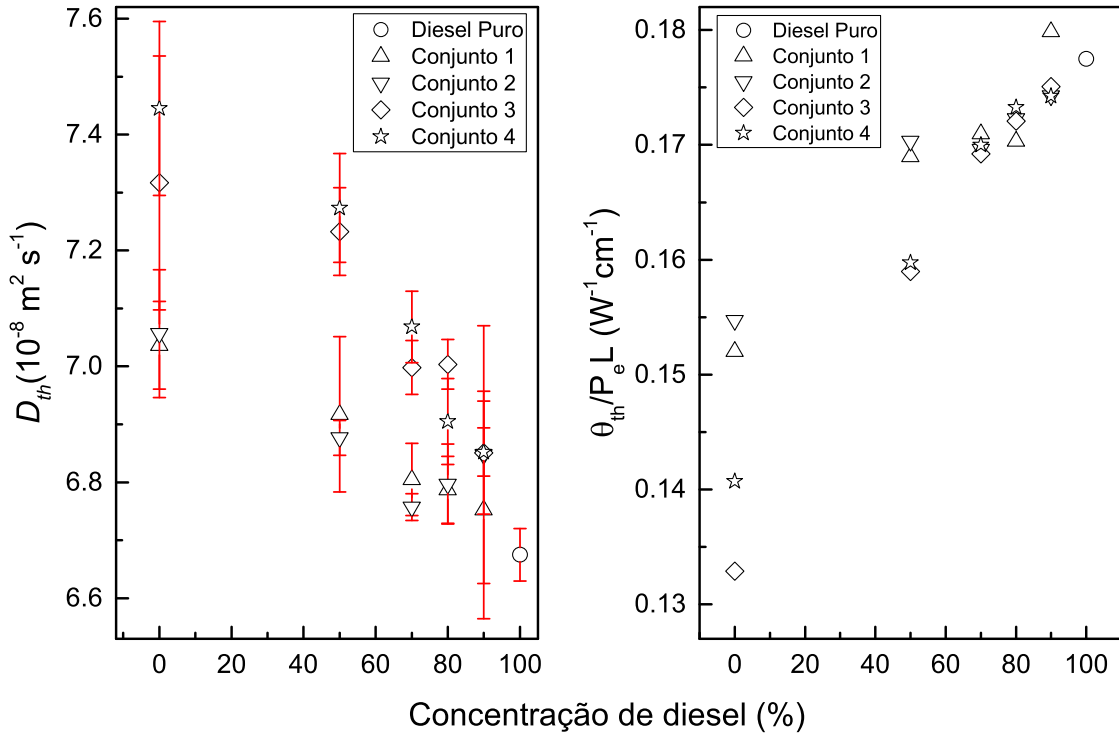


Figura 5.17: Comportamento dos parâmetros D_{th} e $\theta_{th}/P_e L$ em função da concentração de diesel obtidos pela técnica de ELT. Os conjuntos 1, 2, 3 e 4 referem-se aos grupos de amostras 01 - 05, 06 - 10, 11 - 15 e 16 - 20, respectivamente.

A fim de finalizarmos esta seção, gostaríamos de apresentar uma vantagem importante da ELT sobre as técnicas de transmissão convencionais definida como fator de

Tabela 5.5: Valores de D_{th} encontrados pela técnica de ELT.

<i>Amostra</i>	$D_{th}(10^{-8}m^2s^{-1})$	<i>Amostra</i>	$D_{th}(10^{-8}m^2s^{-1})$	<i>Amostra</i>	$D_{th}(10^{-8}m^2s^{-1})$
01	6.75 ± 0.19	11	6.85 ± 0.11		
02	6.79 ± 0.06	12	7.00 ± 0.04		
03	6.80 ± 0.06	13	7.00 ± 0.05		
04	6.92 ± 0.13	14	7.23 ± 0.08		
05	7.04 ± 0.08	15	7.32 ± 0.22		
				21	6.67 ± 0.05
06	6.85 ± 0.22	16	6.85 ± 0.04		
07	6.80 ± 0.07	17	6.90 ± 0.07		
08	6.76 ± 0.02	18	7.07 ± 0.06		
09	6.88 ± 0.03	19	7.27 ± 0.09		
10	7.06 ± 0.11	20	7.44 ± 0.15		

Tabela 5.6: Valores da razão θ_{th}/P_eL encontrados pela técnica de ELT.

<i>Amostra</i>	θ_{th}/P_eL ($W^{-1}cm^{-1}$)	<i>Amostra</i>	θ_{th}/P_eL ($W^{-1}cm^{-1}$)	<i>Amostra</i>	θ_{th}/P_eL ($W^{-1}cm^{-1}$)
01	0.17985	11	0.17507		
02	0.17032	12	0.17205		
03	0.17095	13	0.16921		
04	0.16897	14	0.15899		
05	0.15201	15	0.13288		
				21	0.17749
06	0.17427	16	0.17424		
07	0.1723	17	0.17326		
08	0.16963	18	0.16998		
09	0.17032	19	0.15975		
10	0.15471	20	0.14072		

amplificação. Dovichi e Harris [86] introduziram o conceito em 1979 como sendo a razão das magnitudes dos sinais obtidos via lente térmica e por espectroscopia de transmissão. Primeiramente, vamos considerar uma amostra que obedeça a lei de Beer e seja fracamente absorvedora ($\beta \ll 1$). Assim, a variação da intensidade do sinal medido com o uso da técnica de transmissão pode ser escrito na seguinte forma

$$\frac{\Delta I}{I_0} \approx \beta L, \quad (5.3)$$

sendo $\Delta I = I_0 - I$, I_0 a intensidade de luz que incide sobre a amostra e I a intensidade da luz que atravessou a amostra.

Agora, utilizando a forma de $I(t)$ para o sinal de lente térmica definido por

$$I(t) = I_0 \left[1 - \frac{\theta}{2} t g^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (5.4)$$

e tomando $t \rightarrow \infty$, simplificamos a Eq. (5.4) que pode ser reescrita como

$$I(\infty) = I_0 \left[1 - \beta L \frac{\theta'}{2} t g^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (5.5)$$

em que θ' é dado por

$$\theta' = -\frac{P}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT} \varphi. \quad (5.6)$$

Portanto, expandindo o termo entre colchetes na Eq. (5.5) utilizando $(1 - x)^2 \cong 1 - 2x$, se $x \ll 1$, a expressão da variação de intensidade $\Delta I(t)$ do sinal de lente térmica fica

$$\frac{\Delta I}{I_0} \approx \beta L \theta' t g^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right). \quad (5.7)$$

Consequentemente, o fator de amplificação E é obtido dividindo a Eq. (5.7) pela Eq. (5.3)

$$E = -\frac{P}{\lambda_p k} \frac{dn}{dT} \varphi t g^{-1} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right). \quad (5.8)$$

A amplificação é uma função das propriedades termodinâmicas e ópticas da amostra, das propriedades do laser de prova (λ_p) e excitação (P) e dos parâmetros geométricos da montagem. Portanto, enquanto, na espectroscopia de transmissão, só podemos alterar o valor de L para aumentar o sinal, na ELT, temos a opção de mudar mais parâmetros. Como exemplo, o tetracloreto de carbono tem um dn/dT de $-6.12 \times 10^{-4} K^{-1}$ e um k de $0.103 W m^{-1} K^{-1}$. O fator de amplificação teórico é $11.560 W^{-1}$ para o laser de íon argônio com comprimento de onda de 514.0 nm. Obviamente, quanto maior a potência, maior o valor de E [69].

Em nosso caso, tanto nos espectros de absorção no infravermelho (fig. 5.1), como nos espectros medidos na região do UV/visível (fig. 5.18), a absorbância é nula para λ_2 e λ_1 , respectivamente. Entretanto, os transientes obtidos com a técnica de ELT nas duas configurações experimentais descritas mostram que as amostras de fato absorvem tanto em λ_1 quanto em λ_2 , caso contrário não seria possível obter os transientes.

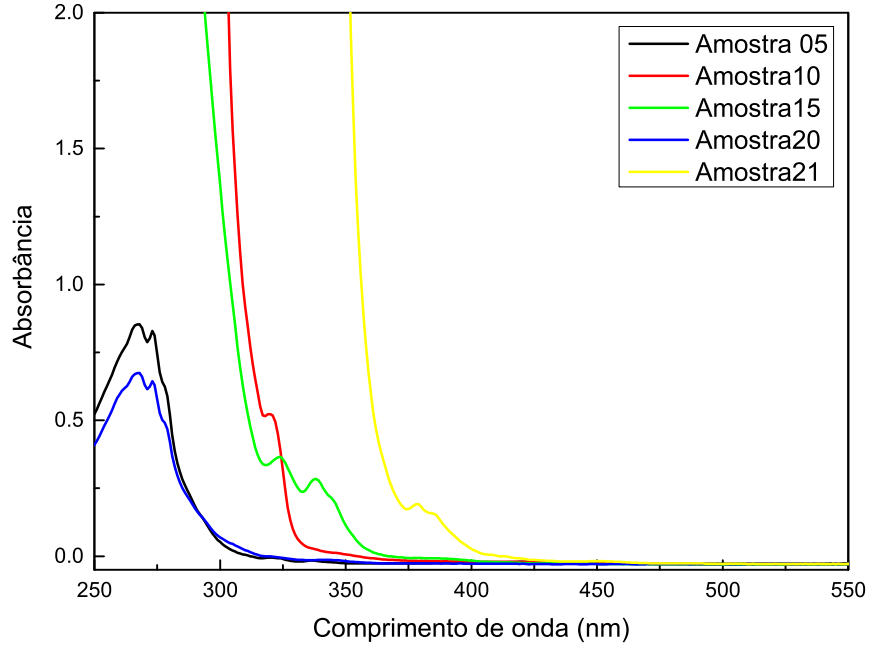


Figura 5.18: Espectros de absorção na região UV/visível para as amostras puras. As medidas foram realizadas com temperatura constante de 25°C , em uma cubeta com $L = 0.5$ cm.

5.5 Coeficiente térmico do índice de refração - dn/dT

A estratégia utilizada para calcular o dn/dT das amostras foi tomar o valor médio dos valores encontrados no intervalo de temperatura de $25 - 35^{\circ}\text{C}$, tendo em vista que um ajuste linear descreve muito bem os valores encontrados nesse intervalo, com uma curvatura (“*slope*”) praticamente nula para todas as amostras. Esse comportamento pode ser visualizado na fig. 4.5 para a amostra de diesel. A tabela 5.7 apresenta os valores médios do dn/dT , já a fig. 5.19 ilustra seu comportamento em função da variação da concentração de diesel. No caso da água, amostra geralmente utilizada para calibração do experimento, esse procedimento não é indicado porque o valor do dn/dT aumenta rapidamente se considerarmos uma pequena variação de temperatura.

Diferentemente dos valores encontrados para a difusividade térmica, $\theta_{th}/P_e L$ e densidade que aumentam ou diminuem concomitantemente com a quantidade de diesel nas blendas, os valores do dn/dT apresentaram duas tendências distintas: há um aumento para as amostras dos grupos 1 e 2 e há uma diminuição para as amostras dos grupos 3 e 4.

Tabela 5.7: Valores médios do dn/dT considerando o intervalo de temperatura de 25 - 35°C.

<i>Amostra</i>	dn/dT $\times 10^{-4} K^{-1}$	<i>Amostra</i>	dn/dT $\times 10^{-4} K^{-1}$	<i>Amostra</i>	dn/dT $\times 10^{-4} K^{-1}$
01	4.209 $\pm$ 0.126	11	4.190 $\pm$ 0.131		
02	4.204 $\pm$ 0.071	12	4.182 $\pm$ 0.110		
03	4.251 $\pm$ 0.078	13	4.183 $\pm$ 0.092		
04	4.282 $\pm$ 0.078	14	4.182 $\pm$ 0.151		
05	4.40 $\pm$ 0.119	15	4.142 $\pm$ 0.173		
				21	4.200 $\pm$ 0.118
06	4.220 $\pm$ 0.087	16	4.188 $\pm$ 0.099		
07	4.222 $\pm$ 0.100	17	4.174 $\pm$ 0.075		
08	4.258 $\pm$ 0.089	18	4.142 $\pm$ 0.072		
09	4.287 $\pm$ 0.094	19	4.162 $\pm$ 0.095		
10	4.391 $\pm$ 0.116	20	4.162 $\pm$ 0.156		

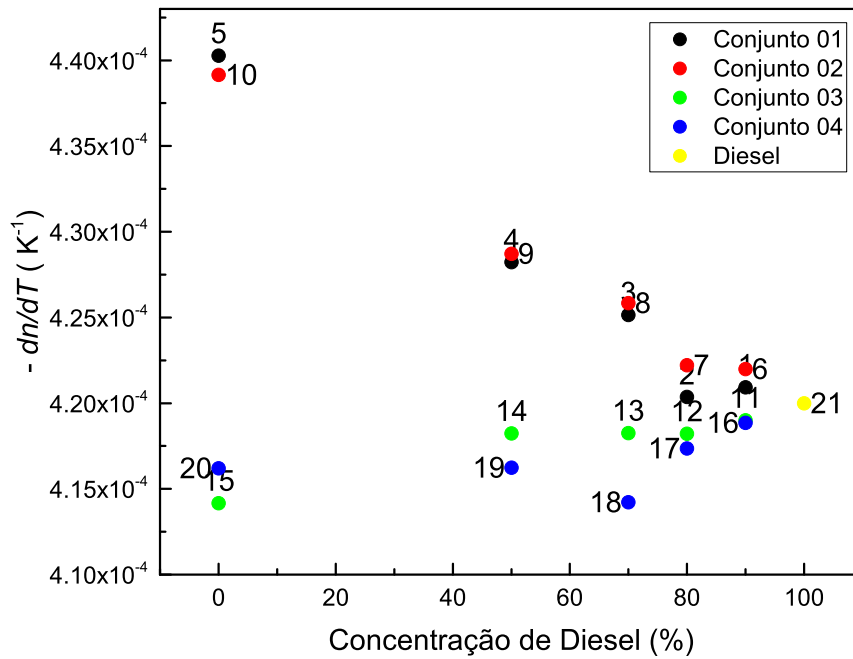


Figura 5.19: - dn/dT Vs concentração de diesel.

5.6 Calor específico - c_p

Os resultados obtidos para o calor específico foram os únicos que não apresentaram uma tendência linear factível, de acordo com a proporção de combustível alternativo/diesel nas misturas. Esse comportamento certamente está ligado à variação da massa de cada amostra durante a realização do experimento, somado ao erro intrínseco do calorímetro.

As massas de cada amostra foram pesadas antes e imediatamente após ao término de cada experimento em uma balança digital, sendo encontrada uma redução média de 4.2% na massa final. Essa perda pode estar relacionada à evaporação das amostras durante a medida, o que ocasionou, consequentemente, em um erro maior nos valores obtidos. Independente dessa variação, apresentamos, na tabela 5.8, os valores experimentais obtidos e, na fig. 5.20, ilustramos o comportamento do calor específico das blendas em função da concentração de diesel.

Tabela 5.8: c_p dos combustíveis puros e blendas.

<i>Amostra</i>	c_p <i>J/KgC</i>	<i>Amostra</i>	c_p <i>J/KgC</i>	<i>Amostra</i>	c_p <i>J/KgC</i>
01	1997.4 ± 5.1	11	1997.6 ± 4.5		
02	2048.5 ± 144.6	12	2043.0 ± 54.8		
03	2065.8 ± 104	13	1998.4 ± 102.5		
04	2031.6 ± 64.1	14	2034.1 ± 211.6		
05	2117.0 ± 63.1	15	2179.7 ± 134.8		
				21	2062.9 ± 41.3
06	2004.9 ± 67.5	16	1965.2 ± 148.1		
07	1952.2 ± 9.7	17	1965.5 ± 136.0		
08	1982.5 ± 9.5	18	2076.0 ± 46.1		
09	1968.4 ± 102.9	19	2128.0 ± 49.0		
10	2066.5 ± 111.4	20	2242.7 ± 98.1		

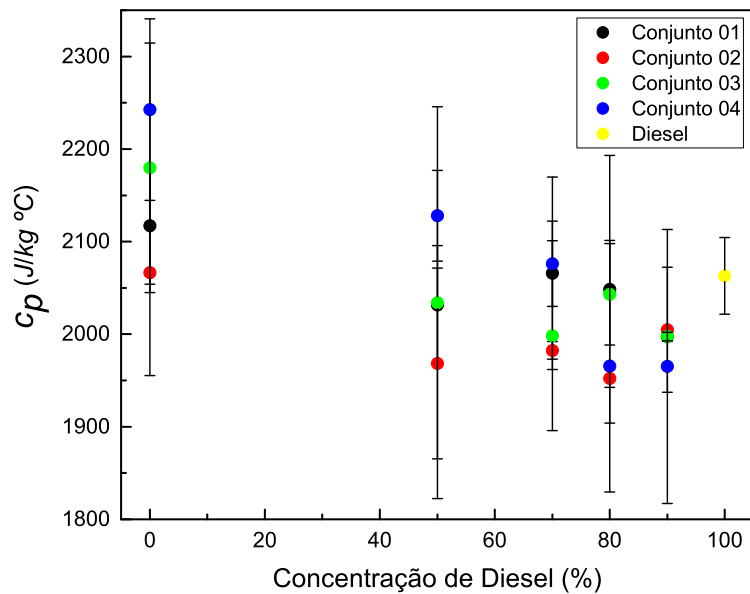


Figura 5.20: c_p Vs concentração de diesel.

5.7 PCA

5.7.1 Espectros de absorção

Antes de aplicarmos a análise de componentes principais (PCA), devemos mencionar que foram utilizados dois métodos de pré-tratamento de dados. O primeiro foi a correção de linha de base dos espectros de absorção por meio do software *OPUS* versão 7.2, devido a valores de absorbância negativa em alguns espectros e também a um sutil deslocamento na vertical com respeito ao eixo das abscissas (eixo dos números de onda) para outros. O segundo procedimento foi a centragem dos dados na média. Aqui, vale ressaltar que alguns softwares realizam a centragem na média como procedimento padrão antes de efetuar a PCA, como é o caso do software *MATLAB*. Além disso, como mostrado na fig. 5.1, os espectros de absorção apresentaram um alto nível de saturação em diversas regiões importantes de interesse. Assim, o foco está na análise somente na região do IVP, compreendida entre 4740 e 8870 cm^{-1} (nessa situação, a nossa matriz de dados $\mathbf{X}$ corresponde a uma matriz I por J de ordem 21×2143), em que a absorção não ultrapassa valores superiores a 0.9 unidades de absorbância.

A fig. 5.21 apresenta o gráfico das duas primeiras PC's. Considerando apenas essas duas PC's, é possível explicar mais de 92.93% da variância total contida nos dados originais.

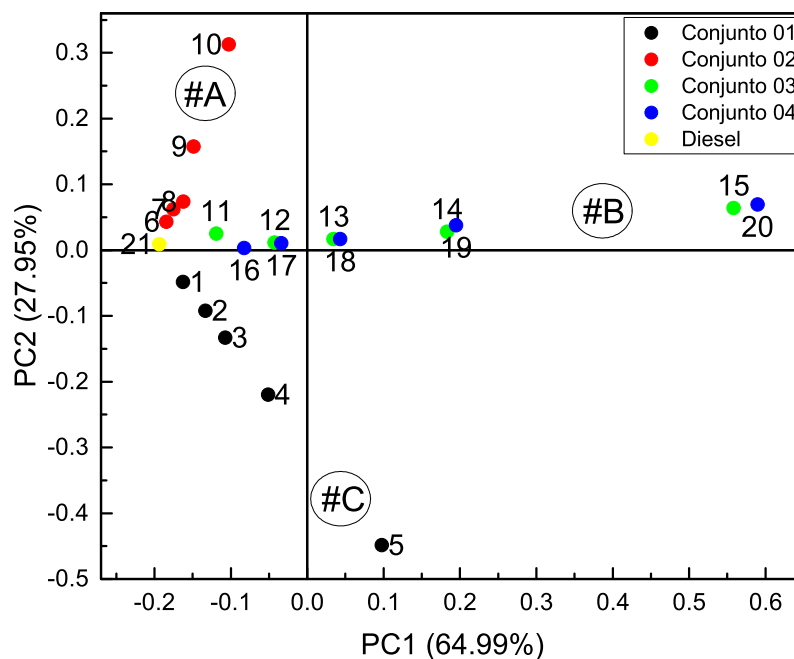


Figura 5.21: Gráfico dos escores para as duas primeiras PC's.

Por meio de uma breve inspeção na fig. 5.21, é possível distinguir as amostras localizadas em apenas três regiões. A região # A contém somente as amostras do conjunto 02; a região # B apresenta os conjuntos 03 e 04, indicando que, do ponto de vista estrutural, elas são praticamente idênticas; a região # C apresenta apenas as amostras do conjunto 01. Com relação aos novos eixos, as amostras do conjunto # B estão situadas na região com os maiores valores positivos relativos ao eixo da PC1, seguida pelos conjuntos # C, # A e a amostra de diesel em ordem decrescente. Por outro lado, o eixo da segunda componente principal, PC2, apresenta as amostras da região # A; as amostras da região # B junto com a amostra de diesel próximas da região nula ($PC2 = 0$); e a região # C localizada no lado negativo, respectivamente.

Para entendermos esse perfil de *espalhamento*, devemos recorrer aos gráficos dos pesos (*loading plot*), indicando qual foi a contribuição real, de cada variável original dos dados, ao perfil ilustrado na fig. 5.21. Assim, a fig. 5.22 mostra os gráficos dos pesos para as PC1 e PC2, respectivamente.

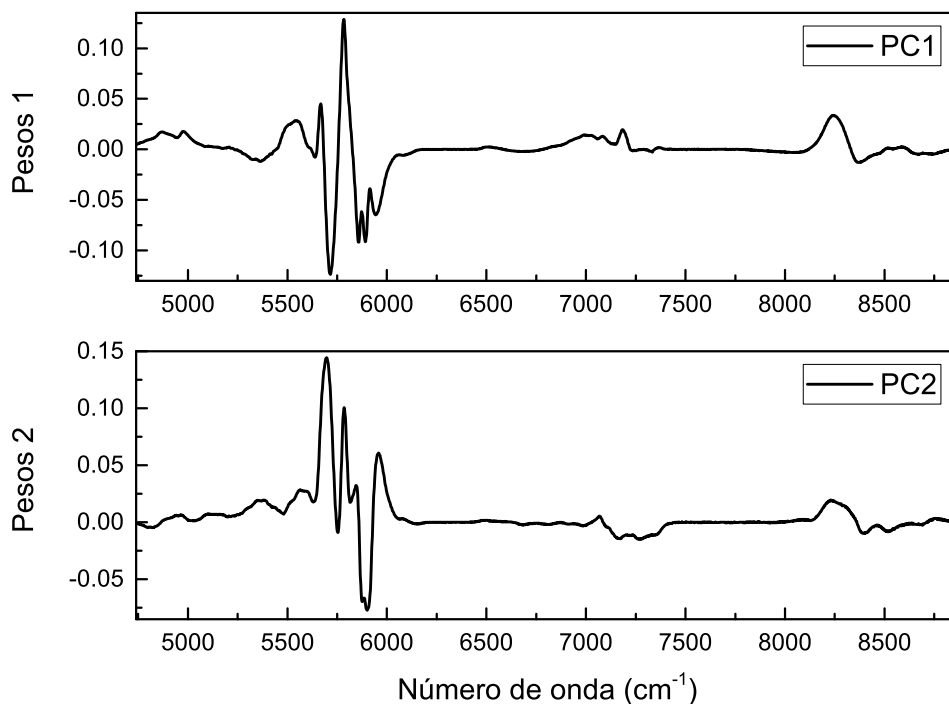


Figura 5.22: Pesos associados às componentes PC1 e PC2.

As variáveis mais importantes por dispor as amostras na região positiva de PC1 estão localizadas em 5783, 5668, 8242 e 5542 cm^{-1} , enquanto que para as amostras localizadas na direção negativa estão em 5715, 5857, 5892 e 5943 cm^{-1} . Considerando agora a PC2, as variáveis responsáveis por localizar as amostras na parte mais positiva encontram-se localizadas em 5698, 5785 e 5957 cm^{-1} e, para a região negativa, as variáveis encontram-se em 5876 e 5899 cm^{-1} . Um fato que devemos destacar é que as variáveis que possuem o

maior peso estão quase que exclusivamente localizadas na região das bandas de primeira superposição. Assim, para algumas variáveis, é possível associar os pesos aos grupos funcionais presentes nas misturas, descritos na tabela 5.1. Em outras palavras, as CH_n bandas de estiramento da primeira região de superposição são responsáveis pela maior variância encontrada na região do IVP.

Um outro fator importante refere-se ao número de PC's que devem ser levadas em conta para descrever significativamente um sistema. Essa questão é facilmente checada ao observar o gráfico da variância explicada em função do número de componentes principais. A fig. 5.23 mostra a situação encontrada para a região do IVP.

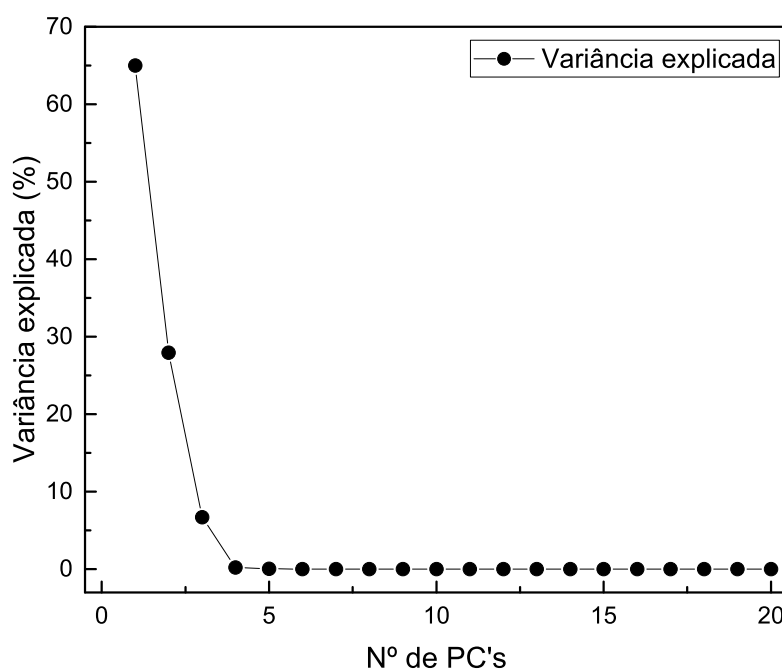


Figura 5.23: Variância explicada em função do número de componentes principais - IVP.

Como mencionado, para as duas primeiras PC's, há uma variância acumulada de aproximadamente 92.93%. Por outro lado, a terceira componente principal, PC3, ainda retém uma variância de 6.71%, o que a torna importante para o sistema em estudo. A combinação de PC3 $\times$ PC1 (fig. 5.24 - a) mostra que as amostras 10 e 05 estão localizadas na parte positiva, as amostras 15 e 20 estão praticamente sobre o eixo ($PC3 = 0$) e a amostra de diesel ficando localizada na parte mais negativa, todas com relação ao eixo da PC3, respectivamente. Quando nos referimos à combinação de PC3 e PC2 (fig. 5.24 - b), além de apresentar um comportamento análogo ao descrito para o caso anterior, no que diz respeito à distribuição das amostras ao longo do eixo da PC3, fica evidente que o conjunto 01 possui uma característica que o distingue dentre os demais, seguindo uma direção oposta as amostras dos conjuntos 02, 03 e 04 (para as amostras dos conjuntos 03

e 04, optamos por não numerá-las para uma melhor visualização). No entanto, deve-se notar que essa diferença é associada majoritariamente a PC2 e não a PC3.

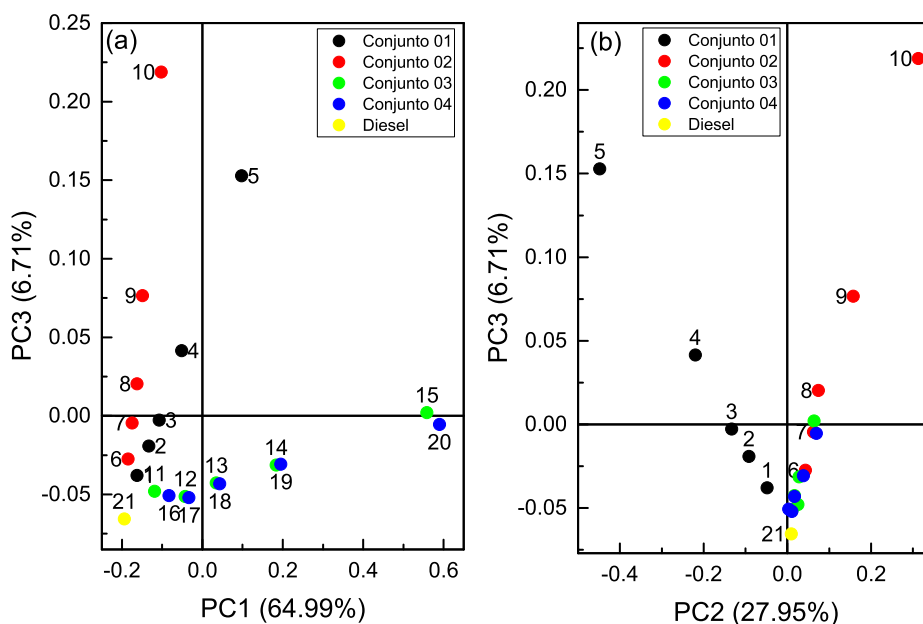


Figura 5.24: Escores das combinações PC3 Vs PC1 e PC3 Vs PC2.

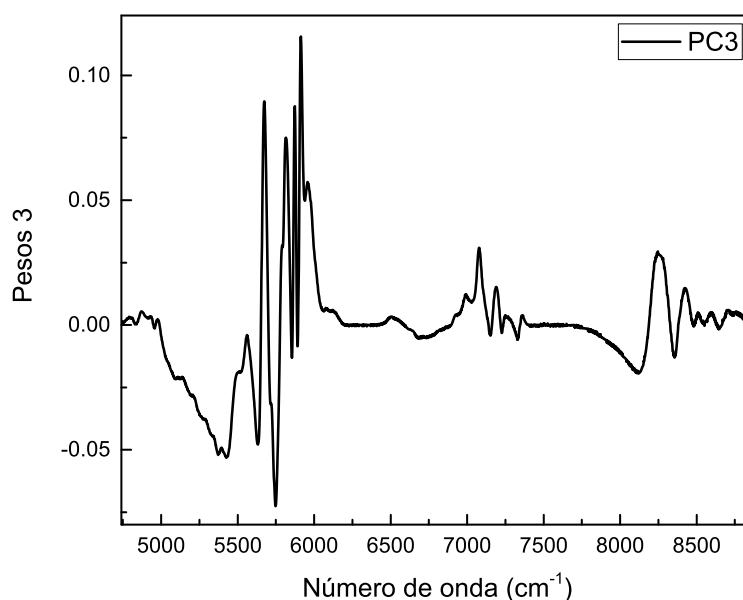


Figura 5.25: Pesos associados à terceira componente principal, PC3.

Além dos gráficos dos escores indicados na fig. 5.24, podemos examinar os pesos referentes a PC3 (fig. 5.25). Infelizmente, uma interpretação direta entre as variáveis mais

expressivas, com as posições das principais bandas descritas na tabela 5.1, não é trivial devido à variação complexa das direcionalidades positiva e negativa dos pesos. Esse fato ocorre porque nem sempre os pesos coincidem com as posições aproximadas das bandas assinaladas. Contudo, é evidente que a região das primeiras bandas de superposição se mostrou, em ambos os casos, mais relevante que as bandas da segunda região de superposição e bandas de combinação. As regiões que apresentam pouca variabilidade (intervalos de 6000 - 6500 cm^{-1} e 7400 - 8000 cm^{-1}) não contribuem para os perfis obtidos para os escores em nenhum dos casos discutidos.

5.7.2 Espectros Raman

Assim como no caso investigado na seção anterior, os espectros Raman possuem perfis espectrais similares, o que torna difícil identificar diferenças entre as amostras somente por meio de uma inspeção visual. Portanto, como já discutido, esse tipo de situação é comumente abordada por meio do uso de PCA. A região dos espectros considerada será o intervalo de 400 a 3392 cm^{-1} , excluindo, dessa forma, a região com números de onda abaixo de 400 cm^{-1} , já que ela apresenta poucos detalhes e é, parcialmente, afetada pelo filtro que bloqueia o espalhamento Rayleigh. Os pré-tratamentos aplicados aos espectros foram a normalização pela área seguido pela centragem na média. Nessa configuração, nossa matriz de dados, $\mathbf{X}$, é de ordem 21×2329 .

O perfil encontrado para a combinação de PC1 e PC2 é extremamente semelhante

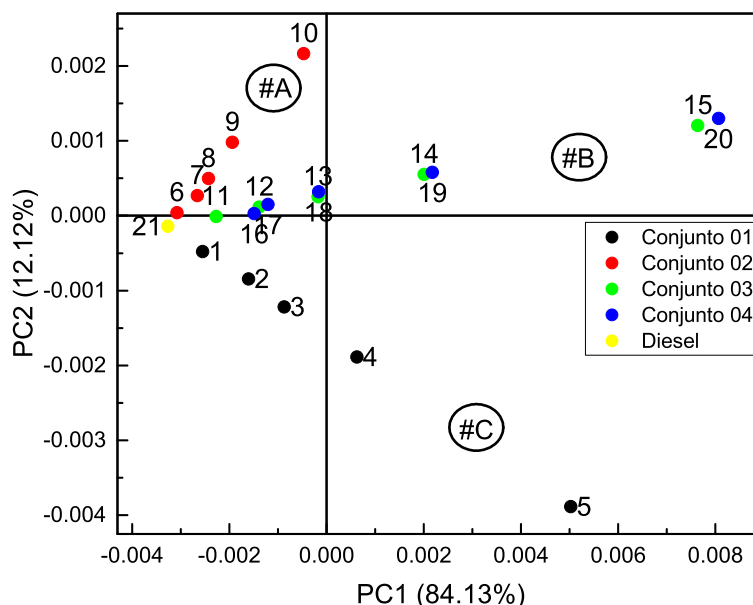


Figura 5.26: Combinação dos escores PC1 e PC2 para os espectros Raman pré-tratados.

ao retratado na fig. 5.21 para os espectros de absorção. Contudo, a variância acumulada encontrada para estas duas PC's foi de 96.25%, enquanto que, para os espectros de absorção, foi um pouco menor, 92.93%. Na fig. 5.26, também é possível destacar os conjuntos em três regiões diferentes ($\#A$, $\#B$ e $\#C$), o que mostra, novamente, a similaridade entre as amostras dos conjuntos 03 e 04. Com relação ao eixo da PC1, as amostras 15, 20 e 05 encontram-se todas na parte positiva, enquanto que as amostras 10 e a de diesel estão posicionadas na parte negativa. Agora com relação ao eixo da PC2, as amostras (combustíveis alternativos puros) com os maiores ranques são as amostras 10, seguida pelas amostras 15 e 20, a amostra de diesel muito próxima da região nula ($PC2 = 0$), e a amostra 05 localizada na porção mais negativa do gráfico.

As variáveis (pesos) mais influentes associadas à parte positiva do eixo da PC1 estão localizadas, em ordem decrescente, em 2875, 2850, 1435 e 1302 cm^{-1} . Esses máximos correspondem a duas regiões: a de estiramento CH_n fundamental e a de impressão digital. Por outro lado, para as amostras localizadas na parte negativa do eixo da PC1, podemos destacar as posições situadas, também em ordem decrescente, em 2949, 2836, 2925 e 3050 cm^{-1} , permanecendo todas localizadas na região do estiramento CH_n fundamental. De fato, todas essas posições podem ser consultadas e comparadas com as posições dos respectivos picos listados na tabela 5.2. No entanto, deve-se tomar cuidado ao assimilar fielmente os valores exatos dos pesos com as posições de aparição das bandas (as bandas são geralmente assinaladas levando em conta um intervalo de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Com relação

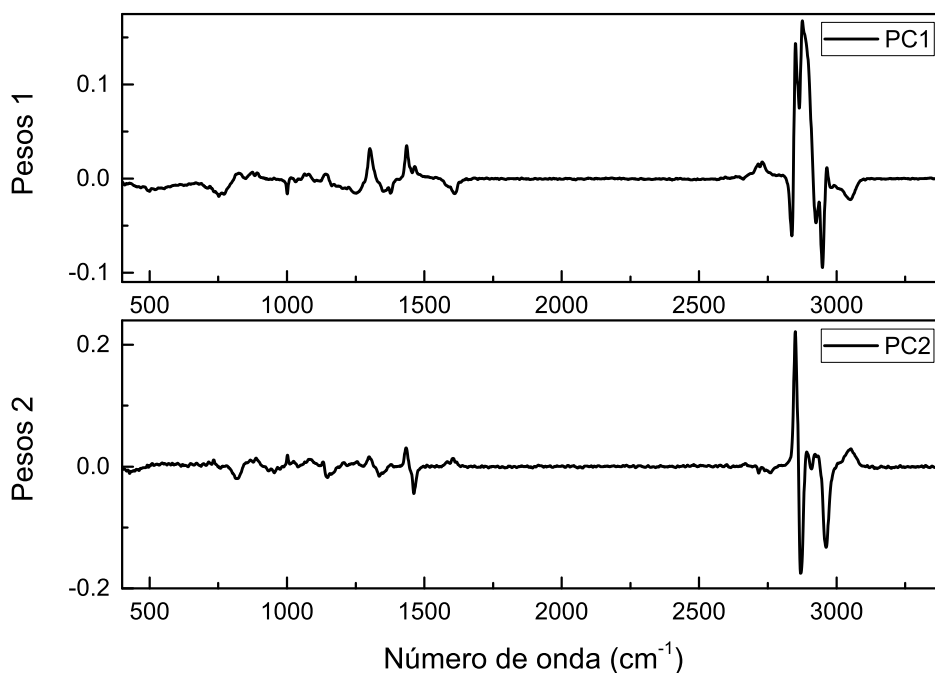


Figura 5.27: Pesos relativos às componentes PC1 e PC2 - Espectros Raman.

a PC2, o peso máximo positivo é atribuído a somente uma variável posicionada na região de 2850 cm^{-1} . Para os valores máximos negativos, é possível destacarmos três variáveis localizadas em 2870 , 2962 cm^{-1} e uma menos expressiva em 1461 cm^{-1} . Os pesos associados às variáveis no intervalo de 1700 a 2600 cm^{-1} não contribuem para a formação do perfil de *espalhamento* mostrado na fig. 5.26. Os gráficos dos pesos estão ilustrados na fig. 5.27.

Dessa forma, podemos afirmar que a PCA é extremamente útil para visualizar graficamente (projeções bi ou tri-dimensionais) as similaridades ou as diferenças entre os objetos de um conjunto, quando se trata de dados com um número elevado de variáveis, confinando as informações mais significativas em um espaço reduzido. Portanto, como a variância explicada pelas componentes PC1 e PC2 ultrapassa 96% da variância total, não se faz necessário construir gráficos relacionando às demais PC's (a variância total acumulada pelo restante das PC's atinge somente 3.75%).

5.8 Calibração multivariada - PLSR

5.8.1 Espectros de absorção

Uma importante decisão a ser tomada antes de se iniciar um processo de calibração é a de escolher as regiões dos espectros que contêm as principais características das amostras, levando, dessa maneira, a uma otimização do processo, junto com as técnicas de pré-tratamento que se aplicam de acordo com cada situação. No caso dos espectros de absorção, vamos utilizar os espectros corrigidos pela linha de base e centrados na média, exatamente como foi o caso da PCA, embora utilizaremos três regiões do IVP, como ilustrado na fig. 5.28. A nossa matriz $\mathbf{Y}$ (variáveis dependentes) possui 4 colunas referentes às seguintes propriedades: difusividade térmica, D_{th} , coeficiente térmico do índice de refração, $-dn/dT$, densidade, ρ , e concentração de diesel nas blendas dada em porcentagem, %. As amostras deixadas para validação do modelo serão as amostras 01 (90% diesel), 07 (80% diesel), 13 (70% diesel) e 19 (50% diesel), sendo que cada uma pertence a um determinado conjunto. Aqui, devemos deixar claro que todas as amostras selecionadas para validação estão entre os limites inferior e superior do conjunto teste. Em outras palavras, não poderíamos deixar, por exemplo, a amostra de diesel para validação, pois é a única que é 100% diesel. Esse mesmo raciocínio aplica-se aos demais combustíveis alternativos puros.

Na sequência, aplicamos validação cruzada nas amostras do conjunto teste. Esse conjunto é formado por todas as amostras, com exceção das mencionadas acima (01, 07, 13 e 19). Esse procedimento é realizado pelo algoritmo PLS e funciona da seguinte forma: 1º - retira-se uma amostra padrão (um espectro) dentro do conjunto teste, deixando-a de fora; 2º - o algoritmo então calcula calibrações teste, por meio dos espectros e das

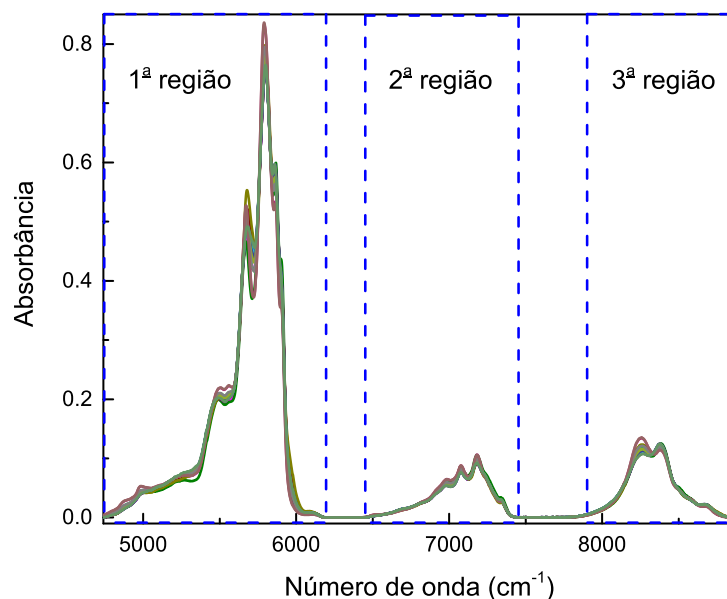


Figura 5.28: Regiões selecionadas para construção do modelo de calibração. As três referem-se às bandas de primeira superposição, bandas de combinação e as bandas de segunda superposição, respectivamente.

propriedades que restaram, variando o número de fatores; 3^o - as calibrações teste são utilizadas para prever as propriedades (concentrações) para a amostra deixada de fora; 4^o - o algoritmo recomeça a mesma sequência escolhendo agora outra amostra pra ser deixada de fora; 5^o - o processo iterativo encerra quando todas as amostras padrões do conjunto teste tiverem sido deixadas de fora igualmente. Assim, deixando amostras fora da calibração, e, então prevendo suas propriedades uma a uma, temos uma ideia de quão bem a calibração vai funcionar para amostras desconhecidas [40]. Esse procedimento é conhecido como *leaving one out* na literatura.

As variâncias encontradas para os blocos **X** e **Y** estão listadas na tabela 5.9.

Tabela 5.9: Variâncias dos blocos **X** e **Y**, dadas em porcentagem.

Número de fatores	X	X acumulado	Y	Y acumulado
1	62.5	62.5	59.7	59.7
2	7.6	70.1	40.1	99.8
3	29.3	99.4	0.0012	99.8
4	0.3	99.7	0.12	99.9
5	0.2	99.9	0.01	99.9

O número ótimo de fatores² é obtido pela soma quadrática PRESS³ ou pela raiz da

²Optimal number of factors

³Predicted Residual Error Sum of Squares

média quadrática, chamada de RMSEP⁴, ambos definidos na Eq. (5.9). O valor do PRESS é uma medida direta de quão bem uma calibração prevê as concentrações (propriedades) deixadas de fora durante o procedimento da validação cruzada [40].

$$PRESS = \sum_{p=1}^P (y_p - \hat{y}_p)^2 \quad \text{e} \quad RMSEP = \sqrt{\frac{PRESS}{P}} \quad (5.9)$$

Aqui, y_p são os valores das propriedades previstas e $\hat{y}_p$ são os valores das propriedades reais (medidos). P é o número de amostras do conjunto teste, que deve ser grande o suficiente para refletir todas as fontes de variabilidade do conjunto de calibração. Geralmente, recomenda-se que o número P seja 3 ou 4 vezes o número de amostras do conjunto de validação. Obviamente, quanto mais amostras o conjunto teste possuir, melhor será a capacidade preditiva do modelo construído. Assim, os modelos são construídos com um fator, com dois fatores, etc., e os erros da previsão são usados para calcular os diferentes valores de PRESS ou RMSEP. O número ótimo de fatores é então escolhido de acordo com o menor valor de RMSEP [14,40]. A fig. 5.29 mostra o comportamento do RMSEP obtido para a determinação do número ótimo de fatores para o caso dos espectros de absorção.

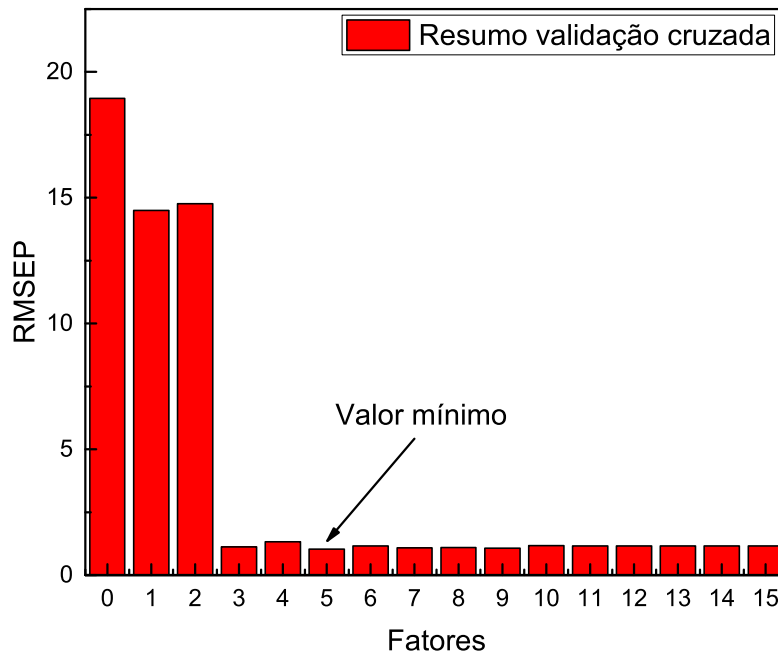


Figura 5.29: RMSEP em função do número de fatores.

No entanto, apesar do número encontrado ter sido de 5 fatores, com apenas 3, a variância explicada para ambos os blocos já é superior a 99.0%. Os valores das propriedades

⁴Root Mean Squared Error Prediction

previstas para as amostras de validação estão dadas na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Valores das propriedades medidas e previstas obtidos por meio da calibração multivariada (PLSR) - Os sub índices M e P correspondem a medido e previsto, respectivamente. Os valores dos erros estão dados em porcentagem - Absorção.

Amostra	D_M ($10^{-8}m^2s^{-1}$)	D_P ($10^{-8}m^2s^{-1}$)	Erro (%)	$-dn/dT_M$ ($\times 10^{-4}K^{-1}$)	$-dn/dT_P$ ($\times 10^{-4}K^{-1}$)	Erro (%)
01	6.75	6.79	0.53	4.209	4.208	0.02
07	6.80	6.82	0.36	4.222	4.229	0.16
13	7.00	6.97	0.42	4.183	4.178	0.12
19	7.27	7.12	2.17	4.162	4.169	0.16

Amostra	ρ_M (g/cm ³)	ρ_P (g/cm ³)	Erro (%)	Conc. Diesel _M (%)	Conc. Diesel _P (%)	Erro (%)
01	0.82099	0.82073	0.03	90	91.18	1.31
07	0.82283	0.82279	0.005	80	80.76	0.95
13	0.81156	0.81125	0.04	70	69.53	0.68
19	0.80024	0.80041	0.02	50	50.38	0.75

Com exceção de dois valores (o da D_{th} para a amostra 19, e a concentração de diesel para a amostra 01) os erros encontrados estão todos abaixo

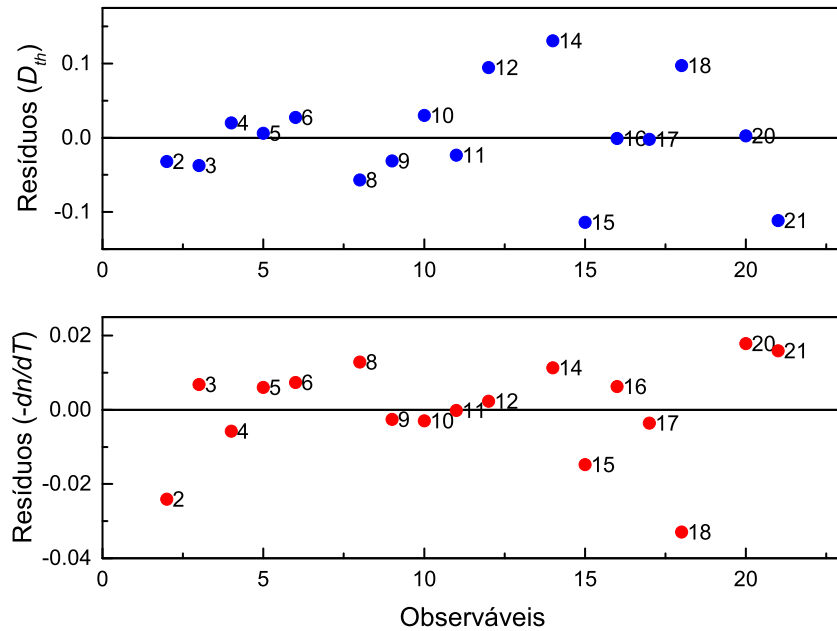


Figura 5.30: Resíduos de D_{th} e $-dn/dT$ calculados durante o processo de construção do modelo de calibração.

de 1%, indicando que a calibração retornou valores confiáveis dentro de uma margem de

erro pequena ⁵. Esse fato também é um bom indicativo para os valores obtidos por meio das técnicas experimentais utilizadas durante este trabalho, caso contrário, a imprecisão nos valores previstos seria muito maior. Existe ainda outra forma de avaliar esse modelo, como observar os valores dos resíduos encontrados durante o processo de modelagem. A fig. 5.30 mostra que os resíduos obtidos, tanto para a D_{th} quanto para o dn/dT , estão espalhados aleatoriamente em torno de zero. Esse perfil de espalhamento sem tendência (linha, curva) é ideal para uma resposta preditiva de qualidade [40].

Ainda nesta linha, utilizando os resíduos calculados para os espectros das amostras do conjunto de teste, podemos construir um espectro, definido como espectro reconstruído, subtraindo o resíduo encontrado do espectro original. Assim, quando comparamos os espectros real e o reconstruído, temos também uma indicação da qualidade do modelo desenvolvido, como por exemplo, os números de fatores escolhidos. A fig. 5.31 ilustra a situação descrita, para a amostra 05.

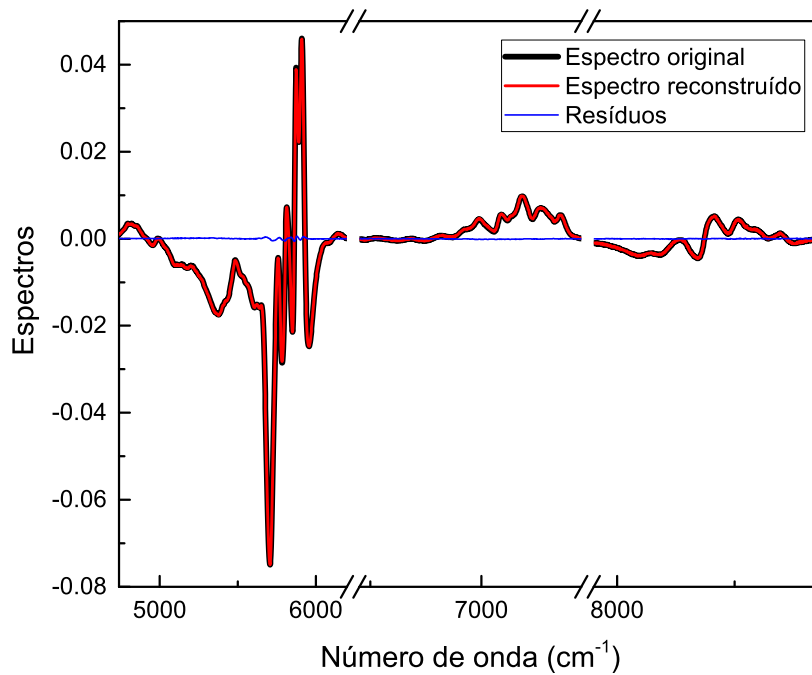


Figura 5.31: Espectros original e reconstruído, junto com os resíduos calculados para a amostra 05. Os intervalos foram definidos entre 4740 - 6200 cm^{-1} , 6450 - 7450 cm^{-1} e 7900 - 8870 cm^{-1} .

Evidentemente, quando nos referimos ao espectro original, fica implícito que é o espectro corrigido pela linha de base e centrado na média, como definido no início desta seção. A boa concordância entre os espectros ilustrados na fig. 5.31 indica que o número de fatores escolhido é factível.

⁵Erro = $\frac{|ValorMedido - ValorPrevisto|}{ValorMedido} * 100$

5.8.2 Espectros Raman

As regiões selecionadas para a construção do modelo de calibração, utilizando agora os espectros Raman, foram duas: de 400 a 1700 cm^{-1} , intervalo que compreende a região da impressão digital e a de 2660 a 3110 cm^{-1} , intervalo que cobre a região de estiramento fundamental CH. Entretanto, gostaríamos de ressaltar que as técnicas de pré-tratamento utilizadas foram a normalização pela área seguida pela centragem na média, exatamente como foi o caso discutido na seção de PCA. A nossa matriz **Y** (propriedades físicas e concentração) é a mesma utilizada na seção anterior, assim como as amostras do conjunto de validação (amostras 01, 07, 13 e 19).

Aplicando a validação cruzada, percebemos que o número de fatores encontrados para o caso Raman é de 4, sendo menor que o número encontrado para o caso dos espectros de absorção, 5. Os valores das variâncias para os blocos **X** e **Y** estão descritos na tabela 5.11, e o número de fatores foi determinado pelo menor valor de RMSEP, como ilustrado na fig. 5.32.

Tabela 5.11: Variâncias dos blocos **X** e **Y**, dadas em porcentagem - Raman.

Número de fatores	X	X acumulado	Y	Y acumulado
1	83.5	83.5	71.7	71.7
2	6.65	90.2	21.8	93.6
3	9.13	99.3	6.16	99.7
4	0.337	99.6	0.140	99.9

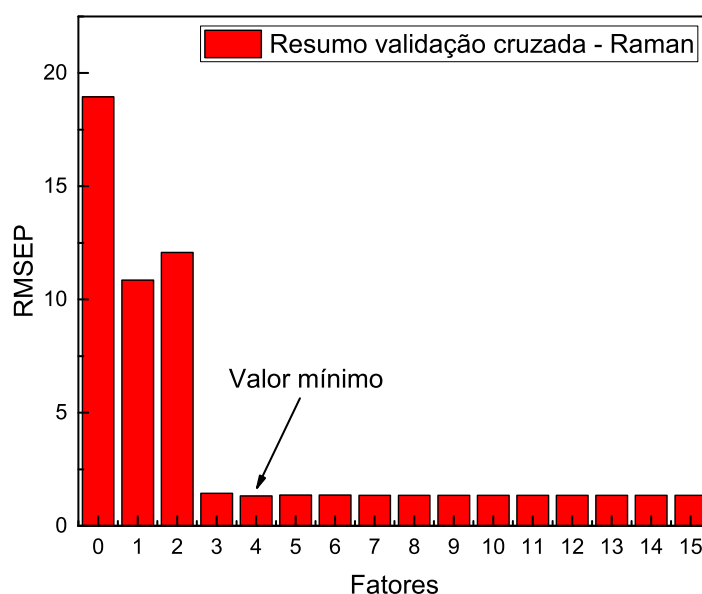


Figura 5.32: RMSEP em função do número de fatores - Raman.

Mais uma vez, as variâncias acumuladas para os blocos **X** e **Y** ultrapassam 99% do total com apenas 3 fatores, situação idêntica à encontrada para os espectros de absorção. Os valores das propriedades previstas obtidas para as amostras do conjunto de validação são mostradas na tabela 5.12.

Tabela 5.12: Valores das propriedades medidas e previstas obtidos por meio da calibração multivariada (PLSR) - Os sub índices *M* e *P* correspondem a medido e previsto, respectivamente. Os erros estão dados em porcentagem - Raman.

Amostra	D_M ($10^{-8}m^2s^{-1}$)	D_P ($10^{-8}m^2s^{-1}$)	Erro (%)	$-dn/dT_M$ ($\times 10^{-4}K^{-1}$)	dn/dT_P ($\times 10^{-4}K^{-1}$)	Erro (%)
01	6.75	6.83	1.2	4.209	4.205	0.09
07	6.80	6.83	0.42	4.222	4.227	0.13
13	7.00	7.00	0.02	4.183	4.173	0.24
19	7.27	7.09	2.4	4.162	4.166	0.09

Amostra	ρ_M g/cm^3	ρ_P g/cm^3	Erro (%)	Conc. Diesel _M (%)	Conc. Diesel _P (%)	Erro (%)
01	0.82099	0.82029	0.08	90	88.58	1.58
07	0.82283	0.82199	0.102	80	79.96	0.04
13	0.81156	0.81157	0.001	70	69.58	0.6
19	0.80024	0.80135	0.14	50	52.22	4.44

Desta vez, o maior erro foi encontrado para a concentração de diesel da amostra 19, sendo da ordem de 4.4%, seguido pela difusividade térmica da mesma amostra, 2.4%.

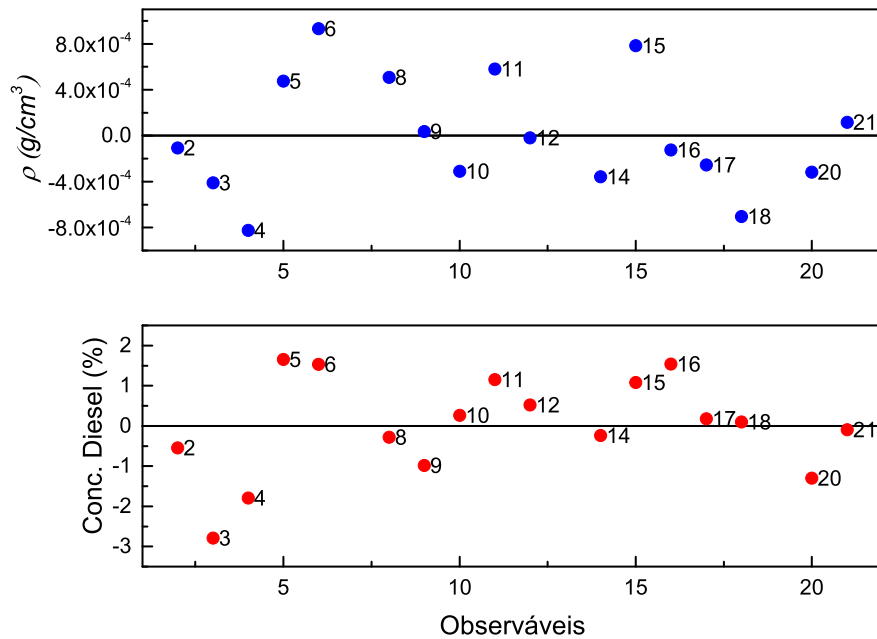


Figura 5.33: Resíduos de ρ e da concentração de diesel calculados durante o processo de calibração - Espectros Raman.

Para o restante das propriedades, o erro de previsão foi da ordem de 1% ou ainda menor. Os resíduos calculados durante a calibração mostram um perfil análogo ao ilustrado na fig. 5.30, com um perfil de espalhamento aleatório, indicando que o modelo previu significativamente as propriedades do conjunto teste. A fig. 5.33 mostra esse perfil para a densidade, ρ , e para a concentração de diesel, relativo aos espectros Raman.

Normalmente, os valores das propriedades previstas para as amostras dos conjuntos teste e de validação são plotados, como mostra a fig 5.34.

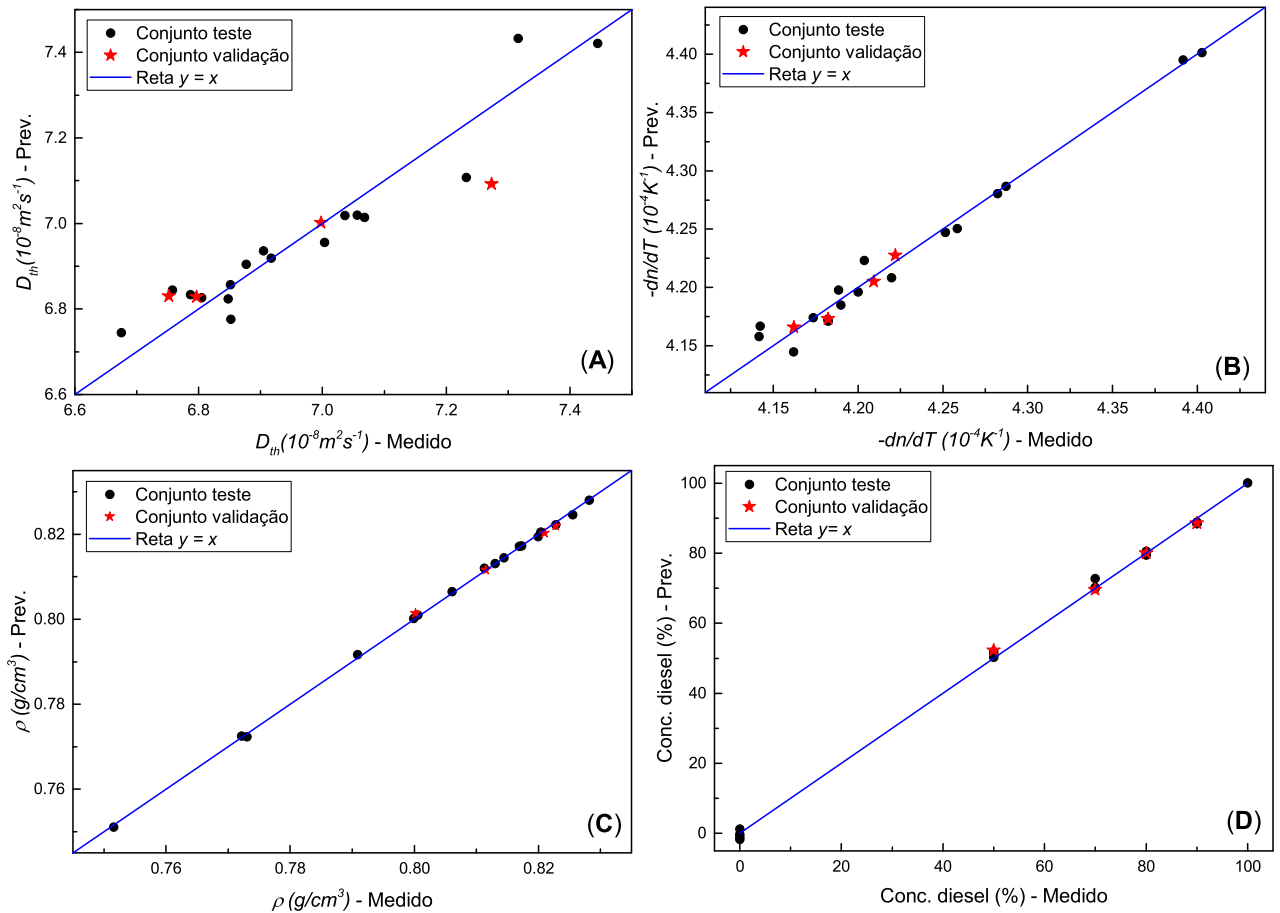


Figura 5.34: Plote das propriedades previstas e medidas dos conjuntos teste e de validação para as amostras de combustíveis líquidos. As legendas (A), (B), (C) e (D) correspondem a D_{th} , $-dn/dT$, ρ e a concentração de diesel.

Dessa forma, quanto mais próximo da reta $y = x$ uma amostra estiver, melhor a concordância entre os valores medidos e previstos. Portanto, fica demonstrado que ambos, os espectros Raman e de absorção discutidos nesta seção, são extremamente úteis para a construção de modelos de calibração multivariada, retornando valores muito próximos dos valores encontrados por outras técnicas experimentais. Esse procedimento, quando aplicado em processos de grande escala (uma refinaria, por exemplo) é capaz de reduzir o tempo de aquisição de propriedades de interesse, minimizando drasticamente o fator tempo e custo das análises.

Capítulo 6

Conclusões

Durante todo este trabalho, analisamos cinco tipos de combustíveis, um sendo uma amostra de diesel e o restante constituído por quatro combustíveis alternativos, por meio de várias técnicas experimentais. Primeiramente, realizamos a análise estrutural das amostras, utilizando, como ferramenta, as técnicas espectroscópicas de absorção no infravermelho e Raman. Os resultados obtidos para os espectros de absorção nos permitiu identificar os principais grupos funcionais que estão presentes nas amostras, examinando exclusivamente a região do infravermelho próximo. Nesta região, foram assinaladas os picos das primeiras bandas de superposição, das bandas de combinação e das segundas bandas de superposição, assim como os modos envolvidos (estiramento e/ou flexão). Na sequência, investigamos os espectros Raman com métodos de ajuste (*curve fitting*), e dos limites de integração, aplicados na região de estiramento CH fundamental (aproximadamente de 2800 a 3100 cm^{-1}). Nesta região, os espectros exibiram mudanças sistemáticas nas posições das bandas e intensidades, enquanto que as proporções de diesel e de combustível alternativo variavam de uma blenda para a outra. Assim, especialmente para os picos mais pronunciados (CH_2 e CH_3), foi possível estabelecer uma relação linear entre as concentrações de diesel e de combustíveis alternativos, por meio das respectivas áreas das bandas e regiões delimitadas nesse intervalo. Os espectros Raman também proporcionaram investigar a região da impressão digital, a qual apresenta uma quantidade importante de bandas bem conhecidas.

Na sequência, aplicamos as técnicas de espectroscopia de lente térmica, interferometria óptica (técnicas termofísicas) e calorimetria de relaxação térmica para analisar as propriedades físicas das amostras. Aqui, devemos mencionar que o primeiro arranjo experimental de LT foi construído com um laser de excitação com comprimento de onda de 532.0 nm, o que mostrou que todos combustíveis apresentavam transientes característicos, nos quais o processo de fotorreação estivesse ocorrendo. No entanto, como as nossas amostras são uma mistura complexa de hidrocarbonetos, optamos por utilizar um segundo arranjo para diminuir esse efeito e minimizar, conseqüentemente, o número de variáveis e o tempo necessário para os ajustes numéricos. Logo, a estratégia adotada foi substituir o

laser com λ_{ex} em 532.0 nm por um laser na região do infravermelho, com λ_{ex} em 950.0 nm, culminando na eliminação da presença de fenômenos fotoquímicos. No segundo arranjo, determinamos os valores da difusividade térmica e, também, descartamos a presença de outro fenômeno fototérmico comum para amostras líquidas, conhecido como efeito Soret, que é independente do comprimento de onda do feixe de excitação e pode contribuir para o sinal total de LT. Todas as propriedades determinadas nessa etapa (D_{th} , $-dn/dT$ e c_p) apresentaram um comportamento linear, de acordo com a concentração de diesel nas blendas, assim como a densidade, ρ .

Métodos quimiométricos também foram aplicados aos espectros vibracionais. A PCA foi capaz de discriminar os combustíveis em representações bi dimensionais através de combinações das PC's mais significativas, explicitando, assim, as principais diferenças e similaridades entre as amostras, do ponto de vista estrutural. Essa compressão não alterou as informações inerentes dos dados originais (espectros) e agrupou as informações mais importantes em um pequeno conjunto representativo de todos os objetos, ignorando, desta forma, possíveis fontes de erro, como ruídos experimentais.

Outra técnica utilizada foi a calibração multivariada, com o uso do algoritmo PLS para o desenvolvimento de modelos de calibração. Os resultados obtidos para as amostras do conjunto de validação se mostraram muito próximos dos valores reais medidos por meio das técnicas de ELT, interferometria ótica, e dos valores da densidade e da concentração de diesel nas blendas. Essa boa concordância nos indica também que os valores obtidos para as propriedades de interesse são confiáveis. A técnica tem sido aplicada em procedimentos que possuem uma produção em grande escala de amostras, como refinarias de petróleo e indústrias farmacêuticas, com o intuito de reduzir o tempo de aquisição das propriedades desejadas (controle de qualidade), bem como o custo e aumentar a precisão, quando comparado a outras técnicas laboratoriais. Portanto, ambos os espectros de absorção e Raman mostraram forte correlação com cada uma das propriedades medidas e criaram a possibilidade de prever as propriedades física e química das misturas de diesel e combustíveis alternativos com boa precisão.

Para concluir, gostaríamos de mencionar que para a uma investigação detalhada de um conjunto de medidas que contenha um número elevado de variáveis ou respostas, torná-se imprescindível o uso de modelos estatísticos para uma visão global do problema, e que existe a possibilidade de correlacionar propriedades de interesse com esses dados. Deste modo, os procedimentos aqui descritos, podem certamente contribuir para o estudo de outros sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] Mark Crocker. *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Number 1. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [2] <http://peakoilbarrel.com/opec-crude-oil-production-charts/>, 05 2017.
- [3] <http://www.nrcan.gc.ca/energy/alternative-fuels/fuel-facts/biodiesel/3509>, 05 2017.
- [4] <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>, 05 2017.
- [5] Bhupendra Singh Chauhan, Ram Kripal Singh, HM Cho, and HC Lim. Practice of diesel fuel blends using alternative fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59:1358–1368, 2016.
- [6] Wei-Bo Zhang. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):6048 – 6058, 2012.
- [7] Carla Felippi Chiella Ruschel, Chun Te Huang, Dimitrios Samios, and Marco Flôres Ferrão. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de fourier (atr-ftir) de blendas de biodiesel/diesel. *Química nova. São Paulo. Vol. 37, n. 5 (2014), p. 810-815*, 2014.
- [8] Flavia CC Oliveira, Christian RR Brandao, Hugo F Ramalho, Leonardo AF da Costa, Paulo AZ Suarez, and Joel C Rubim. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by fourier transform (ft) near infrared spectrometry and ft-raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 587(2):194–199, 2007.
- [9] <http://aprobio.com.br/2017/04/10/panorama-para-o-mercado-de-biodiesel/>, 05 2017.
- [10] <http://www.bsbios.com.br/>, 05 2017.
- [11] Patrícia Baptista, Pedro Felizardo, José C Menezes, and M Joana Neiva Correia. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. *Analytica chimica acta*, 607(2):153–159, 2008.

- [12] Stella Corsetti, Florian M Zehentbauer, David McGloin, and Johannes Kiefer. Characterization of gasoline/ethanol blends by infrared and excess infrared spectroscopy. *Fuel*, 141:136–142, 2015.
- [13] Vianney O Santos, Flavia CC Oliveira, Daniella G Lima, Andrea C Petry, Edgardo Garcia, Paulo AZ Suarez, and Joel C Rubim. A comparative study of diesel analysis by ftir, ftnir and ft-raman spectroscopy using pls and artificial neural network analysis. *Analytica Chimica Acta*, 547(2):188–196, 2005.
- [14] Marcia Miguel Castro Ferreira. Quimiometria—conceitos, métodos e aplicações. *Campinas, SP: Editora Unicamp*, 2015.
- [15] Márcia MC Ferreira, Alexandre M Antunes, Marisa S Melgo, Pedro LO Volpe, et al. Quimiometria i: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, 22(5):724–731, 1999.
- [16] Bruno Pavoni, Nadia Rado, Rossano Piazza, and Silvano Frignani. Ft-ir spectroscopy and chemometrics as a useful approach for determining chemical-physical properties of gasoline, by minimizing analytical times and sample handling. *Annali di chimica*, 94(7-8):521–532, 2004.
- [17] Qing Wen, Jun Shen, Zheng Shi, Eben Dy, Kirk H Michaelian, Craig Fairbridge, Nelson GC Astrath, Jurandir H Rohling, and Mauro L Baesso. Temperature coefficients of the refractive index for hydrocarbons and binary mixtures. *Chemical Physics Letters*, 539:54–57, 2012.
- [18] Qing Wen, Jun Shen, Rafal Gieleciak, Kirk H Michaelian, Jurandir H Rohling, Nelson GC Astrath, and Mauro L Baesso. Temperature coefficients of the refractive index for complex hydrocarbon mixtures. *International Journal of Thermophysics*, 35(5):930–941, 2014.
- [19] Wellington C Silva, Aline M Rocha, Maria Priscila P Castro, Marcelo S Sthel, Helion Vargas, Geraldo F David, and Victor H Perez. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. *Fuel*, 130:105–111, 2014.
- [20] M Ventura, E Simionatto, LHC Andrade, EL Simionatto, D Riva, and SM Lima. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends. *Fuel*, 103:506–511, 2013.
- [21] MPP Castro, AA Andrade, RWA Franco, PCML Miranda, M Sthel, H Vargas, R Constantino, and ML Baesso. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. *Chemical Physics Letters*, 411(1):18–22, 2005.

- [22] M Ventura, E Simionatto, LHC Andrade, and SM Lima. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. *Review of Scientific Instruments*, 83 (4):043902, 2012.
- [23] <http://lightmattercenter.wixsite.com/lightmatter>, 05 2017.
- [24] Daniel C Harris and Michael D Bertolucci. *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation, 1978.
- [25] David Halliday and Robert Resnick. *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons, 1981.
- [26] *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [27] B.H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences (AnTs) *. Wiley, 2004. ISBN 9780470011133.
- [28] K. Ferraro, J.R. Nakamoto and C.W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323137904.
- [29] O. SALA. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Ciencia & Tecnologia. UNESP, 2008. ISBN 9788571391116.
- [30] J.M. Chalmers and P.R. Griffiths. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Number v. 4 in Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley, 2002. ISBN 9780471988472.
- [31] Diego de Oliveira Leite e Rogério Junqueira Prado. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o ensino médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 34 (2):2504, 06 2012.
- [32] R.M. Eisberg and R. Resnick. *Física quântica: átomos moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Campus/Elsevier, 1979.
- [33] B. Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Wiley, 2008. ISBN 9783527615421.
- [34] T.D.W. Claridge L.M. Harwood. *Introduction to Organic Spectroscopy*. (Oxford University Press Inc., New York), 2005.
- [35] J.J. SAKURAI and JIM NAPOLITANO. *MECANICA QUANTICA MODERNA*. BOOKMAN COMPANHIA ED. ISBN 9788565837095.
- [36] D.J. Griffiths. *Mecânica quântica*. Pearson Prentice Hall, 2011. ISBN 9788576059271.
- [37] P.R. Griffiths and J.A. De Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. Wiley, 2007. ISBN 9780470106297.

- [38] N.L. Allinger. *Química Organica*. Guanabara Dois, 1978. ISBN 9788570300669.
- [39] PW Atkins and J Paula. *Físico-Química, vol. 2*. 2004.
- [40] B.C. Smith. *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*. Elsevier Science, 2003. ISBN 9780080515533.
- [41] S Wold. Kemometri-kemi och tillämpad matematik. *Yearbook of Swedish Natural Science Research Council, Stockholm*, pages 200–206, 1974.
- [42] Paul Gemperline. *Practical guide to chemometrics*. CRC press, 2006.
- [43] Abraham Savitzky and Marcel JE Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*, 36(8):1627–1639, 1964.
- [44] Tomas Isaksson and Tormod Næs. The effect of multiplicative scatter correction (msc) and linearity improvement in nir spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 42(7):1273–1284, 1988.
- [45] RJ Barnes, MS Dhanoa, and Susan J Lister. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied spectroscopy*, 43(5):772–777, 1989.
- [46] Karl Pearson. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2(11):559–572, 1901.
- [47] Harold Hotelling. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of educational psychology*, 24(6):417, 1933.
- [48] Ian Jolliffe. *Principal component analysis*. Wiley Online Library, 2002.
- [49] Kurt Varmuza and Peter Filzmoser. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. CRC press, 2016.
- [50] André Marcelo de Souza, Ronei Jesus Poppi, et al. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte i. *Química Nova*, 2012.
- [51] Thais Fernanda Parreira. *Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada*. PhD thesis, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2003.
- [52] T. P. Rodrigues, V. S. Zanuto, R. A. Cruz, T. Catunda, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne. Discriminating the role of sample length in thermal lensing of solids. *Opt. Lett.*, 39(13):4013–4016, Jul 2014.

- [53] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 75(8), 1994.
- [54] L. C. M. Miranda. On the use of the thermal lens effect as a thermo-optical spectroscopy of solids. *Applied Physics A*, 32(2):87–93, 1983.
- [55] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, L. S. Herculano, M. L. Baesso, P. R. B. Pedreira, J. Shen, Q. Wen, K. H. Michaelian, and C. Fairbridge. Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating. *Opt. Express*, 19(5):4047–4058, Feb 2011.
- [56] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, P. A. Santoro, and M. L. Baesso. Arrhenius behavior of hydrocarbon fuel photochemical reaction rates by thermal lens spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 95(19), 2009.
- [57] Nelson G. C. Astrath, Francine B. G. Astrath, Jun Shen, Jianqin Zhou, Kirk H. Michaelian, Craig Fairbridge, Luis C. Malacarne, Paulo R. B. Pedreira, A. N. Medina, and Mauro L. Baesso. Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics. *Opt. Lett.*, 34(22):3460–3462, Nov 2009.
- [58] L. C. Malacarne, E. L. Savi, M. L. Baesso, E. K. Lenzi, and N. G. C. Astrath. Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(31):5983–5988, 2014. PMID: 25017719.
- [59] Atsushi Yarai and Takuji Nakanishi. Optical fiber gas sensor based on thermal lens spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 75(10), 2004.
- [60] JRD Pereira, AJ Palangana, AM Mansanares, EC Da Silva, AC Bento, and ML Baesso. Inversion in the change of the refractive index and memory effect near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal. *Physical Review E*, 61(5):5410, 2000.
- [61] Y.G. Fuh and R.F. Code. Relaxation of thermal lenses in a liquid crystal film. *Canadian Journal of Physics*, 1985.
- [62] M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, and L. R. Evangelista. Thermal lens spectrometry to study complex fluids. *Brazilian Journal of Physics*, 28:00 – 00, 12 1998.
- [63] Minren Xu and Chieu D. Tran. Thermal lens-circular dichroism detector for high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 62(22):2467–2471, 1990. PMID: 2125403.

- [64] Jun Shen, Roger D. Lowe, and Richard D. Snook. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*, 165(2):385 – 396, 1992.
- [65] JP Gordon, RCC Leite, R_S Moore, SPS Porto, and JR Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36(1):3–8, 1965.
- [66] D.J. Solimini. ? *Appl. Phys.*, 1966.
- [67] Frederick R. Grabiner, Donald R. Siebert, and George W. Flynn. Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: translational cooling in ch3f. *Chemical Physics Letters*, 17(2):189 – 194, 1972.
- [68] Chenming Hu and J. R. Whinnery. New thermooptical measurement method and a comparison with other methods. *Appl. Opt.*, 12(1):72–79, Jan 1973.
- [69] Stephen Bialkowski. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, volume 134. John Wiley & Sons, 1996.
- [70] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Appl. Opt.*, 21(9):1663–1669, May 1982.
- [71] Christine A. Carter and Joel M. Harris. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Appl. Opt.*, 23(3):476–481, Feb 1984.
- [72] ME Long, RL Swofford, and AC Albrecht. Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy. *Science*, 191(4223):183–185, 1976.
- [73] Thierry Berthoud, Nathalie Delorme, and Patrick Mauchien. Beam geometry optimization in dual-beam thermal lensing spectrometry. *Analytical Chemistry*, 57(7):1216–1219, 1985.
- [74] L. S. Herculano, L. C. Malacarne, V. S. Zanuto, G. V. B. Lukasiewicz, O. A. Capeloto, and N. G. C. Astrath. Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(6):1932–1937, 2013. PMID: 23374106.
- [75] A Steimacher, AN Medina, AC Bento, JH Rohling, ML Baesso, VCS Reynoso, SM Lima, MN Petrovich, and DW Hewak. The temperature coefficient of the optical path length as a function of the temperature in different optical glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 348:240–244, 2004.
- [76] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon, 1984.

- [77] Nelson Guilherme Castelli Astrath. *Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [78] AN Medina, AMF Caldeira, AC Bento, ML Baesso, JA Sampaio, T Catunda, and FG Gandra. Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 304(1):299–305, 2002.
- [79] A Steimacher. Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com nd 3+. *Departamento de Física, UEM*, 2008.
- [80] H. Kogelnik and T. Li. Laser beams and resonators. *Appl. Opt.*, 5(10):1550–1567, Oct 1966.
- [81] Jun Shen, Nelson G.C. Astrath, Paulo R.B. Pedreira, Francine B. Guimarães, Rafael Gieleciak, Qing Wen, Kirk H. Michaelian, Craig Fairbridge, Luis C. Malacarne, Jurandir H. Rohling, and Mauro L. Baesso. Correlations among thermophysical properties, ignition quality, volatility, chemical composition, and kinematic viscosity of petroleum distillates. *Fuel*, 163:324 – 333, 2016.
- [82] Daimay Lin-Vien, Norman B Colthup, William G Fateley, and Jeanette G Grasselli. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Elsevier, 1991.
- [83] Andreas L. Tomren and Tanja Barth. Comparison of partial least squares calibration models of viscosity, acid number and asphaltene content in petroleum, based on {GC} and {IR} data. *Fuel*, 120:8 – 21, 2014.
- [84] J.M Andrade, S Garrigues, M de la Guardia, M Gómez-Carracedo, and D Prada. Non-destructive and clean prediction of aviation fuel characteristics through fourier transform-raman spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, 482(1):115 – 128, 2003.
- [85] Jez Willian B. Braga, Araci Araújo dos Santos Junior, and Ingrid S. Martins. Determination of viscosity index in lubricant oils by infrared spectroscopy and {PLSR}. *Fuel*, 120:171 – 178, 2014.
- [86] N J_ Dovichi and JM Harris. Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis. *Analytical Chemistry*, 51(6):728–731, 1979.

Apêndice A

Artigo I

July 1, 2014 / Vol. 39, No. 13 / OPTICS LETTERS 4013

Discriminating the role of sample length in thermal lensing of solids

T. P. Rodrigues,¹ V. S. Zanuto,¹ R. A. Cruz,^{2,3} T. Catunda,² M. L. Baesso,¹ N. G. C. Astrath,^{1,4} and L. C. Malacarne^{1,5}

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

³Currently at Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo—Campus Avaré, Avaré, SP 18708-150, Brazil

⁴e-mail: astrathngc@pq.cnpq.br

⁵e-mail: lmalacarne@pq.cnpq.br

Received March 31, 2014; revised April 29, 2014; accepted May 25, 2014;
posted May 27, 2014 (Doc. ID 209164); published June 30, 2014

Thermal lens (TL) is a key effect in laser engineering and photothermal spectroscopy. The amplitude of the TL signal or its dioptric power is proportional to the optical path difference (OPD) between the center and border of the beam, which is proportional to the heat power (Ph). Due to thermally induced mechanical stress and bulging of end faces of the sample, OPD depends critically on the geometry of the sample. In this investigation, TL measurements were performed as a function of the sample length keeping the same Ph. It is experimentally demonstrated that for materials with positive $\partial n/\partial T$ OPD increases typically 30 to 50% with the decrease of sample length (from long rod to thin-disk geometry). For materials with negative $\partial n/\partial T$, this variation is much larger due to the cancellation of the different contributions to OPD with opposite signs. Furthermore, the experimental investigation presented here validates a recently proposed unified theoretical description of the TL effect. © 2014 Optical Society of America
OCIS codes: (300.6430) Spectroscopy, photothermal; (350.5340) Photothermal effects.
<http://dx.doi.org/10.1364/OL.39.004013>

The description of wavefront distortion induced by laser absorption in optical elements is fundamental in the design and evaluation of solid state lasers, optical windows, and other passive optical components for high power laser systems [1–5]. Thermal lensing is the dominant effect for beam quality and power scaling of solid state lasers. The calculation and experimental determination of the dioptric power of the thermal lens (TL) effect is very important in several applications. Much effort has been made on the study of diode pumped solid state lasers (DPSSL), especially when operating in an end-pumping configuration due to the highly localized heat deposition achieved in this configuration [1]. For instance, compensation of TL effects is a key issue for the performance of interferometric gravitational-wave detectors [2]. Monitoring the dynamic process of optical path difference (OPD) with photothermal methods enables direct quantitative access to many physical properties of a large class of materials. In general, pump-probe photothermal techniques are attractive as highly sensitive, fast, non-contacting, and nondestructive methodologies [6].

In liquids the TL effect is governed by the temperature coefficient of the refractive index, $\partial n/\partial T$. However, for solids the problem is more complex because the OPD is strongly affected by thermal expansion that leads to elongation and bulging of the end faces in addition to the mechanical stress. The relative magnitude of these three different contributions to OPD depends critically on the geometry of the sample and its physical properties. Sometimes, the TL effect is diminished due to the negative sign of these terms, usually $\partial n/\partial T$ [7]. Analytical expressions for OPD calculation, and consequently the effective value of TL focal length, f_{th} , or dioptric power, $\mathcal{D}_{th}$ ($f_{th} = \mathcal{D}_{th}^{-1}$), are available only in the limiting cases of the so called “thin-disk” or “long-rod” using the plane-stress and plane-strain approximations, respectively [4,5]. Consequently, numerical methods (mostly finite

element analysis) are required for an in-depth analysis of many problems. Recently, Malacarne and co-workers [8,9] obtained an analytical expression for OPD calculation for samples with arbitrary thickness. This proposed “unified theoretical model” is an important step toward the understanding of OPD in optical materials, according to an OSA Spotlight comment [10].

The dual-beam mode-mismatched thermal lens (MMTL) spectrometry was developed to improve the sensitivity of TL measurements. It is a very sensitive, accurate, and simple method for the determination of TL induced phase-shifts and thermo-optical properties of laser materials, such as thermal diffusivity and the fluorescence quantum efficiency (η) of laser media, without requiring complicated setups or calibration procedures [11]. This method was used to determine the temperature coefficient of the optical path of several laser and optical materials [12]. It was also applied to determine f_{th} and the thermal load of a diode end-pumped Nd:YAG laser (oscillating at 1.06 and 1.34 μm) [13]. In this study, the MMTL method was used to determine the evolution of the f_{th} with the sample length in order to discriminate the effect of thermal stress. The experiments were performed in four different materials: calcium aluminosilicate (CAS), Q98 from Kigre Inc., and BK7 borosilicate and Zerodur glass from Schott. These materials were selected for their thermo-optical properties (Table 1). CAS is typical oxide glass with positive $\partial n/\partial T$ and positive linear thermal expansion coefficient [14,15]. Q98 is a Nd³⁺ doped phosphate glass with negative $\partial n/\partial T$, which was designed to be an athermal optical material. BK7 is a typical highly transparent borosilicate glass. Zerodur is a glass ceramic with an extremely low coefficient of thermal expansion. It was observed that the TL signals, and consequently f_{th} , are in complete agreement with the theoretical predictions of the recently developed theory [8,9]. Although, the results reach the expected “thin-disk”

Table 1. Physical Properties of the Samples [14,15].
Parameters for Q98, Zerodur, and BK7 are from Vendors.

Parameter	Units	CAS	Q98	Zerodur	BK7
ρ	kgm^{-3}	2890	3099	2530	2510
n		1.63	1.555	1.54	1.517
c	$\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$	810	800	800	858
k	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	1.35	0.82	1.46	1.114
$\partial n / \partial T$	10^{-6}K^{-1}	5.3	-4.5	14.3	2.5
α_T	10^{-6}K^{-1}	7.5	9.9	0.02	7.1
A_e	m^{-1}	62	46	18	0.2
ν		0.23	0.24	0.24	0.208
E	10^9Pa	90	72.1	90.3	81
$q_{\parallel}$	10^{-12}Pa^{-1}	0.09	0.35		0.28
$q_{\perp}$	10^{-12}Pa^{-1}	0.90	1.95		1.86

and “long-rod” values in their respective limits, we found that the thin-disk formula has been used indiscriminately in the literature, sometimes in situations better described by the long-rod case.

The experiments were performed in a mode-mismatched configuration, as shown in Fig. 1, at room temperature. A continuous wave (cw) TEM₀₀ Gaussian excitation laser beam at the wavelength $\lambda_e = 514.5 \text{ nm}$ irradiates a weakly absorbing sample of thickness l_0 , inducing a time-dependent temperature gradient and a correspondent thermoelastic surface displacement. A weak TEM₀₀ Gaussian beam at $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$, almost collinearly arranged with the excitation laser beam, travels through the sample and probes the TL. The radii of the excitation and probe beams in the sample are $w_{0e} = 55 \text{ }\mu\text{m}$ and $w_{1p} = 377 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. The confocal distance of the excitation laser beam is $Z_{CE} = 18.5 \text{ mm}$. The probe beam propagates in the z -direction, and the sample is placed at $z = 0$. The distance between the sample and the probe beam waist of radius w_{0p} is $Z_1 = 13.3 \text{ cm}$, and the distance between the sample and the detector plane is $Z_2 = 276.6 \text{ cm}$. As in most TL analytical approaches, it is assumed that the radial dimensions of the sample are large compared with the excitation beam radius, and the excitation time is short enough to avoid edge effects, i.e., the sample is assumed to be radially infinite.

Figure 2 displays the time-resolved TL transients obtained from the experiments for Zerodur and CAS samples with different thicknesses. For both materials the experiments were designed to compare the TL signal

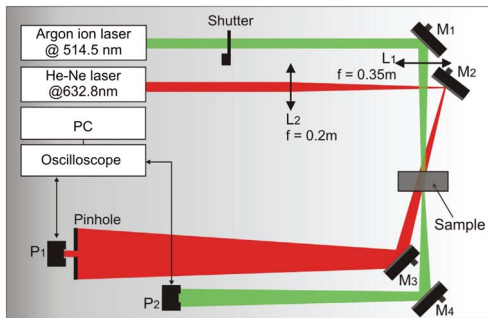


Fig. 1. Schematic diagram of an apparatus for time-resolved TL experiment. L_i , M_i , P_i and f stand for lenses, mirrors, photo-diodes, and focal distances, respectively.

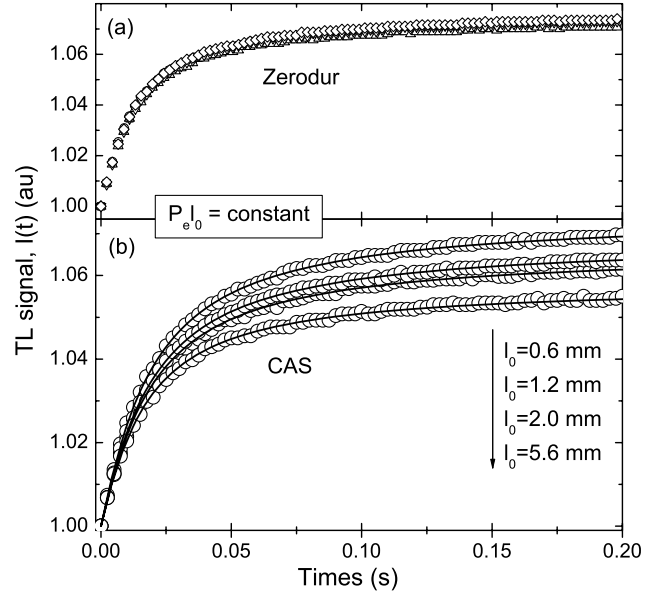


Fig. 2. Experimental TL transients for (a) Zerodur ($l_0 = 0.5, 1.0, 1.9, 3.0, 5.0 \text{ mm}$) and (b) CAS glasses with the product $P_e l_0$ constant. Open symbols: experimental data; solid lines: best curve fitting.

of the different samples keeping the product $P_e l_0$ constant (P_e is the excitation beam power). The signals from five different Zerodur samples cannot be distinguished while for CAS the signal amplitude increases as the sample thickness is decreased. The Zerodur data can be interpreted by the standard TL theory [11], where the transient signal amplitude is proportional to θ_T ,

$$\theta_T = \vartheta l_0 \chi, \quad (1)$$

where $\vartheta = P_e A_e \phi / (k \lambda_p)$. A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength, k is the thermal conductivity, ϕ is the fraction of absorbed energy converted into heat, and χ is thermo-optical coefficient. The characteristic TL signal response time is given by $t_c = w_{0e}^2 / 4D$, where $D = k / (\rho c)$ is the thermal diffusivity, in which ρ is the mass density and c is the specific heat. The parameters θ_T and t_c were obtained by fitting the experimental transient signals of Fig. 2 to the standard model [11]. For Zerodur, from t_c the thermal diffusivity value was obtained as $D = (8.2 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, which is in good agreement with the literature (Table 1). Zerodur has no fluorescence under excitation at 514.5 nm, and it can be assumed that all absorbed energy is transformed into heat, i.e., $\phi = 1$. Therefore, using θ_T from regression in Eq. 1, we obtained for Zerodur, as in a liquid, that $\chi \approx \partial n / \partial T$ since this material was designed to have negligible thermal expansion ($\alpha_T \approx 0$). When the factor $P_e l_0$ is constant, the absorbed power is constant and, by Eq. (1), θ_T and the TL signal are also expected to remain the same. Hence, Fig. 2(b) demonstrates that the CAS signal cannot be explained by the standard simplified model. This is clearly shown by the fact that the amplitude of the TL signal decreases as l_0 increases. The problem here is the assumption that the phase profile is proportional to the temperature profile by $\Phi(r, t) \propto \chi T(r, t)$. In fact, due to the thermoelastic effect

in solid samples, this assumption is only valid in two limiting cases: thin disk and long rod. For thin samples, the so-called plane-stress approximation results in [5]

$$\chi^0 = \frac{\partial n}{\partial T} + (n-1)(1+\nu)\alpha_T + \frac{n^3 E \alpha_T}{4}(q_{\parallel} + q_{\perp}), \quad (2)$$

where ν is the Poisson's ratio, n is the refractive index of the sample, E is the Young's modulus, and $q_{\parallel}$ and $q_{\perp}$ refer to the piezo-optic coefficients for stresses applied parallel and perpendicular to the polarization axis, respectively. The other limit, where the sample thickness is larger than the radius of the region affected by the thermoelastic effect, the so-called "long rod" approach, uses the plane strain approximation [5],

$$\chi^{\infty} = \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{n^3 E \alpha_T}{4(1-\nu)}(q_{\parallel} + 3q_{\perp}). \quad (3)$$

Using the published data for CAS we estimate $\chi^0 = 11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\chi^{\infty} = 7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. In fact, if we use the simplified theory to fit the experimental data, we obtain $\chi^0 = (11.5 \pm 0.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for the sample with $l_0 = 0.6 \text{ mm}$ and $\chi^{\infty} = (8.5 \pm 0.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for $l_0 = 5.6 \text{ mm}$.

In general, samples with arbitrary thickness, can be analyzed using the analytical model recently developed by Malacarne and co-workers [8,9]. In [16] it was shown that the difference introduced in the phase shift by the air-glass heat coupling need only be considered in the case of extremely thin samples. Under normal experimental conditions, the adiabatic second-kind (Neumann) boundary condition at the outer surfaces could be considered. Using the unified model for calculating the laser-induced wavefront distortion in optical materials [8,9], the sample contribution for the phase shift in the case of a moderate optical absorbing material, probed by an axially symmetric unpolarized Gaussian beam, is

$$\Phi(g, t) = \vartheta \int_0^{\infty} l_0 \left(1 - \frac{A_e l_0}{2}\right) \chi(\alpha, l_0) e^{-\frac{1}{8} w_{0e}^2 \alpha^2} \times (1 - e^{-\frac{1}{4} w_{0e}^2 \alpha^2 t / t_c}) \left[J_0(\alpha w_{0e} \sqrt{mg}) - 1 \right] \alpha^{-1} d\alpha \quad (4)$$

with $m = (w_{1p}/w_{0e})^2$, and

$$\begin{aligned} \chi(\alpha, l_0) &= \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{4(n-1)(1+\nu)\alpha_T h(\alpha, l_0)}{l_0 \alpha} \\ &+ \frac{n^3 E \alpha_T}{4(1-\nu)} \left[(q_{\parallel} + 3q_{\perp}) - \frac{4[q_{\parallel}\nu + q_{\perp}(2+\nu)]h(\alpha, l_0)}{l_0 \alpha} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

where $h(\alpha, l_0) = [\cosh(l_0 \alpha) - 1]/[l_0 \alpha + \sinh(l_0 \alpha)]$. $J_n(x)$ is the Bessel function of the first kind. The factor $[1 - (A_e l_0)/2]$ in Eq. 4 accounts for the effect of moderated optical absorption coefficients. When the sample thickness is smaller than the radius of the region affected by the thermoelastic effect, the above expression reduces to the plane-stress approximation given by Eq. (2), which is indiscriminately used in the literature. In the

other limit, for sample thicknesses larger than the radius of the region affected by the thermoelastic effect, Eq. (5) recovers the plane-strain approximation, Eq. (3). We remind the reader that the plane-stress and plane-strain approximations are valid only under the above restrictive conditions.

The thermal characteristic time t_c and the parameter ϑ were obtained from regression using the Fresnel-Kirchhoff diffraction integral

$$I(t) = \frac{|\int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g - i\Phi(g, t)] dg|^2}{|\int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g] dg|^2} \quad (6)$$

with Eqs. (2), (3), or (5) in the phase shift. $V = Z_1/Z_c + Z_c[1 + (Z_1/Z_c)^2]/Z_2$, $Z_c = 4.65 \text{ cm}$ is the confocal distance of the probe beam. Regressions with the models were performed using the "NonlinearModelFit" function in *Wolfram Mathematica 7*. Using the unified model, it was observed that ϑ presented a linear dependence with P_e , as expected.

Figure 3 presents the parameter ϑ obtained from the fitted TL transients with the unified and approximated theories normalized by the excitation beam power. It shows that the unified model gives the same ϑ/P_e value regardless of the thickness of l_0 for both samples CAS and Q98. It should be noticed that the unified model recovers the limiting cases, thin disk and long rod, in their respective approaches with $\vartheta = \theta_T/(\chi l_0)$. For instance, the "long rod" result is close to the expected value for l_0 larger than 5.5 mm and the "thin disk" for l_0 thinner than 0.5 mm. Similar behavior was observed for $l_0 > 9 \text{ mm}$ and $l_0 < 0.5 \text{ mm}$ in the case of Q98. Moreover, as an athermal glass, Q98 presents negative $\partial n/\partial T$ that cancels the

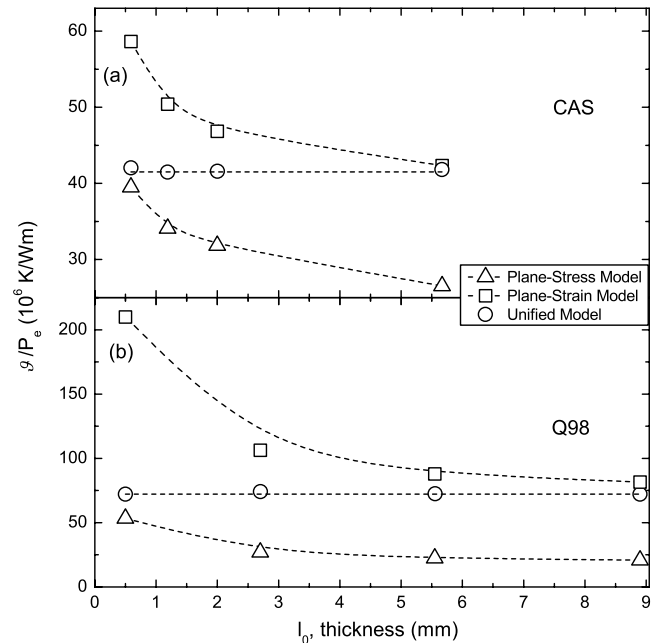


Fig. 3. Parameter ϑ/P_e versus l_0 obtained by the fit of experimental data for (a) CAS and (b) Q98 glasses using the models: (open circle) unified model, (open square) plane-stress approximation, and (open triangle) plane-strain approximation. Dashed lines are guides for the eye. The standard deviations are smaller than 5% for CAS and smaller than 3% for Q98.

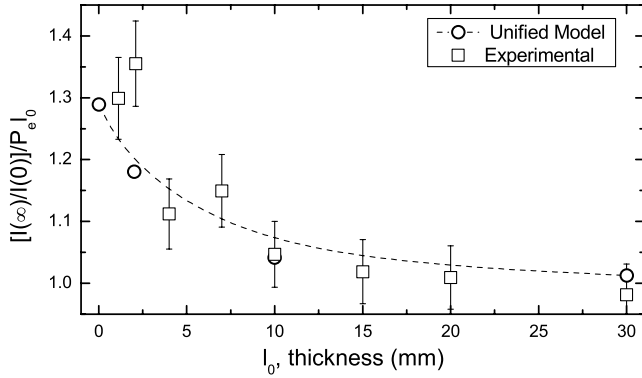


Fig. 4. Normalized TL amplitude, $[I(\infty)/I(0)]/(P_e l_0)$, versus l_0 for BK7. Dashed line is a guide for the eye.

usually positive contributions of the expansion and stress. In this case, the discrepancy between χ^0 and χ^∞ is remarkable ($\chi^0 \simeq 4\chi^\infty$) due to the relative larger contribution of the stress. The averaged thermal diffusivities were found to be $D = (5.0 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for CAS and $D = (3.0 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for Q98. These values are within the expected values for these materials [14,15].

Figure 4 shows the amplitude (steady-state signal) of the TL signals normalized by the product $P_e l_0$ as a function of l_0 for BK7 samples with thicknesses varying from 1.1 to 30 mm. The amplitude of the TL signal is very small ($\theta_T \approx 10^{-3}$) due to the very small absorbance at 514.5 nm ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), and consequently the experimental uncertainty is larger than in Fig. 3. Even though, it can be clearly seen that the signal increases as the thickness decreases, in agreement with $\chi^0 \simeq 1.3\chi^\infty$, as expected from calculated published data (Table 1). In this case, the experimental data is compared with transient curves obtained by the unified model (Eq. 5) and is in very good agreement for all thicknesses.

It is important to mention that the simplified and unified theories assume the excitation beam radius, w_{0e} , to be constant inside the sample along the z-direction. This approximation has been tested by comparing numerically the intensity signal using $w_e(z) = w_{0e}$ and $w_e(z) = w_{0e} \sqrt{1 + [(z - l_0/2)/z_c]^2}$, and it was found that the error between the two is less than 0.5%.

In conclusion, we have performed the first experimental validation, to our knowledge, of the recently proposed model to describe the laser-induced wavefront distortion

in optical elements using the TL technique. We showed that consistent values are obtained, irrespective to the sample thickness, when we apply the unified model to describe the laser induced wavefront distortion (TL effect). The results allow us to obtain more accurate physical properties from TL experiments. In addition, for the laser source designers, the unified solution for the optical path in analytic terms, regardless of the thickness of the element, allows the calculation of the TL effect in optical materials without the use of special numerical codes.

The authors are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, and Fundação Araucária for the financial support of this work.

References

1. W. Koechner and M. Bass, *Solid-State Lasers: A Graduate Text* (Springer, 2003).
2. C. Zhao, J. Degallaix, L. Ju, Y. Fan, D. G. Blair, B. J. J. Slagmolen, M. B. Gray, C. M. Mow Lowry, D. E. McClelland, D. J. Hosken, D. Mudge, A. Brooks, J. Munch, P. J. Veitch, M. A. Barton, and G. Billingsley, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 231101 (2006).
3. W. Winkler, K. Danzmann, A. Rüdiger, and R. Schilling, *Phys. Rev. A* **44**, 7022 (1991).
4. M. Sparks, *J. Appl. Phys.* **42**, 5029 (1971).
5. C. A. Klein, *Opt. Eng.* **29**, 343 (1990).
6. J. Shen, M. L. Baesso, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75**, 3738 (1994).
7. A. A. Andrade, T. Catunda, I. Bodnar, J. Mura, and M. L. Baesso, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 877 (2003).
8. L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, and M. L. Baesso, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 1772 (2012).
9. L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, and L. S. Herculano, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 3355 (2012).
10. <http://www.opticsinfobase.org/spotlight>.
11. S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids* **273**, 215 (2000).
12. C. Jacinto, A. A. Andrade, T. Catunda, S. M. Lima, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 034104 (2005).
13. C. Jacinto, T. Catunda, D. Jaques, L. E. Bausá, and J. García-Solé, *Opt. Express* **16**, 6317 (2008).
14. A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A. C. Bento, M. L. Baesso, and A. N. Medina, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3613 (2006).
15. L.-G. Hwa, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 269 (1998).
16. L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, G. V. B. Lukasiewicz, E. K. Lenzi, M. L. Baesso, and S. E. Bialkowski, *Appl. Spectrosc.* **65**, 99 (2011).

Apêndice B

Artigo II

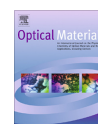
Optical Materials 48 (2015) 71–74



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat



Direct measurement of photo-induced nanoscale surface displacement in solids using atomic force microscopy



S.T. Souza^a, E.J.S. Fonseca^{a,*}, C. Jacinto^b, N.G.C. Astrath^c, T.P. Rodrigues^c, L.C. Malacarne^{c,*}

^a Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil

^b Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos (GFFC), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 57072-900, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 May 2015
Received in revised form 14 June 2015
Accepted 17 July 2015
Available online 24 July 2015

Keywords:
Light–matter interaction
Photothermal expansion
Thermal mirror
Atomic force microscopy

ABSTRACT

The interaction between light and solid matter causes localized heating and surface displacement in the nanometer scale. The deformed surface can be analyzed by probing the time-dependent intensity of a laser reflected off of the surface using the thermal mirror (TM) method. This method provides quantitative measurements of thermal, optical and mechanical properties of a variety of materials. Here, we propose an alternative method to measure laser-induced surface deformation using atomic force microscopy (AFM). AFM is employed to determine the time evolution of the surface deformation and a theoretical model is proposed to determine physical properties of semi-transparent materials. The results are found to be in excellent agreement compared to those obtained using TM.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Light–matter interaction is the fundamental principle behind many advanced characterization tools. These tools are widely employed for direct quantitative measurements of thermal, optical and mechanical properties of a variety of materials [1]. The methods employ coherent or incoherent light sources to heat up a material. From changes in the thermal state of the absorbing sample or its adjacent fluid, several effects can be monitored individually by measuring infrared emission, temperature change, acoustic waves, refractive index change, and surface displacement [2–12]. A laser-induced surface displacement, for instance, can be analyzed by probing the time-dependent intensity of a laser reflected off of the surface using the thermal mirror (TM) technique. TM has been used to investigate transparent and opaque materials, and is sensitive to deformation on the order of a few nanometers [11–13]. In addition, the pump–probe remote characteristics of this technique allow temperature scanning during measurements [14].

The TM effect is induced when a focused excitation laser beam shines on a solid material, and the absorbed energy is converted into heat, resulting in a time-dependent surface expansion/contraction. The local surface deformation depends on the optical

and thermo-mechanical properties of the sample and can be probed by measuring the intensity variation of the center of a second laser beam reflected off of its surface. This produces a transient signal that can be used to retrieve information on the thermo-physical properties of the sample. The theoretical model describing the TM effect comprises the solutions of the heat conduction and thermoelastic equations and phase shift induced by this deformation on the propagation of the probe laser beam. In fact, TM can be regarded as an indirect method for measuring laser-induced surface displacement.

Direct assessment of nanoscale surface irregularities and topography can be obtained using atomic force microscopy (AFM) [15]. AFM has been used to investigate laser-induced thermal expansion of a scanning tunneling microscope tip by monitoring the time-resolved deflection of a cantilever [16], and to study volume changes in conjugated polymer films [17]. There are also several AFM-based techniques developed for localized measurements such as nanoindentation [18] of different samples, from biomaterials [19,20] to solid surfaces and thin films [21]. Here, we propose an alternative method to measure laser-induced surface deformation using AFM.

Atomic force microscopy is employed to determine the time evolution of laser-induced surface deformation of solids and a theoretical model is proposed to determine physical properties of semi-transparent materials. The results are found to be in excellent agreement compared to those obtained using TM.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: eduardo@fis.ufal.br (E.J.S. Fonseca), lcmala@dfi.uem.br (L.C. Malacarne).

2. Theory

The laser induced deformation is described by the following thermoelastic equation [22]:

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 \mathbf{u}(r, z, t) + \nabla[\nabla \cdot \mathbf{u}(r, z, t)] = \frac{2(1 + \nu)(1 - 2\nu)\rho}{E} \frac{\partial^2 \mathbf{u}(r, z, t)}{\partial t^2} + 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t), \quad (1)$$

with free stress boundary conditions at the surfaces; $\mathbf{u}$ is the displacement vector, α_T is the linear thermal expansion coefficient, ν is the Poisson's ratio, and E is the Young's modulus. The temperature change $T(r, z, t)$ within the sample is given by the solution of the heat conduction equation

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - D \nabla^2 T(r, z, t) = Q_0 e^{-A_e z} e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}. \quad (2)$$

$D = k/c\rho$ is the thermal diffusivity of the sample, k , c and ρ are the thermal conductivity, specific heat, and mass density, respectively. The initial temperature change is assumed to be uniform or $T(r, z, 0) = 0$. $Q_0 = PA_e \phi / c \rho \pi \omega_{0e}^2$, where $P = P_0(1 - R)$, in which P_0 is the laser power, A_e is the optical absorption coefficient at the excitation beam wavelength, R is the surface reflectivity, ω_{0e} is the excitation beam radius, and ϕ is the amount of absorbed energy converted into heat (thermal load).

Analytical solutions of these two coupled equations are difficult to be obtained using realistic boundary conditions. Under the experimental conditions, where the radius of the area affected by the thermoelastic perturbation is smaller than the sample radius, the assumption of radial infinite sample, $T(\infty, z, t) = 0$, can be applied. Once the local temperature change during the experiments reaches only few tenths of degrees Celsius, and the induced deformation is only a few nanometers, the assumptions that the temperature change is not affected by expansion and that there is no heat conduction from the sample to the surrounding air [$\partial T(r, z, t)/\partial z|_{\text{surface}} = 0$] are fulfilled.

The solution of the thermoelastic equation, Eq. (1), neglecting the first term on the right side, which is known as the inertia term, is referred to as the quasistatic approximation or Duhamel's assumption. For most materials, the elastic response is faster than the characteristic thermal time, and the quasistatic approximation can be applied. The problem is treated in cylindrical coordinates due to the axially symmetric radial nature of the Gaussian pump laser beam. Introducing the scalar displacement potential and the Love function [22], the displacement z -component at the sample surface for an arbitrary temperature profile is [12]:

$$u_z(r, z = 0, t) = \int_0^\infty \frac{2(1 + \nu)\alpha_T \vartheta(\alpha, t) J_0(\alpha r)}{1 + 2L^2 \alpha^2 - \cosh(2L\alpha)} d\alpha, \quad (3)$$

with

$$\vartheta(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \left\{ \begin{array}{l} [2L\alpha + \sinh(2L\alpha)] \\ -2[L\alpha \cosh(L\alpha) + \sinh(L\alpha)] \cos(L\lambda) \\ -[2L \sinh(L\alpha)] \lambda \sin(L\lambda) \end{array} \right\} d\lambda, \quad (4)$$

in which $T(\alpha, \lambda, t)$ is the temperature in the Hankel-Fourier cosine space, L is the sample thickness, and $J_n(x)$ represents the Bessel function of the first kind.

Applying the temperature in the Hankel-Fourier cosine space and performing the integral over, λ the z -component of the displacement at the sample surface is given, in a good approximation to moderate optical absorbing material, by [12]:

$$u_z(r, z = 0, t) = -\frac{\theta \lambda_p}{\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{8}\alpha^2 \omega_{0e}^2} \times \frac{1 - e^{-D\alpha^2 t}}{\alpha^2} \left(\frac{\cosh(L_{eff}\alpha) - 1}{L_{eff}\alpha + \sinh(L_{eff}\alpha)} \right) J_0(\alpha r) d\alpha, \quad (5)$$

where $L_{eff} = (1 - e^{-A_e L})/A_e$, $\theta = (1 - R)P_0 A_e \alpha_T (1 + \nu) \phi / k \lambda_p$ and λ_p is the probe beam wavelength. The analytical solution presented in Eq. (5) was validated by all numerical solutions using Finite Elemental Analysis.

In the TM technique, the deformation at the sample surface produces a phase shift on the reflected part of probe beam as $\Phi_{TM}(r, t) = (4\pi/\lambda_p)[u_z(r, 0, t) - u_z(0, 0, t)]$. The relative far-field intensity at the detector plane, $I(t)$, of the center of the probe beam spot is given by [11,12]:

$$I(t) = \frac{|\int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g - i\Phi_{TM}(g, t)] dg|^2}{|\int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g] dg|^2}, \quad (6)$$

where

$g = (r/\omega_{1p})^2$, $m = (\omega_{1p}/\omega_{0e})^2$, $V = Z_1/Z_c + (Z_c/Z_2)[(Z_1/Z_c)^2 + 1]$, ω_{1p} is the probe beam radius on the sample surface, Z_c is the confocal distance of the probe beam, Z_1 and Z_2 are the distances from the probe beam waist to the sample and from the sample to the detector plane, respectively.

3. Experimental

3.1. Atomic force microscopy

A schematic diagram of the experimental apparatus for AFM measurements is presented in Fig. 1(a). The excitation source was a continuous wave (cw) diode-pumped solid-state (DPSS) laser at $\lambda = 532$ nm. A mechanical shutter controlled the exposure of the excitation beam power on the sample. The excitation beam was focused on the sample surface using an objective with focal distance of 17.5 mm. The diameter of the excitation beam on the sample surface was 10 μm and the samples were excited with 20 mW for 300 ms. The surface displacement measurements were carried out using an AFM (Nanonics, Multiview 4000TM) in tapped-mode working in phase feedback, using a glass tuning fork probe, from Nanonics, with a tip diameter of 10 nm and resonance frequency of 37.5 kHz. In this mode the probe oscillated close to its resonance frequency and contacted briefly with the sample once in every oscillation. We used a tuning fork detection system instead of the conventional laser-PSD detection scheme. The cantilever oscillation amplitude was kept constant by the feedback loop and fixed at the center of the excitation laser beam. In order to make sure that the measured displacement is not caused, e.g., by thermally induced bending of the cantilever, we have used glass tips which do not absorb light at 532 nm [23]. In addition, we used a cantilever 300 μm long and the laser spot was 10 μm , so that the laser illuminated only the tip and not on the entire cantilever. The tip was held between the microscope lens and the sample without obstructing the excitation beam. The tip was exposed and illuminated by the lens of the microscope, allowing us to view the exact region where surface displacement information was being collected. Once the tip was placed at the region of interest, the lateral scanners were turned off.

During the experiments, the excitation laser beam is absorbed by the sample resulting in a time-dependent deformation of the surface. This local displacement implies in an oscillation amplitude variation of the tip because the distance between tip and sample surface is reduced. The dependency between oscillation amplitude and oscillation frequency on the distance between tip and surface

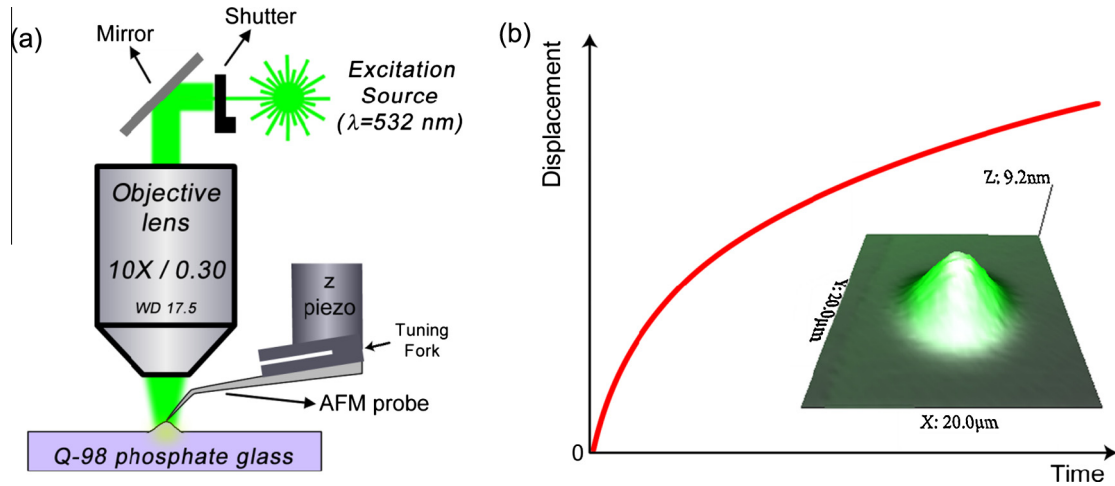


Fig. 1. (a) Schematic diagram of AFM measurements, and (b) the time-dependence of AFM measurements of the surface displacement. Inset: 3-D AFM measurement of the surface displacement.

makes the electronic feedback loop system to promptly react in order to keep a constant working distance between tip and sample. The information of the surface displacement at the contact point between AFM tip and sample is monitored with time, as illustrated in Fig. 1(b). Inset of Fig. 1(b) shows a three-dimensional AFM measurement of entire laser profile over the sample. The maximum amplitude was approximately of 9 nm, showing the region of interest for the measurements.

3.2. Thermal mirror

A time-resolved TM experimental apparatus has been used to investigate the samples. Fig. 2 illustrates the experimental apparatus used for the TM experiment. A cw TEM₀₀ solid state laser (Verdi G2) operating at 532 nm was used as the excitation source. The excitation beam was focused on the sample using a 30 cm focal length lens. A 10 mW cw TEM₀₀ He–Ne laser at 632.8 nm (JDS Uniphase, Model 1108P), almost collinear to the excitation beam ($\gamma < 1.5^\circ$), focused by a lens ($f = 20$ cm), was used to probe the surface displacement. The intensity variation of the probe beam center after reflection was detected by a pinhole-laser line filter-photodetector (Thorlabs DET10A/M) assembly at the far-field. A digital oscilloscope (Tektronix, Model TDS 2022B) recorded the data. The following experimental and geometric

parameters for the excitation and probe beams were measured: $\omega_{0e} = 54.5 \mu\text{m}$, $\omega_{1p} = 364 \mu\text{m}$, $Z_C = 1.8$ cm, $Z_1 = 11.7$ cm, $Z_2 = 3.2$ m, $m = 46.6$ and $V = 6.89$. The excitation and probe beam radii were measured at different positions z with a beam profile camera (Ophir, Beamstar-FX-50), and used to calculate the confocal distance $Z_C = \pi\omega_{0p}^2/\lambda_p$, m and V . The TM intensity measured at the photodetector is connected with the theory by Eq. (6). The data regression analysis gives the parameters θ and D . More details could be obtained from Refs. [11,12].

4. Results and discussion

AFM and TM measurements were performed in Nd³⁺ doped Q-98 phosphate commercial glasses (Kigre Inc.). The Nd₂O₃ concentrations used were: 1, 3, 6, and 9 wt.%. Several TM transients were recorded for each sample with different excitation powers. Inset of Fig. 3 shows the TM transients and the corresponding theoretical fits for 6 wt.% Nd:Q-98 sample. From the data regression analysis, we can get two parameters, the thermal diffusivity, $D = (2.7 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, and the parameter $\theta = PA_e \alpha_T (1 + \nu) \phi / k \lambda_p$. Fig. 3 displays the values of θ/P as a function of the Nd³⁺ concentration. In the TM experiments, we can use the parameters obtained from the fit to study physical

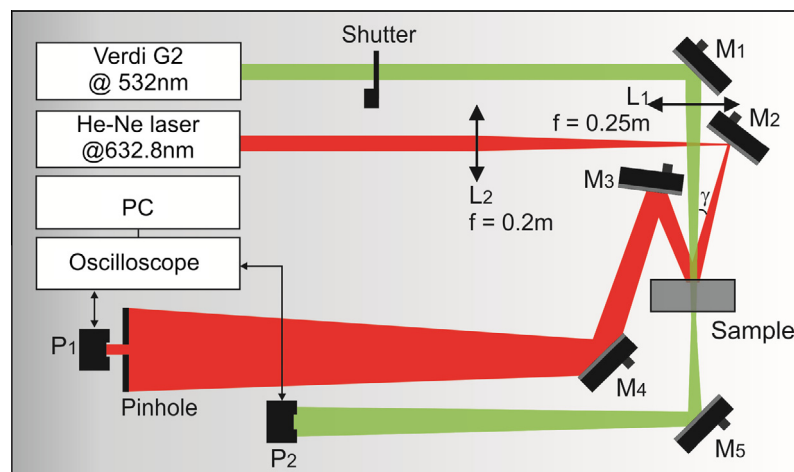


Fig. 2. Schematic diagram of an apparatus for time-resolved TM experiment. L_i and M_i stand for lenses and mirrors, respectively. P stand for photodetector.

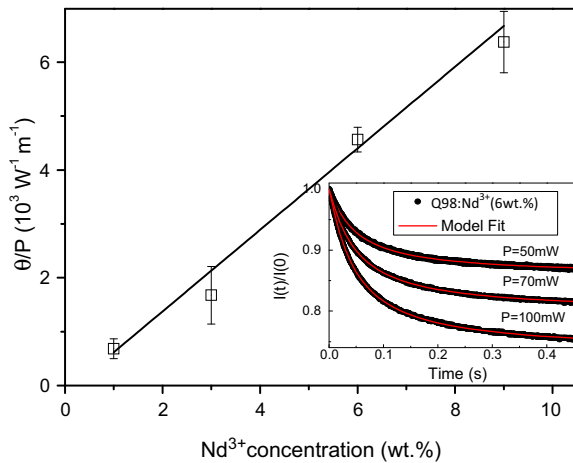


Fig. 3. θ/P as a function of Nd^{3+} concentration. Inset: TM transients for 6 wt.%Nd:Q98 sample.

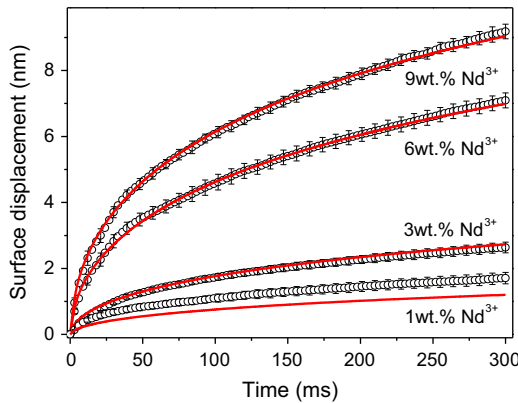


Fig. 4. Displacement obtained from AFM measurements (open symbols) and calculated using TM results (continuous red lines) for Nd^{3+} doped Q-98 phosphate glasses. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

properties of the material. As for example, from the parameter, $\phi = 1 - \eta(\lambda_{\text{ex}}/\langle\lambda_{\text{em}}\rangle)$ with η being the fluorescence quantum efficiency, λ_{ex} and $\langle\lambda_{\text{em}}\rangle$ being the excitation and mean emission wavelengths, respectively, we can investigate the fluorescence quantum efficiency as a function of the Nd concentration. However, to keep the focus of this work, we detain the discussion on the laser induced displacement.

From the parameters θ/P and D obtained from TM data and the analytical expression for $u_z(r, t)$ given by Eq. (5), we can calculate the corresponding induced displacement and compared directly with the results from AFM measurements. Several AFM measurements were carried out and averaged. Fig. 4 displays the averaged AFM surface deformation together with the calculated displacement using Eq. (5) as a function of time. The open symbols represent the average of twelve AFM measurements for each sample and the error bars represent the standard deviation of the AFM measurements. The continuum curves represent the surface displacement calculated using TM results for each sample. All AFM and TM measurements were performed at the same experimental conditions. The results show an excellent agreement between AFM measurements and the calculated using TM theory. The difference observed between measured and calculated

displacements for the lowest Nd^{3+} concentration could be associated with the low absorption coefficient of this sample, which reduces directly the surface bulging. In this case, as the laser in the AFM setup does not allows to apply high power, the induced surface displacement in this lower absorbing sample is really small. Note the induced surface deformation is around 1 nm. At this scale is not too simple to get a precise result. However, taking the uncertainty in both techniques into account, the result is still within agreement. The samples used have thickness of, $L = 1.96, 1.51, 1.29, 1.05 \text{ mm}$ for 1, 3, 6 and 9 wt.% of Nd_2O_3 , respectively.

Finally, we would like to call you attention that 3D AFM measurement (inset Fig.1) took about 7 min to be completed. It means that the measure was carried out under saturation condition. Which means that the laser has illuminated the tip for a long period of time, and it was not observed any considerable fluctuation.

5. Conclusion

In conclusion, we presented a direct way to measure photo-induced nanometer-scale surface displacement in solids using an AFM tip. The AFM results were compared and presented excellent agreement with theoretical and experimental analysis using the time-resolved TM method. TM technique is a powerful tool for characterization of homogeneous linear elastic materials in general, and the results of this work show an alternative and concurrent method for measuring surface displacement using AFM. This method could be applied on to scattering surfaces or biological material, in which TM method is not appropriated.

Acknowledgements

The authors are thankful to CAPES, CNPq, FAPESP (through PRONEX projects), and Fundação Araucária for financial support.

References

- [1] D. Almond, P. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, first ed., Chapman & Hall, London; New York, 1996.
- [2] N.G.C. Astrath, L.C. Malacarne, G.V.B. Lukasiewicz, H.S. Bernabe, J.H. Rohling, M.L. Baesso, J. Shen, S.E. Bialkowski, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012).
- [3] H. Vargas, L.C.M. Miranda, *Phys. Rep.* 161 (1988) 43–101.
- [4] A. Salnick, A. Mandelis, C. Jean, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2671–2673.
- [5] J.C. Cheng, S.Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 7007–7013.
- [6] C.L. Wong, G.C.K. Chen, B.K. Ng, S. Agarwal, N. Fanani, Z.P. Lin, S. Vasudevan, P. Chen, *Opt. Eng.* 50 (2011).
- [7] L. Gao, A. Garcia-Urbe, Y. Liu, C.Y. Li, L.H.V. Wang, *J. Cell Sci.* 127 (2014) 288–294.
- [8] S. Jun, R.D. Lowe, R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165 (1992) 385–396.
- [9] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3732–3737.
- [10] T.P. Rodrigues, V.S. Zanuto, R.A. Cruz, T. Catunda, M.L. Baesso, N.G.C. Astrath, L.C. Malacarne, *Opt. Lett.* 39 (2014) 4013–4016.
- [11] L.C. Malacarne, F. Sato, P.R.B. Pedreira, A.C. Bento, R.S. Mendes, M.L. Baesso, N.G.C. Astrath, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008).
- [12] N.G.C. Astrath, L.C. Malacarne, V.S. Zanuto, M.P. Belancon, R.S. Mendes, M.L. Baesso, C. Jacinto, *J. Opt. Soc. Am. B* 28 (2011) 1735–1739.
- [13] N.G.C. Astrath, L.C. Malacarne, M.L. Baesso, G.V.B. Lukasiewicz, S.E. Bialkowski, *Nat. Commun.* 5 (2014).
- [14] R.R. Pezarin, H.S. Bernabé, F. Sato, L.C. Malacarne, N.G.C. Astrath, J.H. Rohling, A.N. Medina, R.D.D. Reis, F.C.G. Gandra, *Mater. Res. Express* 1 (2014) 026502.
- [15] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933.
- [16] R. Huber, M. Koch, J. Feldmann, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2521–2523.
- [17] E. Smela, N. Gadegaard, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9395–9405.
- [18] N.A. Burnham, R.J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2906–2913.
- [19] M. Radmacher, *IEEE Eng. Med. Biol.* 16 (1997) 47–57.
- [20] S.T. Souza, L.C. Agra, C.E.A. Santos, E. Barreto, J.M. Hickmann, E.J.S. Fonseca, *Eur. Biophys. J. Biophys.* 43 (2014) 573–579.
- [21] B. Bhushan, X.D. Li, *Int. Mater. Rev.* 48 (2003) 125–164.
- [22] W. Nowacki, *Thermoelasticity*, second ed., Pergamon Press, Oxford; New York, 1986.
- [23] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz, *Appl. Opt.* 46 (2007) 8118–8133.