



**DETECÇÃO FOTOACÚSTICA DO RADICAL
 O_3 EM AMOSTRAS PULVERIZADAS**

1981

7214

Carlos Kusch

Adriano

C. F. O. P.

DETECÇÃO FOTOACÚSTICA DO RADICAL
 O_3^- EM AMOSTRAS PULVERIZADAS.

JOSÉ CARLOS ALVES PINHEIRO

Tese de mestrado apresentada
ao IFUSP (1981).



SBI-IFUSP



305M810T1214

ÍNDICE

Agradecimentos.....	1
Introdução.....	2
CAPÍTULO I - O efeito fotoacústico	
I.1 - Descrição de efeito.....	4
I.2 - Um modelo teórico para o efeito.....	5
I.3 - Origem do sinal acústico.....	7
CAPÍTULO II - As amostras e caracterização do radical ozônio (O_3^-)	
II.1 - As amostras estudadas.....	9
II.2 - Particularidades físicas do O_3^-	9
CAPÍTULO III - O espectrógrafo fotoacústico e o experimento	
III.1 - O espectrógrafo utilizado.....	14
III.2 - Procedimento experimental.....	18
III.3 - Processo de normalização.....	19
III.4 - Resultados experimentais.....	24
III.5 - Discussões e conclusões.....	30
Referências.....	31

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o auxílio de pessoas a mim ligadas, às quais eu gostaria de mostrar o meu respeito a minha estima e consideração apresentando os meus agradecimentos

ao Prof. Dr. Helion Vargas, do Instituto de Física da Unicamp, pelo seu trabalho de orientação na montagem do espectrógrafo utilizado, de assistência à análise dos resultados conseguidos com este e na estruturação desta monografia;

ao Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Junior, do IFUSP, pelos preciosos ensinamentos de metodologia científica, na orientação de melhor aproveitamento do equipamento utilizado e na melhora da dissertação final deste trabalho;

aos colegas Wilson José Ohl e Leônidas de Ávila Ribeiro que sempre estiveram presentes auxiliando-me na realização do experimento e

às colegas Cecília Helena e Maria Lígia que colaboraram na datilografia e nos desenhos deste trabalho.

A todos meu muito obrigado.

I N T R O D U Ç Ã O

As técnicas experimentais ópticas convencionais podem ser enquadradas em duas categorias: espectroscopia de transmissão e espectroscopia de reflexão. Na primeira categoria nós estudamos os fonons ópticos que são transmitidos através do material, e na segunda a luz que é espalhada ou refletida pelo mesmo. Quase todas as técnicas ópticas convencionais são variações dessas duas categorias.

Existe um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas, materiais amorfos e aqueles em forma de pó, cujos espectros de absorção dificilmente podem ser obtidos por técnicas convencionais. Para a investigação óptica de tais materiais, várias técnicas tem sido desenvolvidas, sendo a mais comum delas a técnica de refletância difusa ou espalhamento "Raman". Todas são muito úteis, mas cada uma delas é aplicável somente a uma certa categoria de materiais e, além do mais, limitadas a pequenos comprimentos de onda. Os resultados obtidos pelas mesmas são muitas vezes difíceis de serem interpretados.

Nos últimos anos vem se desenvolvendo aceleradamente a espectroscopia fotoacústica (EFA). Desde as primeiras aplicações do efeito fotoacústico em sólidos em 1973, duas linhas de estudo se desenvolveram com o mesmo: investigação de materiais opacos e das propriedades térmicas dos sólidos e líquidos.

O objetivo deste trabalho é demonstrar a viabilidade da obtenção do espectro de absorção óptica de amostras em forma de pó de materiais inorgânicos altamente coloridos e que absorvem na faixa do visível, utilizando um espectrógrafo simples e fácil de ser construído. Para isso foi montado um pequeno sistema de detecção fotoacústica no laboratório de estado sólido do IFUSP. Com ele obtivemos os espectros de absorção dos sais: clorato de prata (AgClO_3), clorato de sódio (NaClO_3), clorato de potássio (KClO_3), clorato de bário ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e bromato de potássio (KBrO_3), após estes receberem uma dose de aproximadamente 10 Mrad de radiação γ . Este materiais irradiados mostram-se altamente coloridos, e como suas superfícies são altamente espalhadora de luz dificultam sobremaneira a obtenção do espectro das amostras em pó por meios convencionais.

Estudos realizados em monocristais dos referidos sa

is demonstraram que a radiação cria, entre outros, o radical ozônio (O_3^-), que é responsável por uma intensa banda de absorção em torno de 4500\AA . Utilizando uma lâmpada comum de projetor de "slides" que irradia com razoável intensidade entre 3500\AA e 8000\AA , um monocromador e uma célula fotoacústica, foi-nos possível detectar esta banda em todas as amostras estudadas.

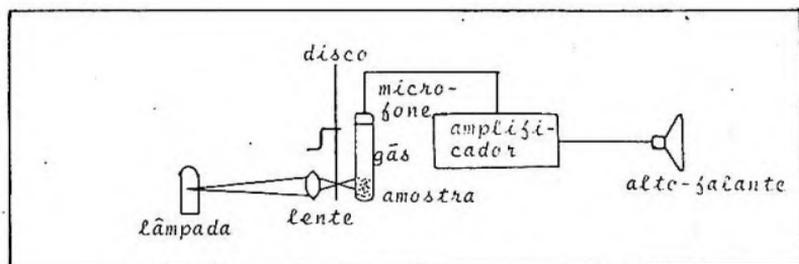
A presente monografia esta dividida em três capítulos além desta introdução. No capítulo I apresentamos o efeito fotoacústico bem como um modelo teórico desenvolvido por Allan Rosencwaig e Allen Gersho para explicá-lo. No capítulo II detalhamos as amostras e algumas características físicas existentes na literatura científica a respeito do O_3^- . O capítulo III contém uma descrição do espectrógrafo fotoacústico, do trabalho realizado no laboratório e a apresentação dos resultados obtidos com EFA .

C A P Í T U L O I

O EFEITO FOTOACÚSTICO

I.1 - Descrição do efeito (1)

Efeito fotoacústico é o nome dado à produção de um sinal acústico por um sistema que consta de um recipiente fechado, que contém gás e amostra de algum material (na qual se incide luz intermitente), e um sistema de detecção acústica. Podemos entendê-lo levando em conta o esboço de um espectrógrafo fotoacústico mostrado na fig. I.1. O disco ali mostrado apresenta furos fora do seu centro e é posto a girar entre a luz e a amostra (com seus furos interceptando a direção determinada por ambos).



Esboço de um espectrógrafo fotoacústico.

Figura 1.1

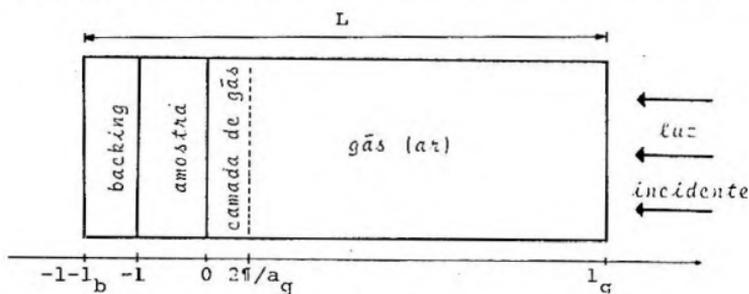
Quando radiação intermitente incide sobre a amostra, esta absorve energia na frequência de intermitência da luz e, se o material não luminesce ou degrada fotoquimicamente, transforma-a em calor. Esta transformação de energia na amostra ocorre rapidamente, pois a energia é absorvida por excitação eletrônica e degrada através de processos de cascata para níveis inferiores em tempos característicos da ordem de 10^{-9} s (21). A absorção periódica de calor produz uma variação de mesmo período na pressão do gás, que pode ser detectada como um sinal acústico quando devidamente monitorada. Para amostras gasosas a variação de pressão ocorre na mesma, ao passo que em amostras sólidas ocorre no gás em suas vizinhanças.

I.2 - Um modelo teórico para o efeito

A teoria do efeito fotoacústico, embora envolva princípios e leis há muito conhecidos, ainda não é um assunto bem esclarecido devido à dificuldade de se estabelecer precisamente o mecanismo de troca de calor entre a amostra e o gás na célula que os contém (24).

A teoria que ora apresentamos é uma síntese do modelo teórico desenvolvido por Allan Rosencwaig e Allen Gersho, mais conhecida como teoria RG. Daremos ênfase às aproximações e hipóteses existentes no modelo e apresentaremos os resultados finais sem nos prender em passagens algébricas intermediárias.

Consideremos uma célula cilíndrica, como na figura 1.2, que é constituída de um recipiente fechado contendo um gás, uma amostra de algum material a ser analisado, um material sobre o qual está assentada a amostra (que denominaremos de "backing", seguindo o jargão usual da teoria) e um microfone que não está mostrado na figura. Este sistema é essencialmente unidimensional



Seção longitudinal de uma célula fotoacústica unidimensional.

FIGURA 1.2

(assumiremos que a luz incide uniformemente sobre toda a superfície da amostra) e chamaremos de x o eixo longitudinal do cilindro.

Seja a amostra um disco de diâmetro D , igual ao da célula, e comprimento l , montada de tal forma que a sua superfície frontal esteja exposta ao gás contido na célula e a traseira apoiada sobre o backing, que é um material de baixa condutividade térmica e espessura l_b . O comprimento da coluna de gás será denotado por l_g e o da célula por L .

Definamos para o material i :

K_i cal/(cm.s.C) - condutividade térmica

ρ_i [g/cm ³]	-	densidade
C_i [cal/(g.C)]	-	calor específico
$\alpha_i = K_i / (\rho_i \cdot C_i)$ [cm ² /s]	-	difusividade térmica,
$a_i = \sqrt{w / (2\alpha_i)}$ [cm ⁻¹]	-	coeficiente de difusão térmica,
β_i [cm ⁻¹]	-	coeficiente de absorção óptica,
$\nu_i = 1/a_i$ [cm]	-	comprimento de difusão térmica,

onde o subscripto i pode ser substituído pelos subscriptos g, b ou s quando se tratar respectivamente do gás, do backing e da amostra. A grandeza w que aparece na definição de a_i , é a frequência angular de intermitência da luz incidente sobre a amostra.

Suponhamos satisfeitas as seguintes condições:

i) Que o comprimento L da célula seja pequeno quando comparado com o do sinal acústico, assim a pressão detectada pelo microfone poderá ser considerada como a pressão média da célula em cada instante.

ii) Que a luz de comprimento de onda λ e intensidade $I = (1/2)I_0(1 + \cos(\omega t))$ (2) incidente sobre a amostra, seja totalmente transformada em calor.

iii) Que o gás e o backing não absorvam luz.

iv) Que para todas as frequências w de interesse prático, o coeficiente de difusão térmica do gás e do backing sejam pequenos quando comparados aos seus respectivos comprimentos, isto é $\nu_b \ll 1$ e $\nu_g \ll 1$.

Com estas considerações e resolvendo a equação de difusão térmica $\partial^2 \phi / \partial x^2 = (1/\alpha_i)(\partial \phi / \partial t) + F(x, t)$, devidamente escrita para as várias regiões da célula, podemos encontrar nestas a variação da temperatura em função da posição e do tempo. Notemos que a densidade de calor na amostra, devido à luz absorvida pela mesma será $(1/2)\beta I_0 \exp(\beta x)(1 + \cos(\omega t))$ e será 0 para o gás e para o backing. Assim podemos escrever:

$$[1] \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - \Lambda \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)], \quad (-1 < x \leq 0),$$

$$[2] \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (-1 - l_b \leq x < -1),$$

$$[3] \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (0 \leq x < l_g),$$

onde $A = (\beta I_0) / (2K_s)$ e $j = \sqrt{-1}$.

A variação periódica da temperatura na célula é a que nos interessa, pois estamos lidando com um fenômeno ondulatório, e será dada pela parte real das soluções periódicas das equações [1], [2] e [3] que são respectivamente:

$$[4] \quad \phi_s = \{U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)\} \exp(j\omega t) \quad (-1 \leq x \leq 0),$$

$$[5] \quad \phi_b = W \exp\{\sigma_b(x+1) + j\omega t\} \quad (-1 - l_b \leq x \leq -1) \quad e$$

$$[6] \quad \phi_g = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (0 \leq x \leq l_g),$$

sendo $E = A / (\beta^2 - \sigma_s^2)$ e $\sigma_i = (1 + j)a_i$.

Impondo a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas fronteiras $x=0$ e $x=-1$, e que a temperatura das paredes da célula ($x=l_g$ e $x=-1-l_b$) seja a ambiente, poderemos encontrar os valores das constantes U , V , W e θ que aparecem nas equações acima.

I.3 - Origem do sinal acústico

Considerando a equação [6] (denotando por θ_1 a parte real de θ e por θ_2 a parte imaginária do mesmo) e levando em conta a definição de σ_g , encontraremos que a variação periódica real da temperatura no gás será

$$T(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)].$$

Esta equação permite-nos ver claramente que a uma distância de $(2\pi)/a_g$ da amostra, a variação periódica da temperatura no gás é totalmente amortecida. Para o ar à temperatura e pressão ambientes com $\omega = 600 \text{ rads}^{-1}$, a espessura desta camada é de aproximadamente 2mm (25). Isto quer dizer que apenas uma fina camada de gás, adjacente à amostra, sente os efeitos da variação periódica da temperatura na amostra. A expansão e compressão desta camada atua sobre o resto do gás como se fosse um pistão acústico, gerando uma onda sonora.

Supondo que o resto do gás responda adiabaticamente à ação deste pistão, a variação da pressão no mesmo em função do tempo será dada por

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \pi/4)]$$

onde $Q = (P_0 \theta \gamma) / (\sqrt{2} l_g a_g T_0)$, sendo γ a razão entre os calores específicos do gás (C_p/C_v), e P_0 e T_0 a pressão e a temperatura ambi-

ente respectivamente. Vemos que Q especifica o envelope complexo da variação sinusoidal da pressão, e pode ser calculado dando valores teóricos da magnitude e da fase do sinal acústico produzido na célula por efeito fotoacústico.

A expressão para Q , devido a sua dependência com θ , é em geral muito complicada, e comparações com situações experimentais só podem ser feitas em certos casos particulares (substâncias com determinadas constantes térmicas e ópticas) onde esta expressão se simplifica consideravelmente (23).

Finalmente devemos observar que a célula deve ter pequenas dimensões neste modelo, para que se possa desprezar o fluxo convectivo de calor em seu interior no regime estacionário.

C A P Í T U L O I I

AS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO DO RADICAL O_3^-

II.1 - As amostras estudadas

Em nosso trabalho manipulamos com amostras que foram obtidas no comércio na forma cristalina, e como já dissemos, dos seguintes sais inorgânicos:

clorato de prata ($AgClO_3$),
clorato de bário ($Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$),
clorato de potássio ($KClO_3$),
clorato de sódio ($NaClO_3$) e
bromato de potássio ($KBrO_3$), as quais foram

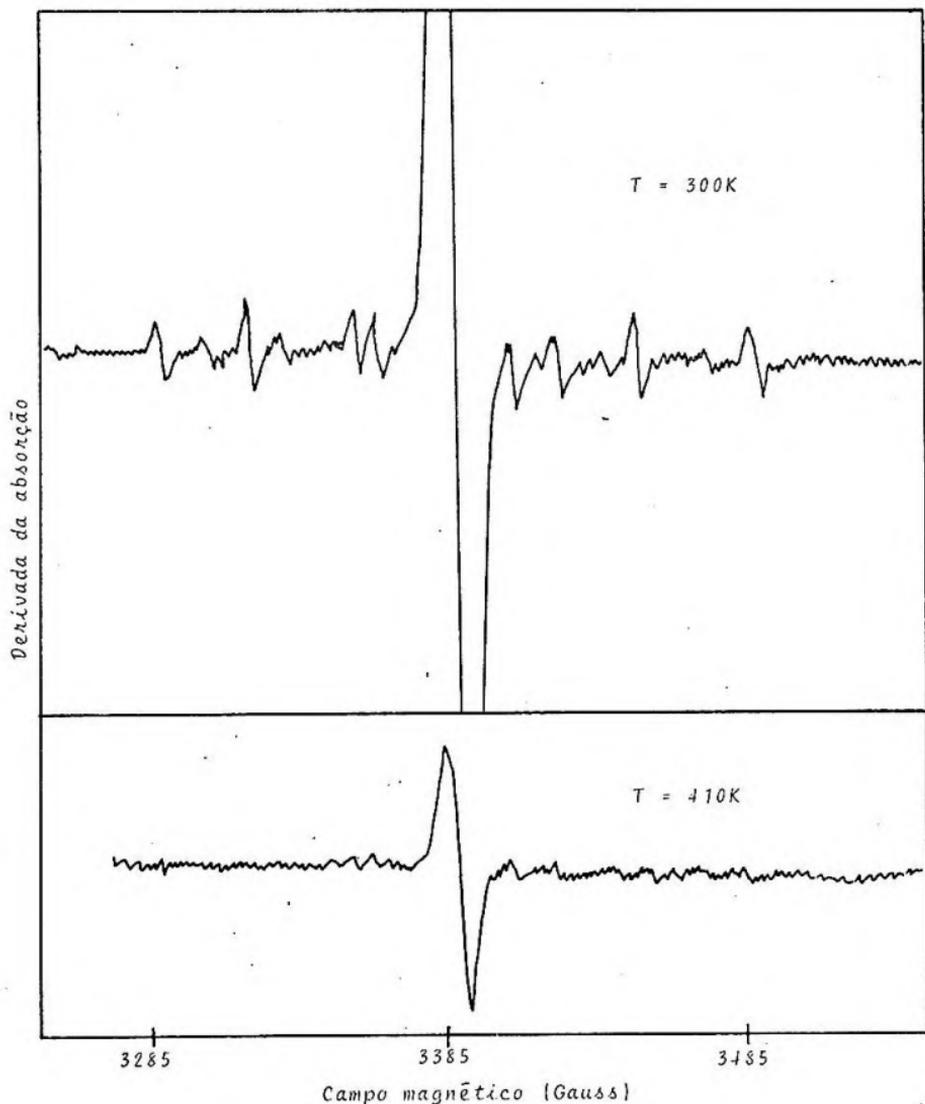
irradiadas, à temperatura ambiente, com uma fonte de ^{60}Co existente no C.E.N.A. (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) localizado em Piracicaba - S.P., que emite raios γ com aproximadamente 1,2 MeV e com capacidade de aproximadamente 2Mrad/hora. A dose utilizada foi cerca de 10 Mrad para todas as amostras. Após a irradiação o clorato de prata apresentou-se marron escuro e as demais amostras amareladas.

II.2 - Particularidades físicas do ozônio

As características das espécie paramagnéticas formadas por irradiação X ou γ em sulfatos, nitratos, cloratos e bromatos de sais inorgânicos, têm sido objeto de muitos estudos nos últimos anos. Embora no início a identificação destes defeitos não fosse muito certa, hoje é possível identificá-los utilizando-se várias técnicas experimentais, das quais podemos citar a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (4-8), o efeito Raman ressonante (9-12) e espectroscopias convencionais (EC) de reflexão e transmissão (13-17).

Das figuras 2.1, 2.2 e 2.3, podemos notar algumas propriedades físicas do O_3^- :

a) A figura 2.1 (13) mostra dois espectros de RPE (obtidos utilizando a banda X do espectro de microondas) do $AgClO_3$ irradiado, um à temperatura de 300K e outro à 410K. Podemos notar nesses espectros a existência de um intenso pico devido à presença do O_3^- , o que demonstra a grande estabilidade do radical.

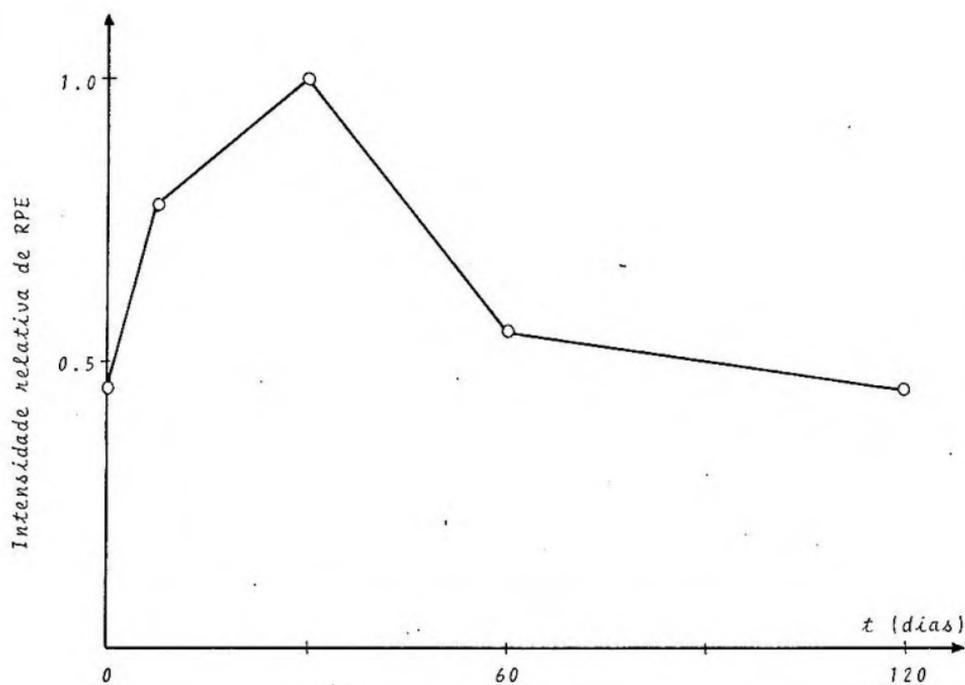


Espectros de RPE do radical O_3^- , presente no $AgClO_3$ irradiado.

FIGURA 2.1

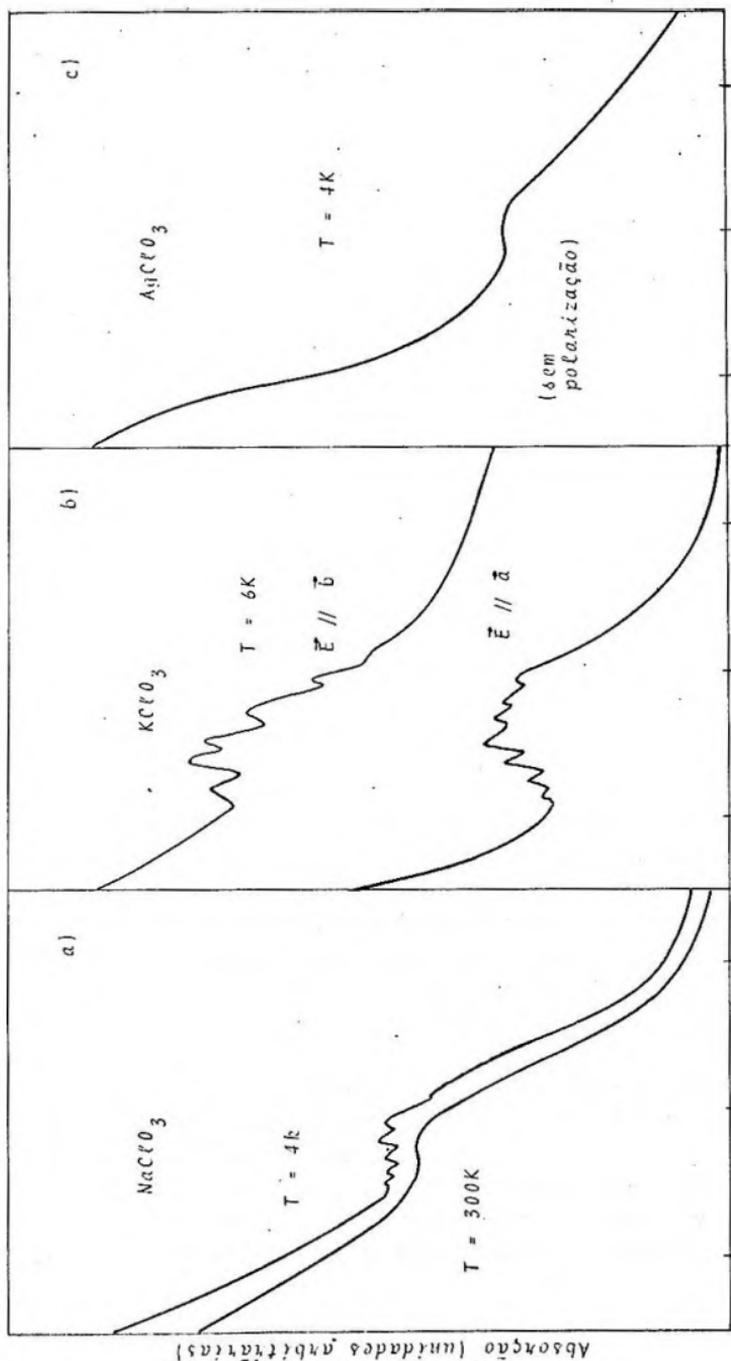
b) A figura 2.2 (19) mostra a intensidade relativa da linha de RPE em função do número de dias decorridos após a irradiação da amostra, sendo esta mantida à temperatura ambiente. Pode-se ver que a concentração de radicais O_3^- cresce nos primeiros dias e passa por um máximo 30 dias após a irradiação. Neste trabalho procuramos obter os espectros de absorção das amostras ao redor deste período, para manipularmos com a maior concentração do radical.

c) O espectro de absorção óptico do O_3^- na região do visível é facilmente encontrado na literatura científica. Na figura 2.3 mostramos uma coleção de espectros obtidos de alguns monocristais irradiados. Todos eles mostram claramente uma banda de absorção centrada entre 4500\AA e 5000\AA , que apresenta estrutura vibracional fina quando observada a baixas temperaturas e também uma dependência com a polarização da luz em relação aos eixos cristalinos.



Idéia da variação da concentração do radical O_3^- em função do tempo decorrido após a irradiação de uma a mostra de $AgClO_3$.

FIGURA 2.2



Espectros de absorção óptica, obtidos por espectroscopias convencionais, de monocristais dos sais: a) clorato de sódio (23); b) clorato de potássio (23) e c) clorato de prata (6).

FIGURA 2.3

C A P Í T U L O I I I

O ESPECTRÓGRAFO FOTOACÚSTICO E O EXPERIMENTO

III.1 - O espectrógrafo utilizado

Os espectros fotoacústicos de nossas amostras foram obtidos com o espectrógrafo que está esquematizado na figura 3.1. Este consta de uma lâmpada comercial de projetor de "slides", um sistema colimador, um monocromador, um sistema intermissor de luz, uma célula fotoacústica (mostrada na figura 3.2), um sistema de análise do sinal acústico ("lock-in") e um registrador XY. Podemos, do que se segue, entender facilmente o seu funcionamento: luz proveniente da lâmpada é colimada e intermitida até o monocromador antes de atingir a célula fotoacústica (que contém a amostra); onde é gerado um sinal acústico que é analisado no lock-in e registrado, em função do comprimento de onda, no registrador XY.

A seguir apresentamos alguns detalhes dos principais sistemas componentes do espectrógrafo:

fonte de luz - lâmpada de projetor com filamento disposto em forma quadrada de aproximadamente 1cm de lado e potência nominal de 500W, alimentada com tensão estabilizada e refrigerada por circulação forçada de ar,

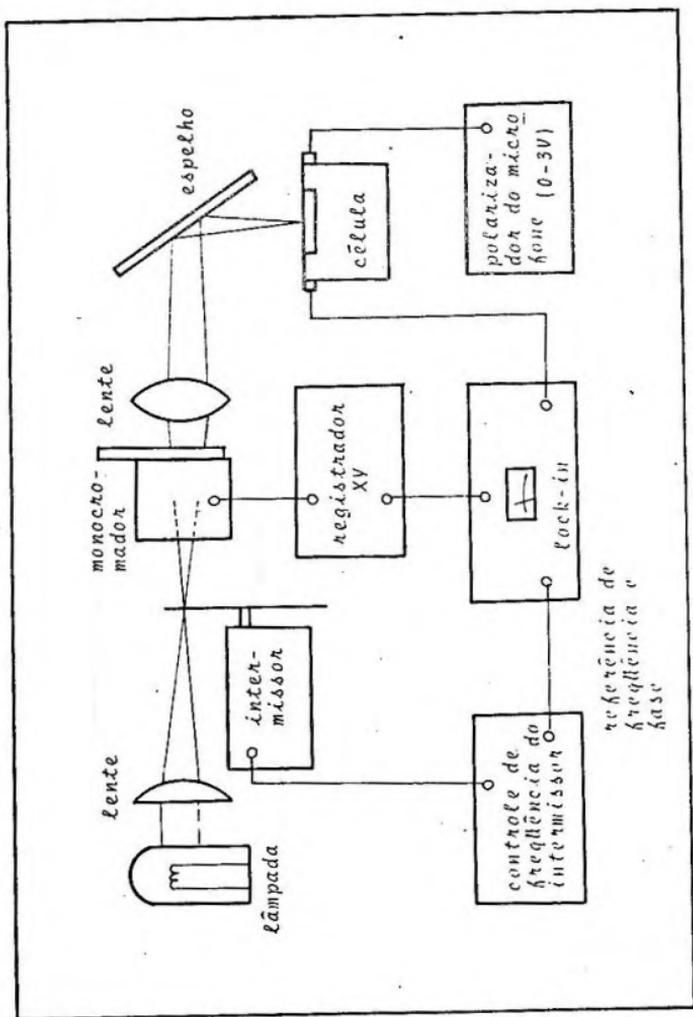
intermissor - de fabricação própria, ligado à rede estabilizada. Deste tiramos um sinal, sincronizado com os pulsos de luz, usado como referência no lock-in,

lock-in - modelo 124 da PAR, com pré-amplificador diferencial PAR, modelo 116 usado no "modo normal",

microfone - microfone, de condensador, KNOWLES modelo BT-1759; com tensão de polarização igual a 1,3V, impedância de 3,5 K Ω e sensibilidade de 60dB. A curva de resposta do mesmo em função da frequência, a qual foi fornecida pelo fabricante aparece na figura 3.3,

polarizador do microfone - também de fabricação própria, constituído de uma bateria de 3V e filtros RC para evitar indução de ruídos no microfone,

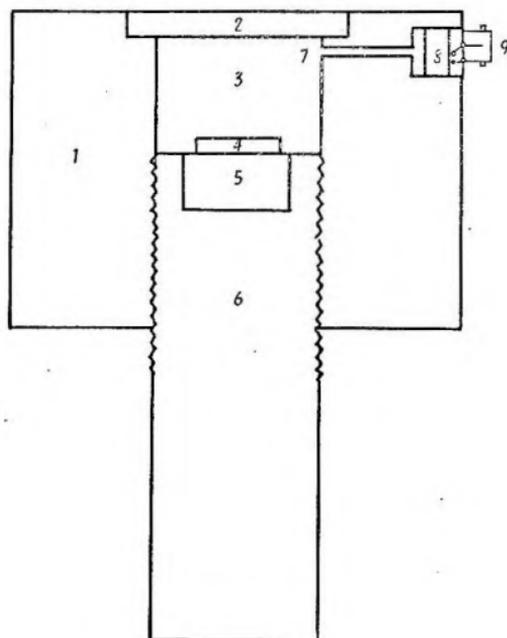
monocromador - de origem francesa, marca "Jobin Yvon" modelo H-10. Em nosso experimento fizemo-lo varrer o espectro visível entre os comprimentos de onda $\lambda=3500\text{\AA}$ e $\lambda=6500\text{\AA}$,



Espectrográfico Fotoacústico

FIGURA 3.1

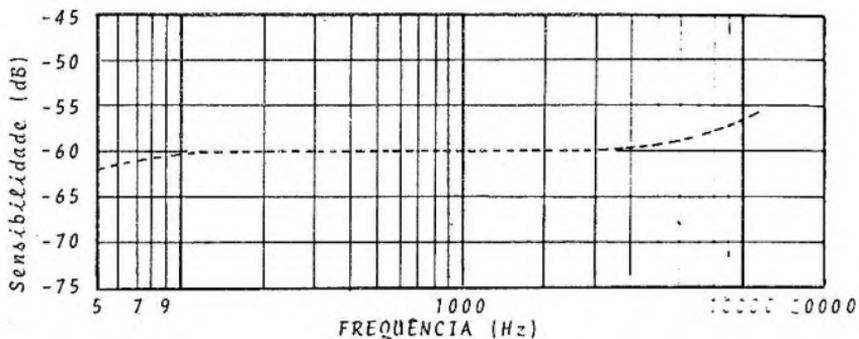
CELULA FOTOACÚSTICA



- 1 - Envolvêto de alumínio
- 2 - Janela de vidro
- 3 - Câmara de gás
- 4 - Amostra
- 5 - Backing
- 6 - Porta-amostra
- 7 - Diafragma de microfôno
- 8 - Microfôno
- 9 - Conexões elétricas

FIGURA 3.2





Alimentação DC - 1,3V

Impedância de saída 2000 a 6000 Ohms
 (3500 Ohms nominal)

Dados sobre o microfone utilizado.

Figura 3.3

registrador - marca "Hewlett Packard" modelo 7044 A;

sistema colimador - montado de forma conveniente para o experimento, constituído de diversas lentes localizadas em vários pontos do caminho traçado pela luz antes de atingir a célula;

porta-amostra - constituído de lucite;

backing - como backing utilizamos o próprio porta amostras, visto que o lucite é um material de baixa condutividade térmica.

III.2 - Procedimento experimental

Assentamos nosso espectrógrafo sobre uma base fixa, em um ambiente onde era possível o isolamento acústico do mesmo, para evitar que o microfone captasse qualquer sinal acústico estranho ao fenômeno fotoacústico e realizamos todos os experimentos à temperatura ambiente, usando ar como gás na célula (21).

Para a realização do experimento, primeiramente procurávamos obter o melhor desempenho do espectrógrafo. Inicialmente com uma amostra de carvão negro em pó na célula (esta substância é responsável por um intenso sinal fotoacústico), sobre a qual incidíamos luz de comprimento de onda $\lambda=6000\text{\AA}$ (pois a lâmpada utilizada emitia com maior intensidade ao redor deste valor de λ), procurávamos maximizar o sinal fotoacústico gerado manipulando a posição da lâmpada, do sistema colimador e da célula. Após isso variávamos a frequência de intermissão da luz, buscando o valor mais baixo e estável que o intermissor permitisse obter (isto porque o sinal fotoacústico cresce com a diminuição desta (20)). A frequência de (70 ± 1) Hz foi a usada na obtenção dos nossos espectros. Em seguida, obtínhamos o espectro de absorção do carvão negro entre os comprimentos de onda $\lambda=3500\text{\AA}$ e $\lambda=6500\text{\AA}$. As características de funcionamento do sistema, observadas durante a obtenção deste espectro, seriam mantidas na obtenção dos espectros das nossas amostras para possibilitar uma normalização precisa de um em relação ao outro (como será explicado na seção seguinte).

Na obtenção dos espectros das amostras, estas foram trituradas e os grãos selecionados usando-se uma malha de precisão com aberturas de diâmetro igual a 50 μm . Tomávamos a maior quantidade de material que o porta-amostra pudesse conter (alguns mi

ligramas), desde que o sinal fotoacústico é proporcional à massa da amostra (21).

Na amostra de clorato de bário introduzimos uma pequena fração de carvão negro, com a finalidade de forçar-mos este a absorver uma fração maior da energia incidente e gerar um sinal substancialmente maior que o ruído de fundo da aparelhagem. Não determinamos a quantidade de carvão negro usada neste procedimento, já que o mesmo não altera qualitativamente o espectro de absorção do material (21).

Assim, utilizando o espectrógrafo mostrado na figura 3.1 e procedendo como descrito nesta seção, obtivemos espectros das nossas amostras. Na figura 3.4 apresentamos o do carvão negro, na 3.5 o do $KClO_3$ e na 3.6 o do $KBrO_3$, sem sofrerem o processo de normalização.

III.3 - Processo de normalização

A lâmpada utilizada não emitia com a mesma intensidade em todos os comprimentos de onda. Desta forma os espectros obtidos no registrador XY precisaram sofrer uma normalização.

Considerando o carvão negro um absorvedor perfeito no intervalo de frequências ópticas utilizadas, isto é seu espectro de absorção fotoacústico (figura 3.4) como sendo o espectro de emissão da lâmpada utilizada, tomamos a razão entre o sinal correspondente à luz absorvida pela amostra e o sinal correspondente à luz absorvida pelo carvão negro (ambos no mesmo comprimento de onda λ),

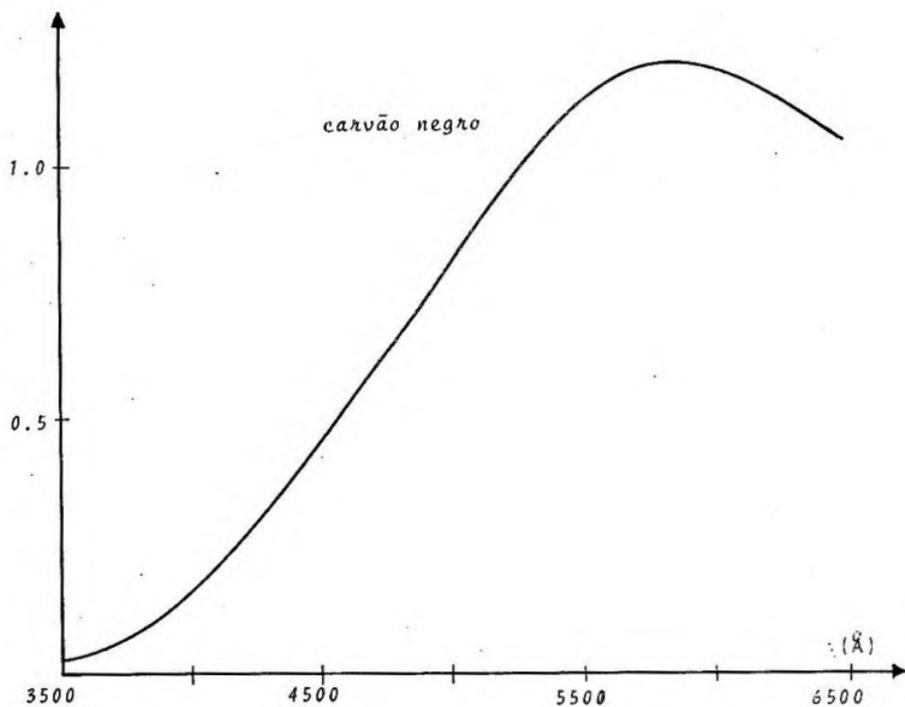
$$f = \frac{\text{sinal fotoacústico da amostra}}{\text{sinal fotoacústico do carvão negro}}$$

para vários comprimentos de onda e colocamos, arbitrariamente, o maior valor encontrado para f igual a 1. A seguir normalizamos todos os outros valores de f em relação a este e construímos o gráfico $f=f(\lambda)$.

Na tabela I são mostradas as medidas de absorção do carvão negro, do $KClO_3$ e do $KBrO_3$, bem como os valores normalizados de f para alguns comprimentos de onda.

A curva obtida após o processo de normalização é equivalente ao espectro de absorção óptica do material, obtido com a utilização de uma fonte de luz que emite com a mesma intensidade em todos os comprimentos de onda.

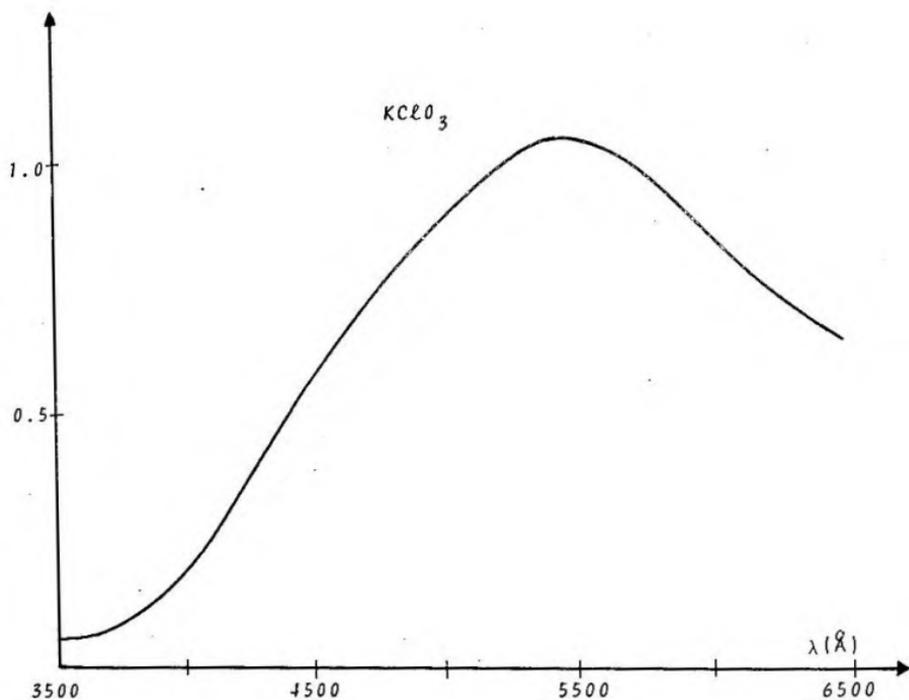
Intensidade do sinal fotoacústico
(unidades arbitrárias)



Espectro de absorção fotoacústica do carvão negro.

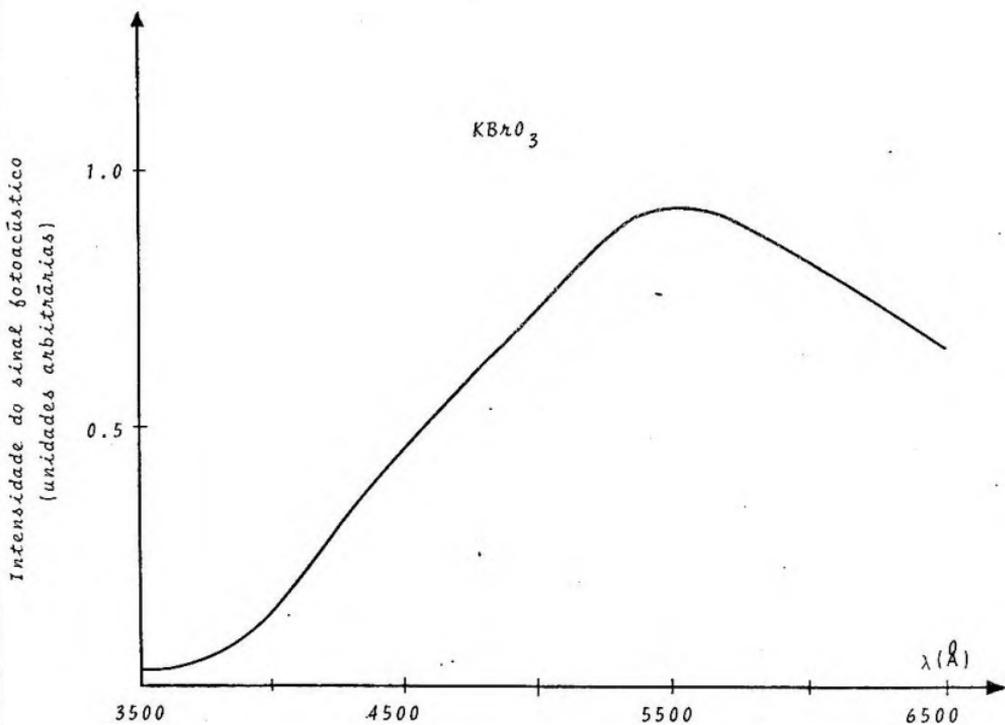
FIGURA 3.4

Intensidade do sinal fotoacústico
(unidades arbitrárias)



Espectro de absorção fotoacústica do clorato de potássio, não normalizado.

FIGURA 3.5



Espectro de absorção fotoacústico, não normalizado, do bromato de potássio.

FIGURA 3.6

TABELA I

λ (Å)	Intensidade do sinal fotoacústico (unidades arbitrárias)				
	carvão	KBrO_3	KClO_3	KBrO_3	KClO_3
3500	5.0	4.0	5.0	1.00	1.00
	7.0	5.0	7.0	0.93	0.91
	11.0	7.0	10.0	0.80	0.35
	17.0	10.5	14.5	0.73	0.79
4000	24.5	15.0	19.0	0.75	0.73
	33.0	22.0	25.5	0.82	0.72
	46.5	32.0	37.0	0.84	0.73
	50.5	34.0	41.5	0.84	0.77
	59.5	40.0	50.5	0.31	0.79
4500	63.5	44.5	57.5	0.30	0.73
	80.0	51.5	65.5	0.73	0.77
	90.0	57.0	70.5	0.78	0.72
	100.0	61.5	76.0	0.75	0.71
	110.0	67.0	80.5	0.74	0.63
5000	120.0	71.0	85.0	0.72	0.66
	134.0	76.5	90.5	0.71	0.63
	148.5	83.5	97.5	0.69	0.61
	159.0	88.0	101.0	0.63	0.58
	168.0	90.0	101.0	0.67	0.56
5500	173.5	90.0	100.5	0.63	0.54
	177.0	90.5	99.0	0.62	0.53
	180.0	83.5	96.5	0.60	0.50
	180.0	87.0	93.0	0.60	0.43
	173.0	83.0	86.0	0.53	0.45
6000	176.5	81.0	81.5	0.56	0.43
	172.5	77.5	78.0	0.55	0.42
	169.0	74.5	72.5	0.54	0.41
	165.0	71.0	69.0	0.53	0.39
	160.5	68.0	65.5	0.53	0.33
6500	155.5	64.5	63.5	0.51	0.33

III.4 - Resultados experimentais

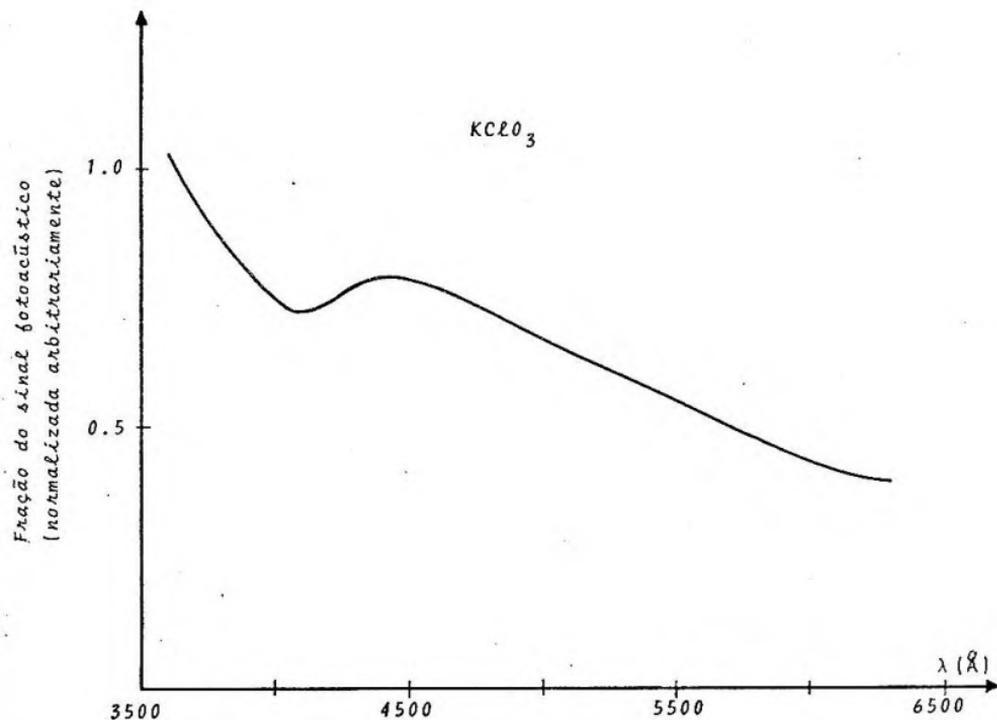
Os espectros de absorção óptica normalizados, por nós obtidos, estão apresentados na seqüência de figuras compreendidas entre as figuras 3.7 e 3.11. Destas podemos notar a existência de uma intensa banda de absorção, que varia de composto para composto, localizada entre $\lambda=4000\text{\AA}$ e $\lambda=5000\text{\AA}$. Na tabela II apresentamos os valores dos comprimentos de onda situados na parte mais central das bandas (λ_m) por nós obtidos utilizando a espectroscopia fotoacústica (EFA) em amostras em forma de pó, e os valores para os mesmos λ_m obtidos por espectroscopias convencionais (EC), porém com amostras em forma de cristal único.

TABELA II
Centro das bandas do O_3^- determinados usando-se EFA e EC.

amostra	λ_m (\AA)		Referências
	EFA	EC	
$KClO_3$	4400	4600	(9)
		4500	(17)
$NaClO_3$	4300	4200	(13), (16)
$AgClO_3$	4800	5200	(6)
$KBrO_3$	4300	4200	(14)
$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	4200	4350	(22)

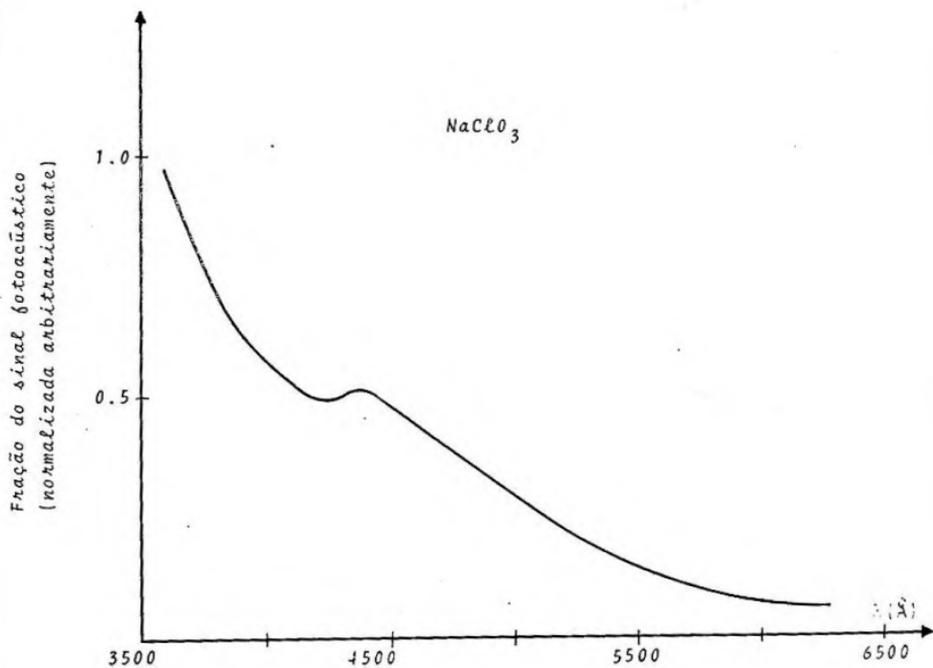
Das características do nosso sistema óptico* e tendo em mente o espectro de emissão da lâmpada (figura 3.4), podemos inferir que a nossa banda de absorção está alargada de aproximadamente 200\AA . Como não objetivamos dados precisos sobre o O_3^- e sim a viabilidade da aplicação da EFA em amostras pulverizadas, não nos preocupamos com uma análise minuciosa dos erros envolvidos em nosso experimento

*Não dispondo de dados fornecidos pelo fabricante sobre o monocromador utilizado, nós estudamos seu desempenho incidindo neste luz de um "laser" de comprimento de onda $\lambda_1=6323\text{\AA}$. Verificamos, colocando um anteparo branco em sua saída e fazendo seu mecanismo de seleção de comprimento de onda de saída varrer o espectro visível, que essa radiação podia ser detectada no anteparo entre $\lambda=6220\text{\AA}$ e $\lambda=6420\text{\AA}$ e com grande intensidade nas vizinhanças de $\lambda=\lambda_1$.



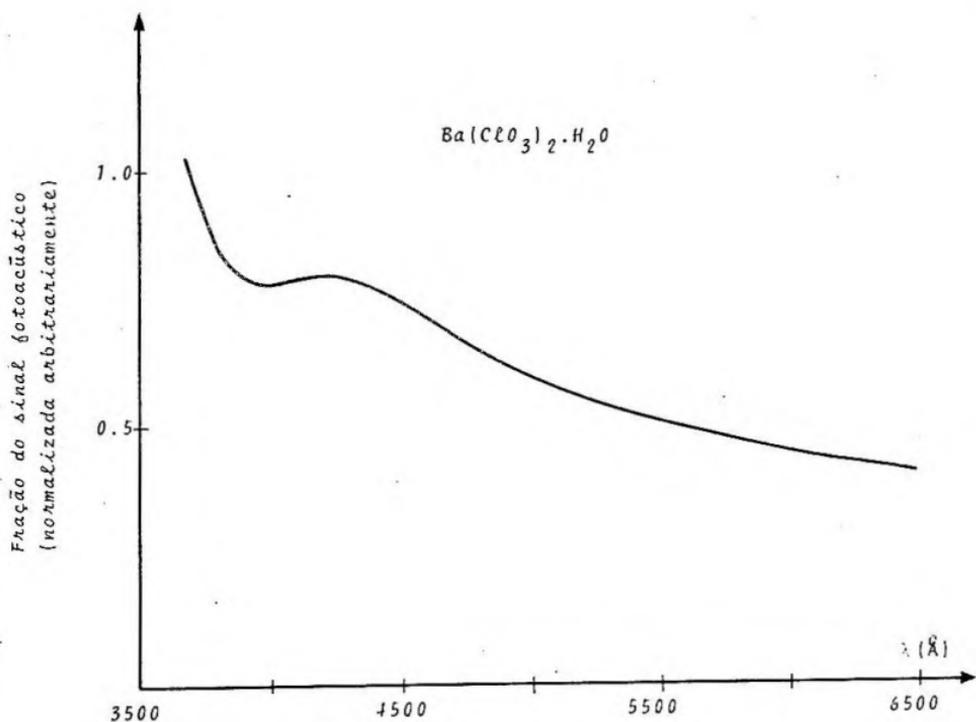
Espectro de absorção óptica do clorato de potássio,
obtido utilizando-se a EFA.

FIGURA 3.7



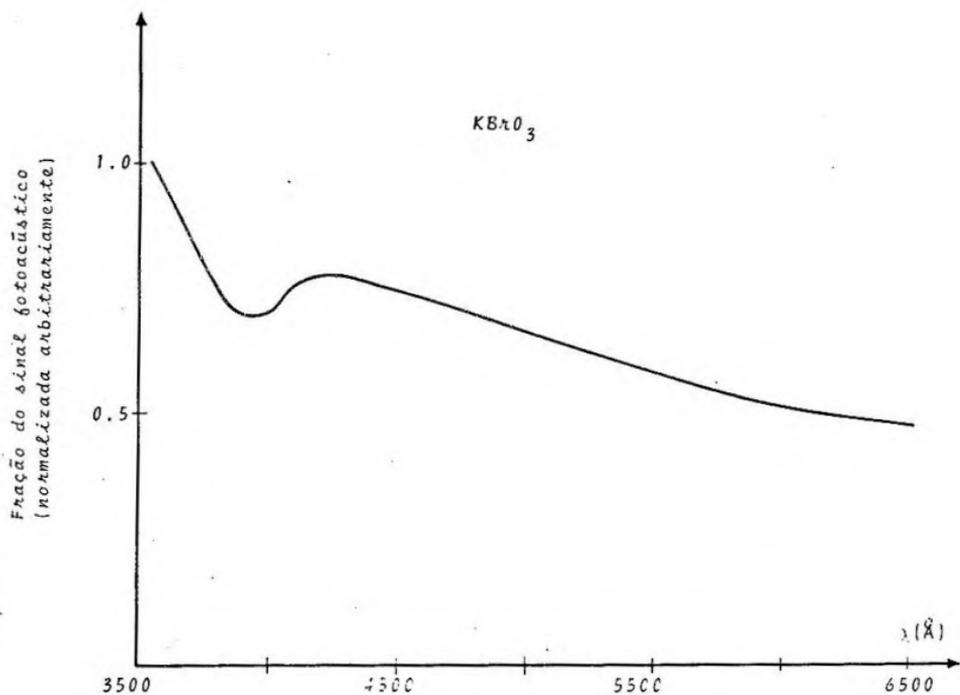
Espectro de absorção óptica de clorato de sódio,
obtido utilizando-se a EFA.

FIGURA 3.8



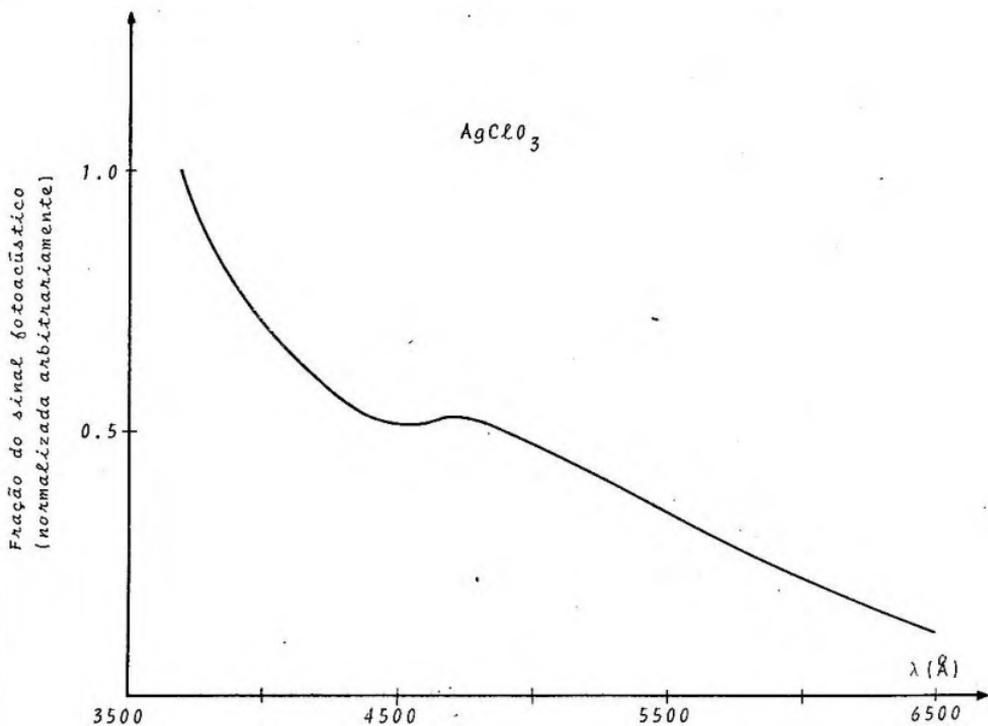
Espectro de absorção óptica do clorato de bário,
obtido utilizando-se a EFA.

FIGURA 3.9



Espectro de absorção óptica de bromato de potássio, obtido utilizando-se a EFA.

FIGURA 3.10



Espectro de absorção óptica do clorato de prata, obtido utilizando-se a EFA.

FIGURA 3.11

III.5 - Discussões e conclusões

Quando comparamos os espectros das figuras 3.7 a 3.11 com os da figura 2.2 e os valores de λ_m obtidos por EC (com amostras em forma de monocristal) e por EFA (com amostras pulverizadas) apresentados na tabela II, notamos uma grande concordância entre os resultados. Estes demonstram claramente a viabilidade da construção com sucesso de um espectrógrafo fotoacústico, utilizando elementos que sempre estão presentes num laboratório (lock-in, registrador, etc.) ou que são fáceis de serem construídos ou obtidos no comércio.

A troca da fonte de luz por uma mais intensa e pontual, é a mudança mais imediata que poderia ser feita no espectrógrafo no sentido de aumentar a sua performance. Obviamente, a célula fotoacústica desempenha um papel de capital importância neste, e atualmente grandes esforços vêm sendo realizados em seu aprimoramento.

Nossos resultados permitem ainda concluir que, entre muitas outras aplicações, a espectroscopia fotoacústica assume grande importância na obtenção de espectros de amostras de substâncias difíceis de serem obtidas na forma de cristal único (onde as espectroscopias convencionais não são aplicáveis) mas fáceis de serem obtidas em pó (caso do $KBrO_3$ (14) por nós analisado).

REFERÊNCIAS

- (1) Allan Rosencwaig and Allen Gersho - Journal of Applied Physics - Vol. 47, nº 1. pág. 64, 1976.
- (2) Carlos Lenz Cesar - Tese de Mestrado (Unicamp) - pág. 7, 1979.
- (3) Allan Rosencwaig - J. Appl. Phys. - Vol. 49, nº 5, 1978.
- (4) C. Ramasatry & Co. - J. Phys. Soc. Japans- Vol. 19, pág. 770, 1964.
- (5) S. Schlick - J. of Chemical Physics - Vol. 56, nº 1, pág. 654/661, 1970.
- (6) E.C. Silva, G.M. Gualberto, H. Vargas and C. Rettori- Chem. Phys. J. Vol. 65, pág. 3464, 1976.
- (7) N. F. Leite, E. C. da Silva, H. Vargas and C. Rettori- Sol. State Communications - Vol. 28, pgs. 961/64, 1978.
- (8) Vinther O., J. Chem. Phys. - Vol. 57, pág. 183, 1972.
- (9) J. B. Bates and J. C. Pigg - J. Chem. Phys. - Vol. 62, nº 10, pág. 4227/39, 1975.
- (10) G. M. Gualberto, M. A. Tenan, H. Vargas and L.C.M. Miranda - Physical Review - Vol. 17, nº 2, págs. 919/23, 1978.
- (11) J. F. Scott, R.C.C. Leite and T.C. Damen - Phys. Review - Vol. 812, pág. 2034, 1970.
- (12) C. R. N. Patel and E. D. Shaw, Phys. Rev. Letters- Vol. 24, pág. 451, 1970.
- (13) Vilho Räsänen and R. Essestron - Annales Academiae Scientiarum Fennicae - Série A, Vol. 6, pag. 1/8, 1967.
- (14) J. D. Neulfeld and G. Andermann - J. P. Chem. Solids - Vol. 4, pág. 1993/2002, 1973.
- (15) G. E. Boyd and L. C. Brown - J. Physical Chemistry - Vol. 74, nº 19, págs. 3490/6, 1970.
- (16) S.B.S. Sastry and C. Ramasastry - J. Phys. Soc. Japan - -Vol. 18, págs. 1220/1, 1963.
- (17) C. Ramasatry And S. B. S. Sastry - J. Phys. Chem. Solids - - Vol. 29, págs. 399/407, 1967.
- (18) E. C. Silva - Tese de Mestrado (Unicamp) - pág. 68, 1976.
- (19) E. C. Silva - Tese de Mestrado (Unicamp) - pág. 79, 1976.
- (20) Allan Rosencwaig - J. Appl. Phys. - Vol. 49, nº 5, pág. 2905, 1978.
- (21) M. J. Adans, A. A. King and G. F. Kirkbright - The Analyst- Vol. 101, nº 1199, pág. 13, 1976

- (22) Suryanaryana D. and J. Sobanadri - J. Chem. Phys. - Vol. 61, nº 7, pág. 2827, 1974.
- (23) J. B. Bates and J. C. Pigg - J. Chem. Phys. - Vol. 62, nº 10 päs. 4228, 1975.
- (24) C. L. Cesar, H. Vargas, J. A. Meyer and L. C. Miranda - Phys. Review Letters - Vol. 42, pág. 1570, 1979.
- (25) A. Rosencwaig and A. Gersho - J. of Appl. Phys. - Vol. 47, nº 1, 1976.