

Capítulo 3

Aplicações do efeito fototérmico e de ondas térmicas no ambiente agrícola

Washington Luiz de Barros Melo

Introdução

O efeito fototérmico ocorre constantemente na natureza, mas se passa despercebido pelo senso comum. Todos os dias ao nascer e ao pôr do Sol, a Terra se aquece e se esfria periodicamente. Cada átomo, molécula e substância recebe essa energia e a absorve conforme suas estruturas, provocando alterações recorrentes em seus estados energéticos. Deste modo, o efeito fototérmico está presente em nossas vidas por meio da absorção da luz solar e de sua conversão em calor, como também para outras formas que se façam necessárias.

O conhecimento desse efeito fez surgir um largo espectro de técnicas para a análise de sólidos, líquidos e gases por meio da absorção da energia luminosa, periodicamente modulada ou pulsada, e convertida em energia térmica na forma de “ondas térmicas”.

A descoberta documentada deste efeito ocorreu em 1880 quando Alexander Graham Bell trabalhava no desenvolvimento do “photophone”, pois estava interessado em transmitir sinais sonoros com auxílio da luz. Atualmente, essa ideia de transferir sinais usando a luz ocorre com grande vantagem através das fibras ópticas.

Com o aperfeiçoamento e miniaturização dos microfones, a partir dos anos de 1970 se despertou grande interesse por esse efeito, originando a espectroscopia fotoacústica – Photoacoustic Spectroscopy (PAS). Essa técnica é a mais difundida entre as demais, baseada no efeito fotoacústico que é a geração de uma onda térmica na amostra devido à absorção da luz, e a conversão em onda de pressão ou vibração mecânica – som (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Dentro das aplicações do efeito fototérmico, surgiu em meado dos anos 1980 uma outra técnica, a Espectroscopia Fotopiroelétrica – Photopyroelectric Spectroscopy (PPES), que vem ampliando o espectro de aplicações das técnicas fototérmicas (MANDELIS; ZVER, 1985). Assim como a fotoacústica, essa técnica tem vasta aplicabilidade nas diversas áreas da ciência e da tecnologia. Nesta, a onda térmica gerada na superfície da amostra se propaga através dela até atingir um detector colocado na face oposta e em contato direto. Outras técnicas como lentes térmicas, interferência fototérmica, efeito miragem, entre outras compõem a família das técnicas fototérmicas.

Neste capítulo serão apresentados os conceitos e as aplicações envolvendo principalmente as técnicas fotoacústica (PA) e fotopiroelétrica (PPE), juntamente com a introdução de ondas térmicas envolvidas no contexto dessas técnicas, como também algumas informações básicas sobre o espectrômetro fototérmico e os modelos físicos para interpretação dos dados experimentais. As aplicações serão focadas nos temas de interesse da agricultura, nas tecnologias e nas metodologias desenvolvidas na Embrapa Instrumentação com grande potencial de aplicabilidade nos diversos ramos da cadeia de alimentos, estudos de solos e compostagem, doenças em plantas, perda fotoquímica, monitoramento de processos agroindustriais, contaminantes e outros.

Conceitos básicos

A onda térmica, impedância e interferência térmica em um sistema fototérmico

Para melhor compreensão deste texto, algumas definições de parâmetros que aparecerão nas equações que se seguem, são resumidas abaixo:

I_0 : fluxo de luz monocromática (W/cm^2);

ω : frequência de modulação da luz (rad/s);

t : tempo (s);

β_m : coeficiente de absorção ótica (cm^{-1});

η_m : eficiência de conversão da luz absorvida em calor;

k_m : condutividade térmica ($\text{cal}/\text{cm.s. } ^\circ\text{C}$);

ρ_m : densidade (g/cm^3);

c_m : calor específico ($\text{cal}/\text{g. } ^\circ\text{C}$);

$a_m = k_m / \rho_m c_m$: difusividade térmica (cm^2/s);

$\mathcal{E}_m = (k_m \rho_m c_m)^{1/2}$: efusividade térmica ($\text{cal}/\text{cm}^2 ^\circ\text{C s}^{1/2}$);

$\alpha_m = (\omega / 2 a_m)^{1/2}$: coeficiente de difusão térmica (cm^{-1});

$\sigma_m = (1 + i) \alpha_m$: coeficiente complexo de difusão térmica (cm^{-1});

$i = \sqrt{-1}$: o coeficiente complexo

$\mu_m = 1 / \alpha_m$: comprimento de difusão térmica (cm);

$b_{mn}=k_m\sigma_m/k_n\sigma_n=\varepsilon_m/\varepsilon_n$: coeficiente de acoplamento térmico entre os meios n,m ou coeficiente de reflexão na interface dos meios m,n;

$r_m=\beta_m/\sigma_m$: o parâmetro óptico-térmico;

m ou n : representam os materiais (s = amostra; g = gás; b = suporte)

O conceito de onda térmica, aqui apresentado, leva em consideração um meio isotrópico e homogêneo semi-infinito cuja superfície está sujeita ao aquecimento harmônico. Considerando que a fonte de calor é da forma $(Q_0/2)[1 + \exp(i\omega t)]$, onde Q_0 é a intensidade da fonte de calor. Tomando o aquecimento no plano y-z e a propagação na direção-x, a distribuição de temperatura dentro do meio pode ser obtida resolvendo a equação de difusão de calor dependente da coordenada-x, da frequência angular- ω e do tempo-t:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) - \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t} T(x,t) = 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

A solução da Eq. 1 para a onda térmica pode ser:

$$T(x,t) = T(x)e^{i\omega t} \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo $T(x)$ a amplitude da onda de temperatura em um ponto x no meio. A expressão para $T(x,\omega)$ é da forma:

$$T(x,\omega) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde σ é o coeficiente de complexo de difusão térmica, A e B são constantes arbitrárias. Quando x tende a infinito, então, $T(x,\omega)$ deve ser finito, logo, B é zero. Aplicando a condição de continuidade à Eq. 3, obtém-se que $A=Q_0/2$. Assim a equação da onda térmica fica:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2ks} e^{(-\sigma x + i\omega t)} = \frac{Q_0}{2\sqrt{k\rho c\omega}} e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x\right)} e^{i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}x - \frac{\pi}{4}\right)} = T(x,\omega)e^{i(\omega t - Kx - \pi/4)} \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo K o vetor de onda dado por $K = \sqrt{\frac{\omega}{2a}} = \frac{1}{\mu}$, onde o parâmetro, μ , é chamado de comprimento de difusão térmico do meio. Enquanto a Amplitude Térmica é

$$T(x,\omega) = \frac{Q_0}{2e\sqrt{\omega}} e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x\right)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Analisando a partir da Eq. 5, seja uma amostra sólida de espessura $x=\ell$, esta pode se encontrar em duas situações térmicas dependendo da espessura, da frequência de modulação e das propriedades térmicas do material.

Será, então, chamada de amostra termicamente espessa ou termicamente fina. Diz-se que a amostra é termicamente fina quando as temperaturas nas faces perpendiculares à direção de propagação da onda térmica são consideradas iguais ou quando $\mu > \ell$; enquanto o caso em que as temperaturas sejam diferentes, diz-se amostra termicamente espessa ou $\mu < \ell$. A amplitude depende hiperbólica e exponencialmente da frequência de modulação, ω . Isso significa que para altas frequências, o volume aquecido é pequeno, isto é, o calor penetra menos no meio, mas a baixa efusividade térmica eleva a amplitude de temperatura, exceto quando o meio é o ar devido a sua condutividade térmica.

A efusividade térmica é similar ao índice de difração da onda eletromagnética (ALMOND; PATEL, 1996). Análoga a uma onda eletromagnética, a onda térmica também tem uma impedância devido ao meio, definida como

$$Z \equiv \frac{1}{ks} = \frac{1}{\sqrt{j(k\rho c)\omega}} = \frac{1}{e\sqrt{j\omega}} = \frac{(1-i)}{e\sqrt{2\omega}} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde k , ρ , c são a condutividade térmica, a densidade e o calor específico, respectivamente. A impedância da onda térmica determina a intensidade da onda na superfície da amostra. Essa impedância tem comportamento semelhante àquele encontrado para uma onda eletromagnética em uma linha de transmissão.

Considerando uma amostra formada por diferentes materiais dispostos um ao lado do outro e em contato térmico direto. Supondo que as ondas incidem no ponto $x=0$ na face de um dos materiais com espessura ℓ , a expressão para o fluxo de calor é obtida aplicando-se a Eq. 3 na Eq. 7,

$$q(x, \omega) = -k \frac{dT(x, \omega)}{dx} \quad (\text{Eq. 7})$$

Isto é, o fluxo de calor no ponto x e na frequência, ω . A relação entre as funções da onda de temperatura (Eq. 3) e do fluxo de calor (Eq. 7) dá a impedância:

$$Z(x, \omega) = \frac{T(x, \omega)}{q(x, \omega)} = Z_c \frac{Ae^{-s x} + Be^{s x}}{Ae^{-s x} - Be^{s x}}; Z_c = \frac{1}{e\sqrt{j\omega}} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde Z_c é a impedância característica do meio. Vê-se que a impedância térmica é uma grandeza complexa. Na face, $x=0$, tem-se a impedância térmica de entrada, Z_e :

$$Z(0, \omega) = Z_e = Z_c \frac{A+B}{A-B} \quad (\text{Eq. 9})$$

As ondas emergindo no outro lado, $x=l$, então:

$$Z(L, \omega) = Z_s = Z_c \frac{1 + R e^{2s \ell}}{1 - R e^{2s \ell}}; R \equiv \frac{B}{A} \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo Z_s a impedância de saída do meio e R definido como o coeficiente de reflexão da onda. Aplicando a Eq. 9 na Eq. 10, tem-se que a impedância de entrada pode ser determinada a partir do conhecimento da impedância de saída, como:

$$Z_e = Z_c \frac{Z_s + Z_c \tanh(s \ell)}{Z_c + Z_s \tanh(s \ell)} \quad (\text{Eq. 11})$$

Chauchois et al. (2011) chegaram a mesma expressão usando outras ferramentas matemáticas. Duas condições importantes para a Eq. 11:

- 1) quando $\sigma \ell \rightarrow 0$, então, $\tanh(\sigma \ell) \rightarrow 0$, dando $Z_e \approx Z_s$;
- 2) quando $\sigma \ell \rightarrow \infty$, então, $\tanh(\sigma \ell) \approx 1$, resultando em $Z_e = Z_c$.

A primeira condição ocorre quando a frequência de modulação, $\omega \rightarrow 0$, tende para baixos valores; a segunda condição é para $\omega \rightarrow \infty$, isto é, valores altos da frequência.

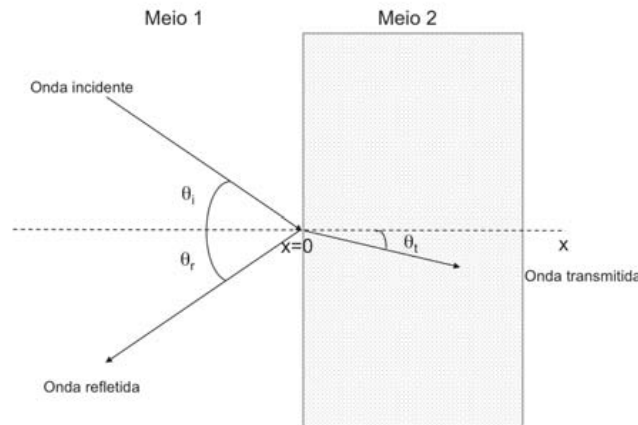


Figura 1. Esboço dos feixes de ondas incidente do meio 1 para o meio 2.

A onda térmica também pode sofrer o efeito de difração e interferência como encontrado na onda de luz. Considerando dois meios com

características térmicas diferentes em contato direto entre si (Figura 1), as mesmas relações de reflexão e de transmissão óptica também servem para as ondas térmicas (ALMOND; PATEL, 1996):

$$R = \frac{\cos(q_i) - b \cos(q_t)}{\cos(q_i) + b \cos(q_t)}; T = \frac{2 \cos(q_i)}{\cos(q_i) + b \cos(q_t)} \quad (\text{Eq. 12})$$

Na condição de incidência normal, $\theta_i = \theta_t$, esses coeficientes em $x=0$ são:

$$R_{21} = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}}; T_{21} = \frac{2}{1 + b_{21}} \quad (\text{Eq. 13})$$

sendo $b_{21} = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$, a razão das efusividades térmicas dos meios 2 e 1, que substitui a relação entre os índices de refração ópticos. O parâmetro, b , podem servir para distinguir termicamente diferentes meios.

Semelhante ao que ocorre em óptica, a onda térmica pode sofrer o efeito de interferência quando interage nas fronteiras entre diferentes meios. Considerando três meios materiais com espessuras, ℓ_1 , ℓ_2 e ℓ_3 , sendo ℓ_2 muito menor do que os dois outros meios. A onda térmica incidindo do meio 1 para o 2 sofre reflexões e transmissões no meio 2, como já demonstrado anteriormente (Eq. 12). As múltiplas reflexões entre as fronteiras dos meios 1-2 e 2-3 causam diferentes distribuições de temperaturas ao meio 2 (Figura 2) (ALMOND; PATEL, 1996).

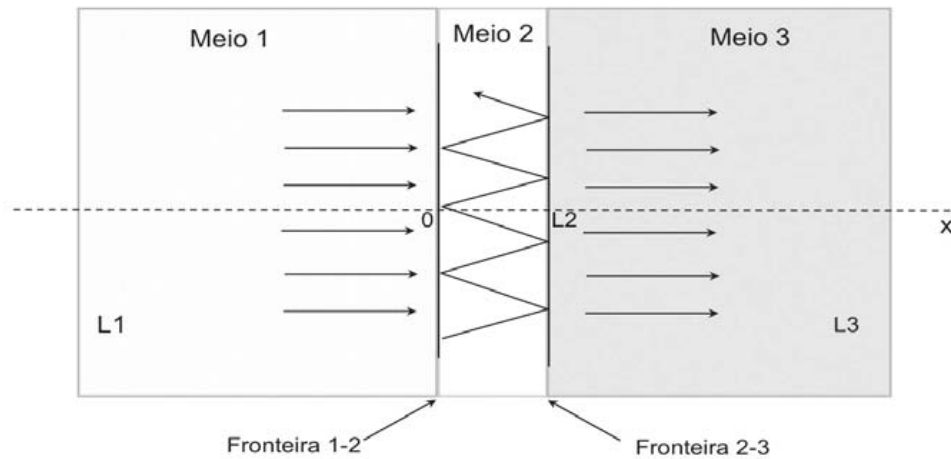


Figura 2. Esboço do feixe de onda térmica refletindo internamente entre as fronteiras 1-2 e 2-3.

A temperatura na fronteira 1-2 é resultante também dessas reflexões na interface 2-3, então, a amplitude da onda de térmica ou de temperatura na fronteira dos meios 1-2 é dada por:

$$T(x=0) = AT_{21} \left(\frac{1 + R_{32} e^{-2\sigma^2|2}}{1 - R_{12}R_{32} e^{-2\sigma^2|2}} \right) \quad (\text{Eq. 14}).$$

onde A , T_{21} , R_{12} e R_{32} são a amplitude de temperatura da fonte de calor; os coeficientes de transmissão e de reflexões entre as fronteiras 1-2 e 3-2.

Esses conceitos são aplicados em diversos modelos para os membros da família de técnicas fototérmicas, como a fotoacústica e a fotopiroelétrica.

Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A PAS é uma técnica simples que permite estudar materiais, tais como: sólidos, semi-sólidos, líquidos, gases, pós, géis, filmes, entre outros. Fornece tanto informações qualitativas quanto quantitativas sobre o material analisado (MELO, 1992; PAIVA; BARJA, 2006). Esta decorre do Efeito Fotoacústico (PA) quando a energia luminosa é absorvida num meio (sólido, líquido e gases) e convertida em calor por meio de processos de desexcitação não-radiativos. Geralmente, a amostra é colocada em uma câmara fechada juntamente com um gás (ex: ar) e é irradiada por luz mono ou policromática periodicamente modulada. Essa energia absorvida pela amostra transforma-se em ondas térmicas que dão origem à variação de pressão dentro da câmara fotoacústica, sendo detectada por um microfone. Outras geometrias de câmaras fotoacústicas e detectores são encontrados na literatura.

Uma forma alegórica de apresentar o efeito fotoacústico é dizer que este converte luz em som. A Figura 3 ilustra alegoricamente o efeito fotoacústico.

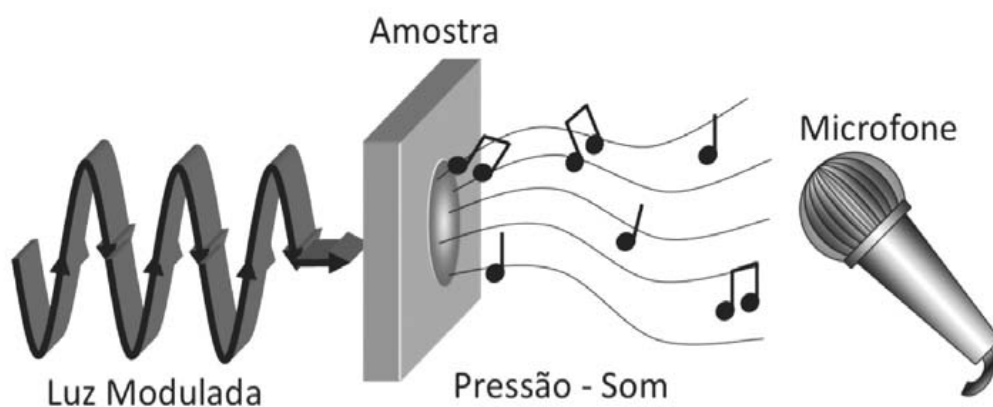


Figura 3. Princípio básico do efeito fotoacústico.

A aplicação da técnica fotoacústica (PA) abrange várias áreas do conhecimento, como a física, a química, as engenharias, a biologia, a medicina, o meio ambiente, a agricultura, entre outras.

As vantagens desta técnica em relação à espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), destacam-se (GARCIA-QUIROZ, 2002):

- é uma medida direta da absorção, medindo apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor;
- permite a utilização de amostras *in natura*, eliminando a necessidade de tratamentos químicos complexos para preparação e obtenção das amostras;
- pode-se investigar materiais altamente espalhadores e opacos à transmissão de luz;
- permite o levantamento de perfis de profundidade de amostras opacas;
- permite estudar as propriedades ópticas e térmicas dos materiais;
- pode funcionar como detector de radiação;
- permite a realização de estudos em materiais biológicos “in vivo”, pois é uma técnica não destrutiva.

Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Pelo menos três fenômenos podem ocorrer na amostra conforme a região de frequência de modulação e as características térmicas da matéria. Entre essas as situações podem ocorrer diferentes domínios para a geração do efeito fotoacústico (Figura 4).

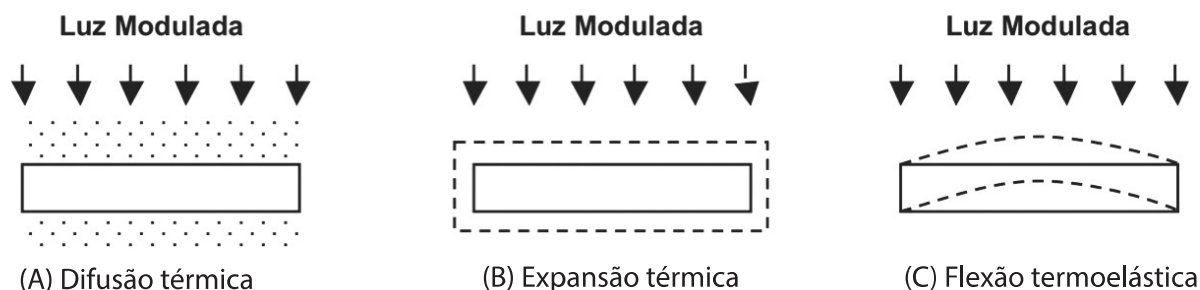


Figura 4. Mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

Assim, o calor gerado periodicamente numa amostra pode originar ondas de pressão na vizinhança do gás de três maneiras principais (MELO, 1992):

Difusão térmica: o calor gerado periodicamente ao longo do material dá origem a uma onda térmica na interface amostra-gás. O gás é aquecido apenas numa fina camada próxima à superfície da amostra e seu movimento periódico gera uma onda acústica. Geralmente, esse fenômeno é dominante em frequências intermediárias nas quais a amostra não é totalmente termicamente espessa (Figura 4a).

Expansão térmica: o aquecimento periódico da amostra provoca uma expansão, também periódica, de seu volume. A face que está em contato com o gás passa a agir como um pistão originando a onda acústica. Esse efeito é dominante em baixas frequências (Figura 4b).

Flexão termoelástica: em altas frequências a superfície da amostra exposta à luz tem uma temperatura maior do que a face posterior. Isso gera um gradiente de temperatura paralelo na direção de propagação da onda térmica. Devido à diferentes planos de dilatação, a amostra poderá flexionar e originará flutuações na pressão do gás. (Figura 4c).

Modelo teórico de Rosencwaig e Gersho

O modelo usual para explicar o efeito fotoacústico em sólidos é o Modelo de Rosencwaig-Gersho (RG), teoria unidimensional que tem como fenômeno dominante a difusão térmica. Para esse modelo, a variação de temperatura gera expansão e contração da camada de ar vizinha à amostra; essa camada exerce o efeito de um pistão sobre o restante de gás na câmara fechada, produzindo ondas acústicas que podem ser detectadas por um transdutor de pressão (microfone) (ROSENCWAIG, 1980; ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Nesse modelo, considera-se que há somente relaxação térmica, isto é, toda luz absorvida é convertida em calor. Assim, a densidade de calor produzido pela absorção da luz em algum ponto x no interior da amostra é dada por:

$$\frac{1}{2} \beta_s \eta_s I_0 \exp(\beta_s x) (1 + \cos \omega t) \quad (\text{Eq. 15})$$

Considerando uma câmara fotoacústica de comprimento l e diâmetro D , menor do que o comprimento de onda acústica (Figura 5).

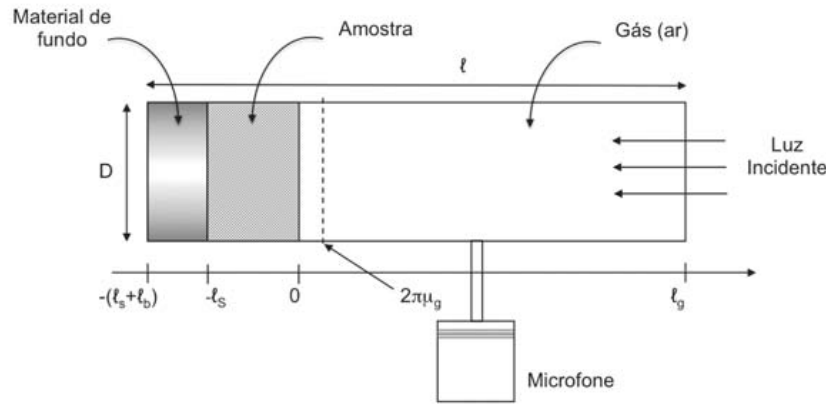


Figura 5. Seção transversal de uma célula fotoacústica cilíndrica.

Fonte: Rosencwaig (1980).

A amostra de espessura ℓ_s fica posicionada de maneira que a face frontal ($x = 0$) esteja em contato com o gás dentro da câmara e a face traseira ($x = -\ell_s$) esteja em contato com um material de suporte. Esse material de suporte com espessura ℓ_b deve ser um mau condutor térmico. O comprimento da coluna de ar dentro da câmara deve ser $\ell_g > \mu_g$. É considerado que a janela óptica, por onde entra a luz, o gás ou ar e o material que é feito o corpo da câmara não devem ser absorvedoras, isto é, apenas a amostra é responsável pela absorção de luz e geração de calor. Essa teoria considera que o microfone detecta a média das pressões produzidas dentro da câmara.

De acordo com esse modelo, somente uma camada gasosa de espessura $2\pi\mu_g$ adjacente à superfície da amostra é capaz de responder termicamente à flutuação de temperatura na sua superfície, expandindo-se periodicamente de forma a exercer o papel de um pistão acústico sobre o resto do gás. O calor gerado na amostra, devido à incidência de luz, se propaga não só pela amostra, mas também para o gás e para o material de fundo, que serve de suporte para a amostra. Assim, tem-se três regiões de distribuição de calor através da câmara (1 - gás, 2 - amostra, 3 - material de fundo ou suporte de amostra) representadas por três equações de difusão térmica correspondentes (ROSENCWAIG, 1980). A expressão para a variação da amplitude de pressão na câmara fotoacústica é (ROSENCWAIG, 1980):

$$\Delta P = \frac{\beta_s I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s I_g a_g T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r_s - 1)(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s |s|} + 2(b_{bs} - r_s) e^{-\beta_s |s|}}{(1 + b_{gs})(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s |s|} - (1 - b_{gs})(1 - b_{bs}) e^{-\sigma_s |s|}} \right] \quad (\text{Eq. 16})$$

onde γ é a razão dos calores específicos; P_0 e T_0 a pressão e a temperatura ambiente.

Casos Especiais

Como se observa, a equação de $\Delta P(t)$ (Eq. 16) é bastante complexa, entretanto, a análise de casos especiais permite um melhor entendimento físico e uma simplificação dessa equação, de acordo com as características do material sólido (ROSENCWAIG, 1980).

Primeiramente, pode-se dividir um sólido em dois grupos de materiais: opticamente transparentes e opticamente opacos, de acordo com a relação entre o comprimento de absorção óptico (ℓ_β) e a espessura da amostra (ℓ_s). Cada um desses grupos pode ser subdividido em três casos, de acordo com o comprimento de difusão térmico da amostra (μ_s). A Figura 6 apresenta uma ilustração desses seis casos.

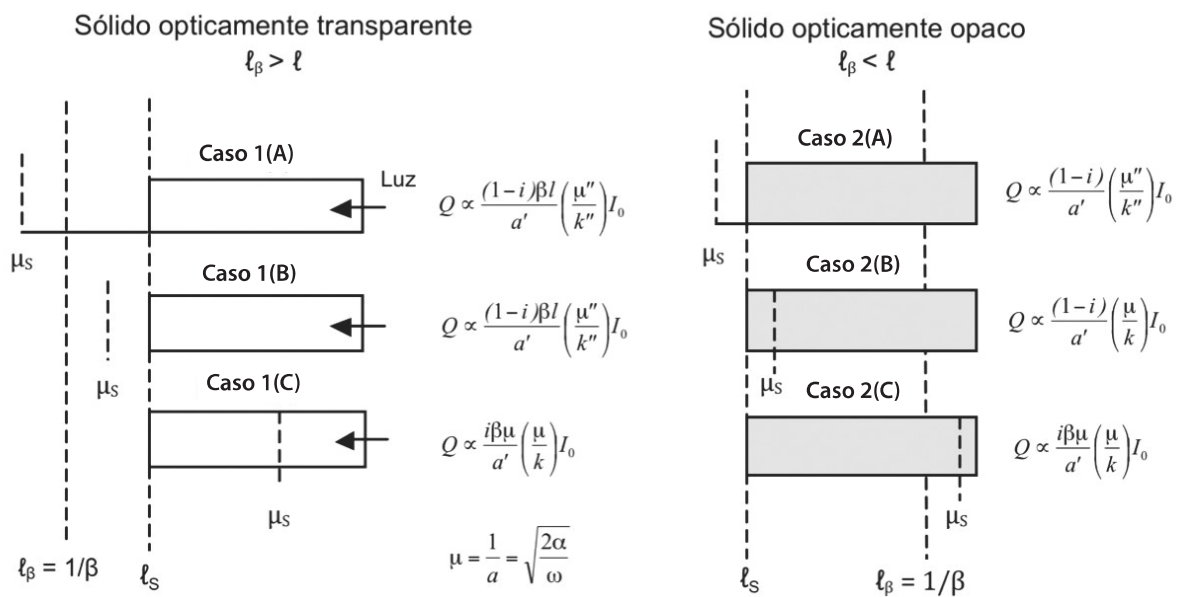


Figura 6. Casos especiais na teoria fotoacústica para sólidos.

Fonte: Rosencwaig (1980).

Nos casos 1(a) e 1(b), onde a amostra é um sólido opticamente transparente e termicamente fino (ℓ_β e $\mu_s > \ell_s$), a luz que incide é absorvida em todo o seu comprimento e, parte dela, transmitida além da amostra. Nesses casos a variação de pressão na câmara (ΔP) depende basicamente das propriedades térmicas do suporte da amostra e da absorção óptica da amostra. O resultado é o espectro de absorção dependente diretamente de $(\beta_s \ell_s)$. A dependência com a frequência nesses dois casos é ω^{-1} . No caso 1(c), onde a amostra é opticamente transparente e termicamente espessa ($\ell_\beta > \ell_s > \mu_s$), o sinal fotoacústico depende da absorção óptica, das propriedades térmicas da amostra ($\beta_s \mu_s$). O espectro de absorção resultante sofre interferência térmica da própria amostra

e nesse caso a dependência com a frequência de modulação da luz é $\omega^{-2/3}$. Pode ocorrer que o espectro de absorção seja deformado nas formas das bandas espectrais. Requer o processo de normalização muito cuidadoso.

No caso 2(a), onde a amostra é um sólido termicamente fino ($\mu_s \gg \ell\beta$ e $\mu_s \gg \ell_s$), há ocorrência de “saturação fotoacústica”, pois o sinal fotoacústico é independente de β_s , porém depende das características térmicas do suporte de amostra. No caso 2(b), ΔP é também independente de β_s , no entanto, há dependência dos parâmetros térmicos da amostra e não do suporte. Nesses dois casos o sinal fotoacústico decai com ω^{-1} . No caso 2(c), a amostra é termicamente espessa ($\mu_s < \ell\beta$ e $\mu_s \ll \ell_s$), altamente opaca ($\beta_s \ell_s \gg 1$) e fotoacusticamente não saturada ($\beta_s \mu_s < 1$ ou $\mu_s < \ell\beta$), somente a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica na amostra contribui para o sinal. O espectro obtido tem a influência térmica e, nesse caso, a dependência com a frequência de modulação do feixe de luz é $\omega^{-2/3}$.

Em altas frequências ($\mu_s \ll \ell_s$), obtém-se informações da absorção óptica apenas na camada próxima a superfície da amostra; já em baixa frequência (caso 2(b)), pode ser usado como referência para normalizar o sinal fotoacústico obtido no caso 2(c). Quando isso é realizado, o espectro de absorção óptica dependerá, basicamente, do coeficiente de absorção (β_s) e do comprimento de difusão térmica da amostra (μ_s), porém, o espectro obtido não reflete fielmente a absorção da amostra, necessitando de correções quando se conhece a difusividade térmica da amostra.

No caso da saturação fotoacústica, ainda se usa na determinação de propriedades térmicas da amostra, a difusividade térmica, por exemplo. Para isso, basta fazer uma varredura em frequência de modulação do feixe de luz, obtendo-se a curva da resposta sinal PA versus frequência. Da Eq. 16, considerando que a amostra esteja nas condições ($1/\beta_s \gg \mu_s$ ou $r_s \gg 1$ e $e^{-\beta_s \ell_s} \approx 0$), então, o sinal fotoacústico se reduz a:

$$\Delta P \cong \frac{A_0}{k_s \sigma_s a_g} \left\{ T_{gs} \left[\frac{1 + R_{bs} e^{-2\sigma_s |s|}}{1 - R_{gs} R_{bs} e^{-s|s|}} \right] \right\}; A_0 = \frac{I_0 \gamma P_0}{4\sqrt{2} I_g T_0}; R_{bs} = \frac{1 - b_{bs}}{1 + b_{bs}}; R_{gs} = \frac{1 - b_{gs}}{1 + b_{gs}}; T_{gs} = \frac{2}{(1 + b_{gs})} \quad (\text{Eq. 17})$$

sendo R_{bs} , R_{gs} e T_{gs} os coeficientes de reflexão nas fronteiras da amostra-suporte (material de fundo), da amostra-gás e de transmissão, respectivamente. O termo dentro das chaves é idêntico à Eq. 14 para o efeito de interferência térmica. Isso denota que nas condições estipuladas acima o sinal fotoacústico depende desse efeito. A temperatura do gás na fronteira ($x=0$) pode ser maior ou menor dependendo dos valores dos coeficientes de reflexões.

Dessa Eq. 17, pode-se determinar as propriedades térmicas como a difusividade e a efusividade, que nos informam qual a facilidade do calor atravessar a amostra (efeito bulk) e a dificuldade da amostra trocar calor com o

ambiente (efeito superficial). Essas informações são de grande importância no desenvolvimento de circuitos em eletrônica e em outras áreas tecnológicas. Na área agrícola, por exemplo, é importante para estudar comportamentos de solos quanto à capacidade de absorver e liberar calor, influenciando na retenção de água e de gases.

Ainda na Eq. 17, pode-se observar que a variação de pressão depende do inverso de $k_s \sigma_s$ que corresponde à impedância característica do meio (Eq. 6), isto é, o sinal fotoacústico depende da facilidade com que a amostra troca o calor com o gás dentro da câmara. Se a amostra tem alta efusividade, por conseguinte, sua impedância térmica é baixa, então, a troca de calor para o gás diminui, pois o fluxo de calor terá preferência em penetrar mais internamente à amostra do que para o gás. No caso em que $R_{gs}=1$ e $b_{bs} \gg 1$, implica que $R_{bs}=-1$, isso ocorre para a maioria das amostras quando o suporte de amostra é metálico e o gás é o ar atmosférico, então, a pressão fotoacústica depende da tangente hiperbólica, $tgh(\sigma_s l_s)$. Isso conduz à determinação da difusividade térmica da amostra quando a espessura desta é menor do que o seu comprimento de difusão térmico.

Esse são algumas análises conceituais e práticas da técnica PA a partir do modelo RG. Diversas outras formas de expressar o efeito fotoacústico pode ser encontradas na literatura.

Modelo fotoacústico WMelo para sólidos transparentes

Nesse modelo, supõe-se que a amostra e o gás dentro da câmara PA não absorve a luz incidente. A absorção é feita apenas pelo material do suporte de amostra (material de fundo) cuja superfície frontal é enegrecida para maximizar a absorção e gerar significativa amplitude de temperatura. Parte do calor gerado nessa superfície do suporte se difunde pela amostra até atingir o gás na superfície frontal da amostra. Portanto, para se obter sinal PA é necessário que haja transmissão de calor através da amostra (MELO, 1992; MELO; FARIA, 1995).

Considerando que a luz incidente e modulada seja absorvida como descrito acima e que a transmissão de calor ocorra por difusão térmica, as equações de difusão de calor são semelhantes às aquelas apresentadas por Rosencwaig et al. (1976), exceto que o termo absorvedor, ou gerador de calor, encontra-se na equação do suporte de amostra e não na amostra. Então, a pressão fotoacústica no gás que gera o sinal PA é:

$$\Delta P = \frac{\eta_b A_0}{\sigma_g} \left(\frac{1}{k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{r_b}{r_b + 1} \right) \left[\frac{1}{(1 + b_{gs})(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s l_s} - (1 - b_{gs})(1 - b_{bs}) e^{-\sigma_s l_s}} \right];$$

$$A_0 = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} I_g T_0} I_0 \quad (\text{Eq. 18})$$

A amplitude A_0 depende especificamente do gás, da pressão (P_0), da temperatura (T_0) ambiente e da intensidade de luz (I_0). Nesta equação não há a dependência exponencial com o coeficiente de absorção da amostra como no modelo RG, porém há dependência com as impedâncias térmicas entre o gás e a amostra, e desta para com seu suporte. Uma forma mais analítica de representar a Eq. 18 é:

$$\Delta P = \frac{\eta_b A_0}{4\sigma_g} \left(\frac{1}{k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{r_b}{r_b + 1} \right) T_{bs} \left[\frac{T_{gs}}{1 - R_{gs} R_{bs} e^{-2s|s|}} \right] e^{\sigma_s |s|} \quad (\text{Eq. 19})$$

sendo R_{gs} , R_{bs} , T_{gs} e T_{bs} os coeficientes de reflexão e de transmissão da onda térmica entre amostra-gás e amostra-suporte, respectivamente. O termo dentro do colchete sugere que a onda térmica sofre diversas reflexões na fronteira gás-amostra, mas não prediz possíveis reflexões entre amostra-suporte. Isso pode ser decorrente do fato de que o calor seja gerado nessa interface e que a espessura do suporte seja muito maior do que o seu comprimento de difusão térmica. A dependência com o parâmetro, r_b , é muito significativa, como o coeficiente de absorção do suporte, β_b , deve ser grande, isto é, a maior parte da luz incidente é absorvida na superfície, então, para a onda térmica gerada, o comprimento de difusão térmica pode ser maior do que $1/\beta_b$. Assim, alguns casos especiais abaixo definem as aplicações.

No caso especial onde $r_b \gg 1$, $b_{gs} \ll 1$ e $b_{bs} > 1$, a amplitude do sinal PA fica:

$$\Delta P \approx \frac{h_b A_0}{s_g} \left(\frac{1}{k_b s_b} \right) \left[\frac{e^{-s s \ell_s}}{1 + e^{-2s s \ell_s}} \right] \quad (\text{Eq. 20})$$

Aqui o decaimento da pressão fotoacústica com a frequência depende significativamente do produto de $\sigma_g \sigma_b$, ou ω^{-1} , além do termo exponencial. Observa-se a influência do material do suporte por meio de sua impedância térmica. O termo dentro do colchete pode ser expresso como uma secante hiperbólica, $\text{sech}((\sigma_s \ell_s))$, ou um decaimento exponencial para alta frequência, $e^{-2s s \ell_s} \ll 1$. Dessa expressão pode se determinar a difusividade térmica da amostra.

Da Eq. 19, se $r_b \gg 1$, $b_{gs} \ll 1$ e $b_{bs} \approx 1$, então, tem-se que a pressão PA é:

$$\Delta P \approx \frac{h_b A_0}{s_g} \left(\frac{1}{k_b s_b} \right) h_b e^{-s s \ell_s} \quad (\text{Eq. 21})$$

Agora a pressão PA só depende da impedância térmica da amostra, do decaimento exponencial e com ω^{-1} . Esse caso é favorável para estudar polímeros quando o suporte também é polimérico.

Para os casos em que $rb \ll 1$ e tem-se as mesmas condições para bgs e bbs, obtém-se relações semelhantes, porém com dependências em βb e $\omega^{-3/2}$. Tomando $\eta b = 1$ para todos os casos acima, então, as expressões de normalização para as condições $rb \gg 1$ e $rb \gg 1$ são ligeiramente diferentes. Assim, cada caso deve ser normalizado em situações adequadas a ele. Estas são facilmente identificadas por meio da análise do comportamento com a frequência de modulação.

Portanto, esse método é muito útil na determinação de propriedades térmicas como a difusividade e a efusividade térmicas da amostra transparentes ou não absorvedoras no intervalo espectral, sendo mais simples do que aquele desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (1976), descrito anteriormente. Na relação entre essas duas propriedades pode ser encontrada outras, tais como a capacidade calorífica e a condutividade térmica.

Espectroscopia Fotopiroelétrica

Essa técnica surgiu em meado dos anos 1980, após os trabalhos de Coufal (1984), Mandelis e Zver (1985). Ela consiste de um detector piroelétrico em contato direto com a amostra que é colocada sobre a superfície frontal do detector. Da luz modulada quando absorvida e convertida em calor pela amostra, surge uma onda térmica que se propaga para o interior da amostra até alcançar o detector. Este, por sua vez, é sensível à flutuação de temperatura entre as suas superfícies dando um sinal elétrico proporcional a esta variação, que é dependente das propriedades ópticas e térmicas da amostra. As mesmas informações ópticas e térmicas obtidas por fotoacústica são também encontradas por meio da fotopiroelétrica (CHIRTOC; MIHAILESCU, 1989; FARIA et al., 1993; MELO, 1992). O material piroelétrico usado é, geralmente, o filme fino polimérico, β -poli(vinilideno de flúor - PVDF), metalizado em ambas as faces e polarizado formando, assim, um capacitor cujo dielétrico é o próprio filme. Há também a fotopiroelétrica inversa (DADARLAT et al., 1995), mas não será objeto deste texto.

As vantagens dessa técnica são a alta relação sinal/ruído, a robustez e a facilidade de manuseio, comparadas àquela da fotoacústica. A instrumentação é também similar àquela usada em fotoacústica, diferenciada pela maneira da detecção, isto é, pela câmara fotopiroelétrica.

Modelo Fotopirelétrico de Mandelis e Zver

O modelo para a espectroscopia fotopirelétrica (PPES) aplicado à sólidos foi desenvolvido por Mandelis e Zver em 1985.

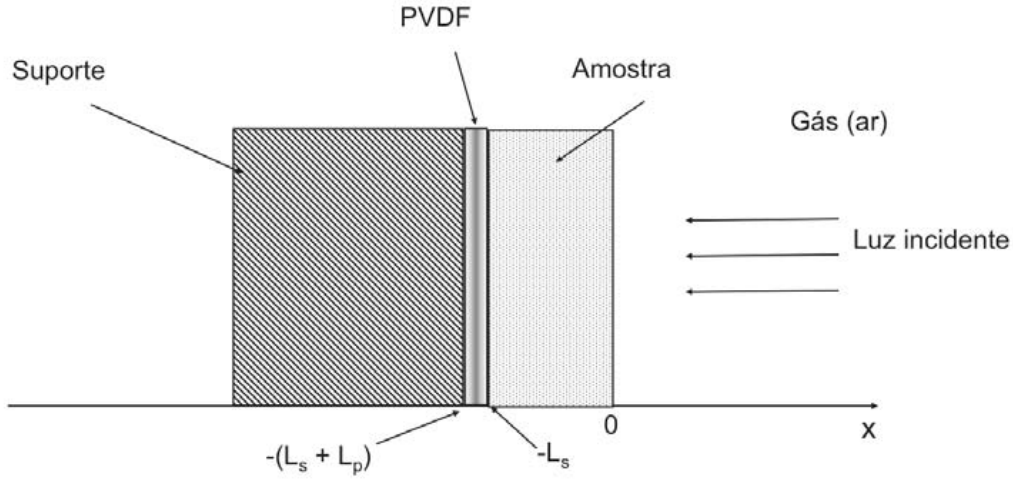


Figura 7. Esboço unidimensional do sistema fotopirelétrico.

O esboço mostrado na Figura 7, constitui-se de uma região de gás ou de ar, da amostra, do filme piezelétrico e de um suporte metálico. Na face frontal da amostra, exposta ao ar, incide a luz mono ou policromática; não há a necessidade de uma janela óptica como na câmara fotoacústica; na face traseira da amostra se encontra o filme piezelétrico e, em seguida, o suporte metálico para servir como eletrodo e absorvedor de calor.

O modelo considera que o fenômeno dominante seja a difusão térmica. Assim, as equações diferenciais de difusão de calor são similares àsquelas do modelo RG, mas tratada com quatro regiões pelas quais a onda térmica pode se propagar, as quais são: 1) gás; 2) amostra; 3) material piezelétrico; 4) material de fundo ou suporte.

Admitindo-se condições experimentais, tais como: o filme de PVDF seja opticamente opaco ($L_p \ll 1/\beta_p$) e termicamente espesso ($\mu_p \ll L_p$), ($1/\beta_p \ll \mu_p$), a equação funcional para o sinal PPES (MANDELIS; ZVER, 1985) é:

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{\theta_p I_o}{2k\varepsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \left\{ 2(b_{sg} r_s + 1) - [(r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\beta_s L_s} \right\} \right. \\ \left. + \left(\frac{\eta_p e^{-\beta_s L_s}}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{\sigma_s L_s} \right\} \right] \div \\ \div [(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] \quad (\text{Eq. 22})$$

Os parâmetros são similares àqueles definidos anteriormente, exceto, θ_p , K e ϵ_0 , são o coeficiente piroelétrico, a constante dielétrica do PVDF e a permissividade do vácuo, respectivamente. Os índices g – gás, s – amostra, p – piroelétrico e b – suporte se referem às quatro regiões do sistema fotopiroelétrico.

Vários casos especiais são indicados pelos autores (MANDELIS; ZVER, 1985), que em resumo são:

- amostra opticamente transparente e termicamente espessa – sinal fotopiroelétrico depende do coeficiente de absorção. Espectro similar ao de transmissão óptica;
- amostra opticamente transparente e termicamente fina – pode ocorrer o espectro fototérmico distorcido;
- amostra opticamente opaca e termicamente fina – pode ocorrer a saturação fotopiroelétrica;
- amostra opticamente opaca e termicamente espessa – pode ocorrer a saturação fotopiroelétrica ou espectro de absorção distorcido.

Um dos casos especiais que chama muito atenção é quando as condições $(1/\beta_s \ll L_s)$, $(\exp(-\beta_s L_s) \approx 0)$; $(\mu_s \ll L_s)$, $(b_{sg} \gg 1)$ são alcançadas, então:

$$V(\omega) \approx \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{k_s \sigma_s \sigma_p} \right) \left(\frac{b_{sg} T_{sp}}{(1 + b_{sg})} \right) \left(\frac{e^{-\sigma_s L_s}}{1 - R_{sg} R_{sp} e^{-2\sigma_s L_s}} \right)$$

$$R_s = \frac{(1 - b_{sg})}{(1 + b_{sg})}; R_p = \frac{(1 - b_{sp})}{(1 + b_{sp})}; T_{sp} = \frac{2}{(1 + b_{sp})}$$

(Eq. 23)

sendo R_{sg} , R_{sp} e T_{sp} os coeficientes de reflexão nas fronteiras amostra-gás e amostra-PVDF e de transmissão. Devido à presença de σ_s e σ_p na equação acima, então, a voltagem fotopiroelétrica decai com ω^{-1} . Essa expressão indica que nesses limites o sinal fotopiroelétrico (PPE) pode ser usado para determinar a espessura L_s da amostra, se sua difusividade térmica for conhecida ou vice-versa.

Quando a amostra tem propriedades térmicas que tornam $b_{sg} \gg 1$ e $b_{sp} \approx 1$, como é o caso de amostras poliméricas, então a Eq. 23 pode ser simplificada em

$$V(\omega) \approx \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{h_s}{k_s s s_p} \right) e^{-\sigma_s L_s}$$

(Eq. 24)

Essa Eq. 24 é muito usada na análise de filmes poliméricos e lâminas metálicas. Ela depende do decaimento exponencial, que por sua vez depende da difusividade térmica da amostra, e também de ω^{-1} . Em geral, para usar essa equação na determinação de propriedades térmicas de material, faz-se necessário obter o sinal normalizado. Para isso, da Eq. 23 se supõe que o filme detector seja a própria amostra, então, os índices s e p são tomados como iguais, obtendo a voltagem de referência do detector:

$$V(\omega) \approx \frac{q_p I_o}{2k\epsilon_0} \left(\frac{h_s}{k_s s_p} \right) e^{-s_s L_s} \quad (\text{Eq. 25})$$

Nota-se na Eq. 25 que o sinal fotopirelétrico só depende das propriedades elétricas e térmicas do filme de PVDF e decai com ω^{-1} . Essa expressão corresponde à aplicação do sistema fotopiroelétrico como um detector de potência luminosa.

Novamente, podemos identificar nessas equações a presença da impedância térmica característica do elemento piroelétrico. A voltagem fotopiroelétrica, $V(\omega)$, é proporcional a essa impedância e ao fluxo de calor da amostra ao detector. Podemos expressar a Eq. 24 em termo da desta impedância:

$$V(\omega) \approx Z_{cs} \frac{\theta_p I_o}{2k\epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{\sigma_p} \right) e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{Eq. 26})$$

Nessa equação, os termos diferentes da impedância térmica correspondem àqueles referentes à geração e à propagação do calor na amostra até o detector. Analogamente à Lei de Ohm, pode-se escrever que

$$V(\omega) \approx Z_{cs} I(\omega); I(\omega) = \frac{\theta_p I_o}{2k\epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{\sigma_p} \right) e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{Eq. 27})$$

Por analogia ao circuito elétrico, há a comparação associativa entre a diferença de potencial (voltagem) e diferença de pressão ou diferença de temperatura, entre a corrente elétrica e a velocidade volumétrica ou ao fluxo de calor, entre a impedância elétrica e a acústica ou a térmica. Então, os efeitos fototérmicos podem ser estudados por meio do paralelismo entre os fenômenos elétricos em um dado circuito e os fenômenos acústicos ou mecânicos e térmicos.

Os conceitos acima são amplamente usados em diversas situações para estudar ou caracterizar a matéria. Estas duas técnicas apresentadas têm produzido significativo resultados quanto ao entendimento de sistemas físicos, químicos, biológicos, entre outros.

Instrumentação fototérmica

Para aplicar as técnicas fototérmicas descritas acima, é necessário uma instrumentação básica encontrada na maioria dos espectrômetros ópticos. Devido à versatilidade dessas técnicas, o Espectrômetro Fototérmico nem sempre é um dispositivo encontrado comercialmente, como é o caso do espectrofotômetro por transmissão. Existem alguns fabricantes de equipamento fotoacústico, mas esses são dedicados para alguma aplicação específica. Em PAS, por exemplo, uma câmara detectora não é a mesma para sólidos ou para gases, e o mesmo acontece para a PPES. Assim, dependendo do experimento que se deseja realizar, muitas vezes é necessário criar dispositivos apropriados àquele interesse. A fototérmica é uma técnica que sempre necessita de criatividade.

A utilização dessas técnicas na Embrapa Instrumentação se tornou possível após a construção e instalação do Laboratório de Espectroscopia Fototérmica. Foi construído um espectrômetro a seguir.

O espectrômetro operado na Embrapa Instrumentação é uma montagem composta por equipamentos independentes (Figura 8).

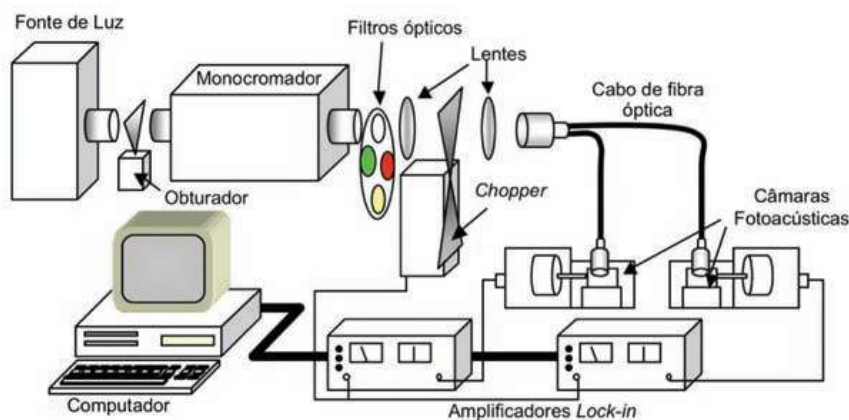


Figura 8. Espectrômetro fototérmico montado na Embrapa Instrumentação.



Figura 9. Vista parcial do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação.

A Figura 9 mostra uma vista parcial do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação. Segue uma breve descrição dos seus componentes:

- a) fonte de luz policromática** – uma lâmpada de Xenônio (450W), que produz radiação desde o ultravioleta até o infravermelho próximo;
- b) obturador** – dispositivo mecânico usado para bloquear ou permitir a passagem de luz da fonte policromática ao monocromador. Não permite que a amostra fique exposta à luz continuamente;
- c) monocromador** – possui a função de decompor a luz policromática (luz branca) em suas diversas componentes (luz monocromática, em diferentes comprimentos de onda), através do efeito de difração;
- d) filtros ópticos** – os filtros ópticos têm a função de bloquear a passagem de certos comprimentos de onda de overtons;
- e) cabo de fibra óptica** – utiliza-se, nesse espectrômetro, um cabo bifurcado de fibra de quartzo, sendo uma extremidade para a entrada e as outras para a saída de luz. Tem como finalidade conduzir o feixe de luz monocromática até a amostra sob análise e a amostra de referência;
- f) lentes** – têm a função de colimar o feixe de luz monocromática, direcionando-o à extremidade da fibra óptica com a maior precisão possível, evitando-se perdas de luz;
- g) chopper** – dispositivo mecânico usado para modular a luz. Consiste em um disco metálico com setores alternadamente abertos e fechados que, acionado por um motor, gira com velocidade ajustável, ora permitindo a passagem de luz, ora interrompendo-a. Tanto em PAS quanto em PPES, a modulação da luz é necessária para que se crie variação de pressão ou de temperatura dentro da câmara, detectável por um microfone ou pelo filme de PVDF;

h) controlador do *chopper* – permite ajustar o *chopper* à frequência desejada;

i) câmaras fotoacústica e fotopiroelétrica – componente no qual as amostras são postas para realização das análises. A câmara fotoacústica possui um microfone embutido que detecta as flutuações de pressão em seu interior. Um esboço das câmaras fotoacústicas utilizadas é apresentado na Figura 10;

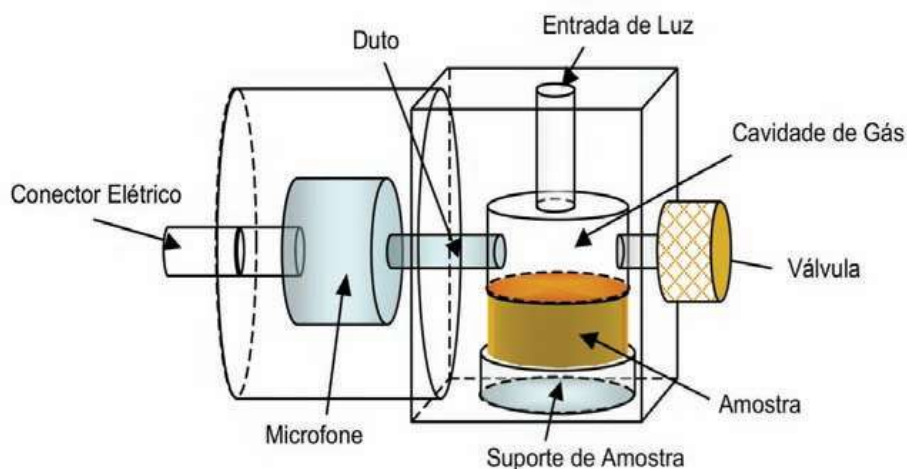


Figura 10. Câmara fotoacústica para análise de amostras.

A câmara fotopiroelétrica é um dispositivo aberto, isto é, a amostra fica exposta ao meio ambiente, não havendo a necessidade de ser lacrada. A Figura 11 apresenta o diagrama esquemático de uma câmara fotopiroelétrica;

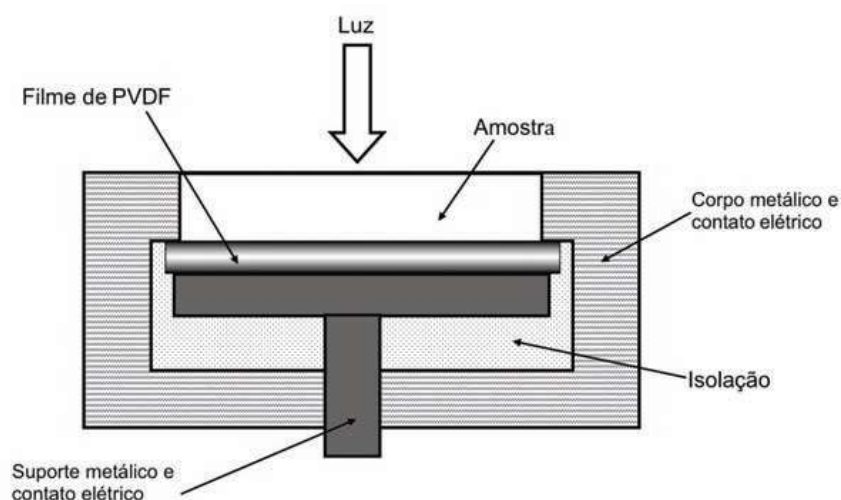


Figura 11. Esboço de uma câmara fotopiroelétrica (PPE).

j) amplificador *Lock-In* – é um filtro eletrônico especializado. Tem a função de eliminar ou minimizar o ruído no qual o sinal de interesse está imerso;

k) condicionador de sinal – esse dispositivo serve para polarizar o microfone e amplificar o sinal fotoacústico detectado, possibilitando o controle do ganho de sinal;

l) computador e programa de aquisição de dados – o sistema é controlado por um computador tipo PC associado a um programa de aquisição de dados que permite obter espectros em três modalidades: varredura em comprimento de onda; em frequência de modulação e no tempo.

Metodologias desenvolvidas

Seguem algumas aplicações realizadas com as técnicas fototérmicas descritas anteriormente.

Método para monitorar o processo de compostagem por PAS

A PAS foi usada para monitorar a degradação da matéria orgânica em processo de compostagem. Foram usadas amostras de compostos previamente preparadas por Fialho (2007). Preparou-se quatro leiras com diferentes composições (KIEHL, 1998) as quais são:

- a) Leira (L1) – 900 kg de poda de árvores;
- b) Leira (L2) – 1.450 kg de poda de árvores + 2.450 kg de esterco bovino fresco;
- c) Leira (L3) – 1.400 kg de poda de árvores + 2.900 kg de bagaço de laranja triturado da indústria processamento de citrus;
- d) Leira (L4) – 1.600 kg de poda de árvores + 2.400 kg de torta de filtro da indústria sucroalcooleira.

Procedimentos experimentais

Cerca de 1 kg de material foi retirado de cada leira, devidamente homogeneizado, no dia da montagem do experimento, correspondente ao tempo zero (T_0). A cada 30 dias se coletavam duas novas amostras de cada leira em pontos aleatórios no seu interior. Durante o período de 210 dias, gerou-se 15 amostras para cada uma das 4 leiras: uma T_0 e duas (pontos 1 e 2) T_{30} , T_{60} , T_{90} , T_{120} , T_{150} , T_{180} e T_{210} . Após as coletas mensais, os materiais foram secos a 60 °C, triturados e peneirados para a granulometria de 500 µm. Dessas amostras, Fialho extraiu os ácidos húmicos (AH) por um processo complexo que demanda tempo, produtos químicos e água.

Essas amostras foram submetidas às técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Fluorescência de luz no UV-Vis, Absorção no UV-Vis e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para a análise via PAS utilizou-se as amostras *in natura*, não sendo necessária a extração de AH. Isso é uma grande vantagem do método Fotoacústico, que permite o estudo da matéria sem necessidade de tratamentos prévios.

Para uso na câmara fotoacústica, as amostras foram peneiradas na granulometria de 250 μm e transformadas em pastilhas de dimensões apropriadas. Os espectros PA aqui apresentados são as curvas médias de três ou mais pastilhas de amostras por leira e por tempo de formação.

A Figura 12 mostra os espectros fotoacústicos (PA) médios dos materiais coletados no momento da preparação das leiras.

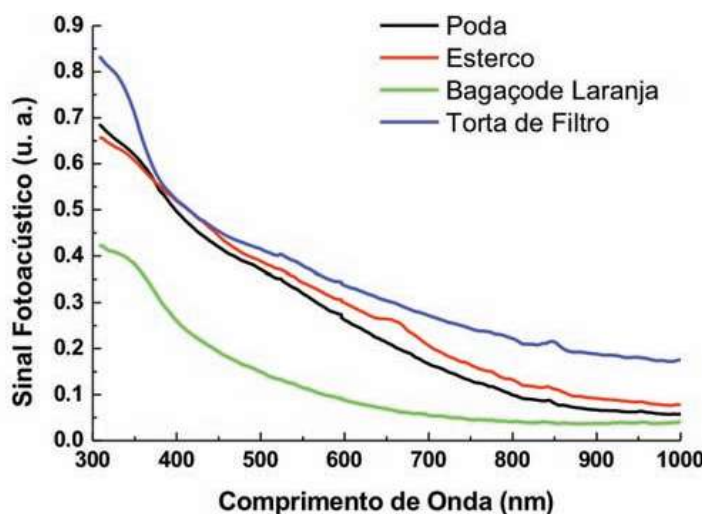


Figura 12. Espectros PA dos materiais individuais usados nas leiras.

Nota-se que os espectros PA apresentam crescimentos monótonos desde o infravermelho (IV) ao ultravioleta (UV) com variações distintas entre si. Na região do infravermelho utilizada (800 nm a 1.000 nm), os espectros PA não apresentam absorção óptica significativa, apenas diferentes níveis de background devido aos possíveis efeitos de reflexão superficial e de armazenamento de calor.

Nas Figuras 13 a 16 são apresentados os espectros fotoacústicos (PA) médios dos materiais dessas quatro leiras.

A Figura 13 mostra os espectros PA do material da leira 1 (L1), constituída somente de poda de árvores; nota-se que na região de 800 nm a 1.000 nm não houve significativa absorção, já na região do visível (400 nm a 700 nm), pode-se observar a formação de um ombro centrado em torno de 540 nm. O efeito mais significativo indicando a evolução do processo de compostagem da poda é a elevação de cada curva.

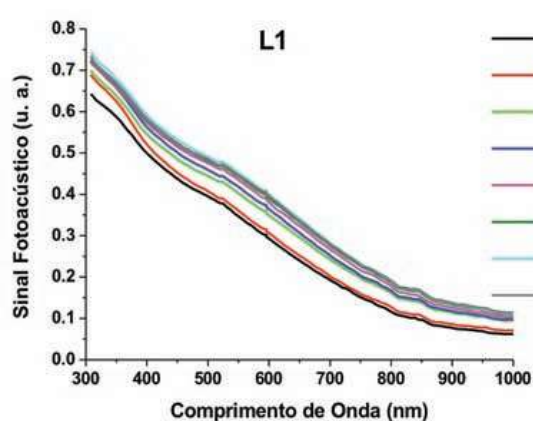


Figura 13. Espectros PA da Leira 1.

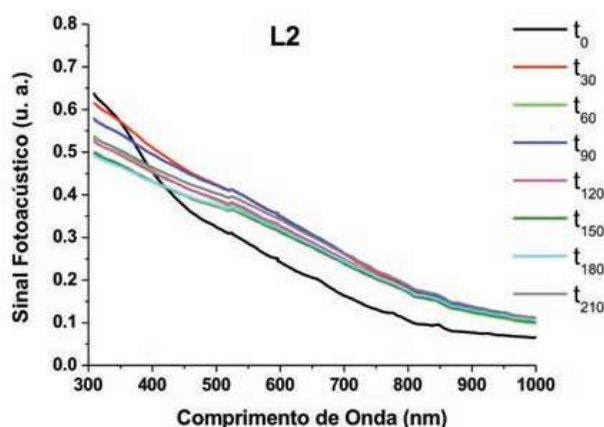


Figura 14. Espectros PA da Leira 2.

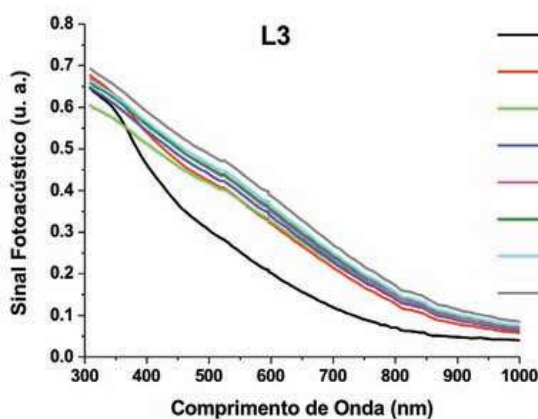


Figura 15. Espectros PA da Leira 3.

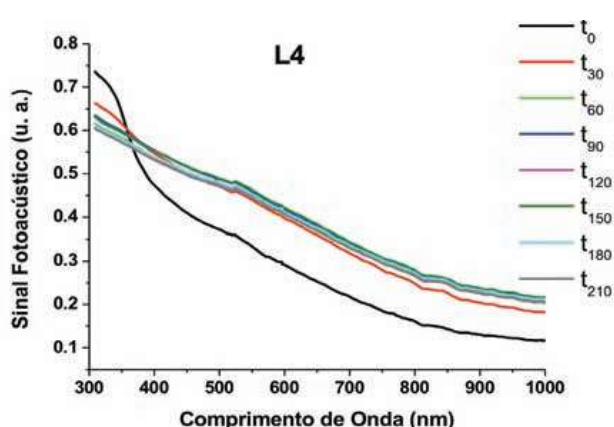


Figura 16. Espectros PA da Leira 4.

A Figura 14 apresenta os espectros da leira 2 (L2), a curva espectral em t_0 mostra uma banda na região visível menos resolvida comparada a sua correspondente na L1. Possivelmente, a interação do esterco com o material da poda levou à modificação da concentração dos cromóforos (absorvedores) nessa região espectral. Os espectros obtidos nos últimos períodos foram os mais baixos, com tendência à sobreposição. O comportamento espectral desse material foi de certa forma anômalo comparado ao da L1, pois a banda na região do UV decresceu de intensidade, indicando mudanças em seus componentes.

A Figura 15 mostra os espectros PA do material da leira 3 (L3). Com o passar do tempo, os espectros se modificam, ficando quase todos sobrepostos, apenas com forte diferença na região do UV. Pode-se constatar que dentro de trinta dias a evolução da compostagem foi rápida comparada às anteriores.

Na Figura 16 tem-se os espectros PA da leira 4 (L4), constituída da mistura de torta de filtro e da poda de árvores. O espectro PA para t_0 apresenta

uma banda intensa no UV e um leve ombro em 540 nm, mas para tempos mais altos os espectros se assemelham e se sobrepõem. Esse comportamento indica que houve rápida interação da torta de filtro com a poda, tendendo à estabilização.

As análises dos comportamentos espectrais das leiras foram realizadas por meio da determinação das áreas sob as curvas. Para relacionar o efeito de decomposição da matéria orgânica com o espectro PA, usou-se, para os ajustes das curvas, a equação logística de Verhulst (KATO; BELLINI, 2009), que trata do crescimento de uma população sujeita à flutuações causadas por diversos fatores bióticos ou abióticos. Como a decomposição e formação do material humificado depende da variação populacional microbiana, então, esse fenômeno se reflete nas mudanças estruturais da amostra detectadas por PA. A equação de Verhulst é dada por

$$y(x) = \frac{K}{1 + \left(\frac{K}{N} - 1 \right) e^{-\frac{x}{r}}} + y_0 \quad (\text{Eq. 28})$$

sendo K o valor máximo da população conforme a capacidade suporte do meio, às vezes chamada apenas de capacidade do meio para o crescimento, N é a população inicial, r é a constante de tempo, enquanto 1/r é a taxa de crescimento ou de declínio da população, x é a variável tempo e y0 é o offset para corrigir o efeito térmico do sinal fotoacústico.

Aplicando a Eq. 28 aos pontos experimentais dos espectros PA das leiras, encontram-se valores para os parâmetros, os quais se ajustam com boa correlação. Esses ajustes são apresentados nas Figuras 17 a 24. A legenda interna em cada figura são os parâmetros de ajuste. Lembrando que os índices 1 e 2 correspondem ao material retirado em diferentes posições da mesma leira.

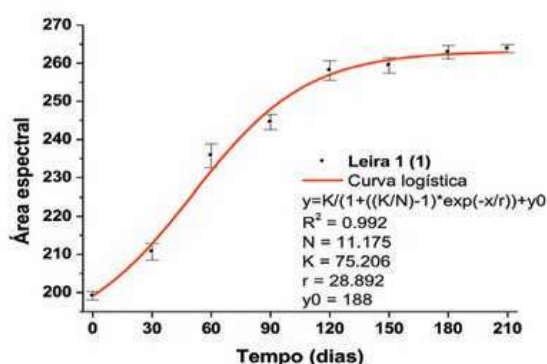


Figura 17. Evolução do processo de compostagem da Leira 1 (1).

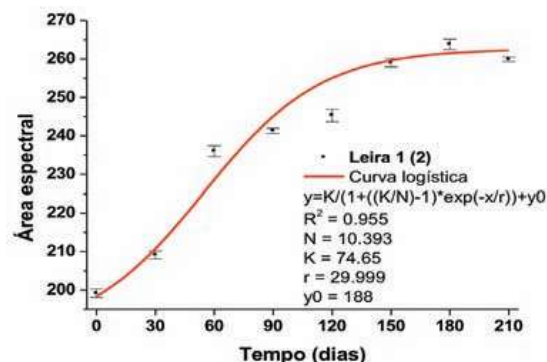


Figura 18. Evolução do processo de compostagem da Leira 1 (2).

As Figuras 17 e 18 mostram os pontos correspondentes aos valores das áreas sob as curvas espectrais da L1. Os perfis das áreas espectrais nas duas figuras são ligeiramente diferentes, indicando a não homogeneidade no material. Os valores de K e N podem ser relacionados a concentração de cromóforos que contribuíram para o sinal fotoacústico. Assim, o índice de eficiência em percentagem dessa leira é cerca de 86%, mas a taxa de crescimento ($1/r$) foi baixa, aproximadamente de $0,034 \text{ dia}^{-1}$. A taxa máxima de decomposição na leira deu-se em aproximadamente 53 dias.

O comportamento das áreas das curvas espectrais de L1 é corroborado pela curva da relação C/N obtida por Fialho (2007). Medidas de espectroscopia por fluorescência em 465 nm da matéria orgânica extraída mostraram que não houve alteração no comportamento da fluorescência (FIALHO, 2007). Isso significa que o sinal de fluorescência foi independente do tempo da compostagem, não sendo sensível para essa detecção.

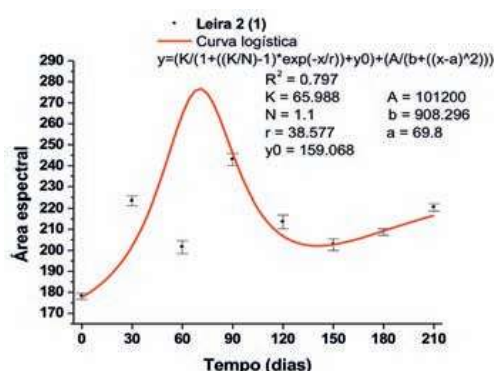


Figura 19. Evolução do processo de compostagem da Leira 2 (1).

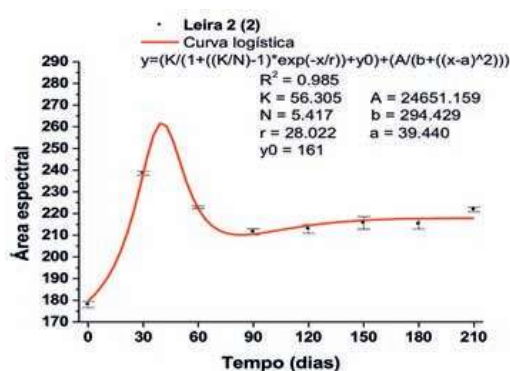


Figura 20. Evolução do processo de compostagem da Leira 2 (2).

As áreas sob os espectros PA de L2 (Figuras 19 e 20) apresentaram comportamentos anômalos em relação aos demais e entre as amostragens 1 e 2. O ajuste da curva não foi realizado apenas com a equação logística (Eq. 28), mas um novo termo foi associado. Este serviu para ajustar o transiente (overshoot) que ocorreu nos primeiros três meses de compostagem. A expressão do termo é dada pela Eq. 29.

$$y(x) = \frac{A}{b + (x - a)^2} \quad (\text{Eq. 29})$$

sendo A a amplitude, a o deslocamento e b a largura do transiente. Acredita-se que um overshoot acontece quando um sistema ultrapassa a capacidade de suporte do meio, isto é, um alto volume microbiano em tempo curto, seguido do extermínio de população até um estágio de estabilização, conforme essa capacidade.

Apesar de apresentarem significativa diferença quanto aos seus parâmetros, as duas curvas apresentam comportamentos semelhantes. Entretanto, devido à presença do *overshoot*, não foi possível a determinação da taxa de crescimento médio e do índice de eficiência médio por meio da equação de Verhulst, como nos outros casos.

Os dados de temperatura, determinados por Fialho (2007) mostraram que L2 alcançou um máximo nos primeiros 10 dias com decréscimo em 30 dias, seguido de um leve aumento e depois o decaimento lento próximo a 90 dias. Essa variação de temperatura se assemelha ao efeito transiente ou *overshoot*. Os dados de fluorescência em 465 nm da matéria extraída apresentam um leve transiente na curva com máximo entre 60-90 dias. Comparativamente, o *overshoot* espectral PA foi muito mais intenso por detectar um efeito global do que aquele da fluorescência.

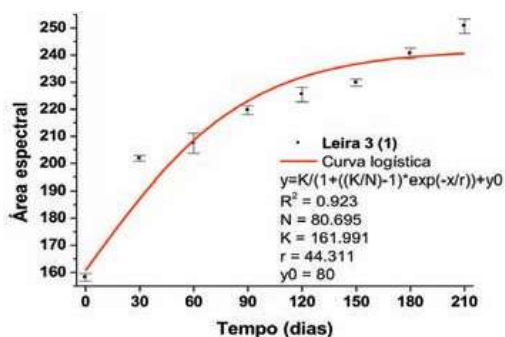


Figura 21. Evolução do processo de compostagem da Leira 3 (1).

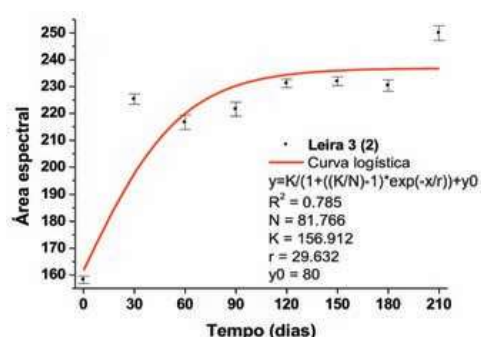


Figura 22. Evolução do processo de compostagem da Leira 3 (2).

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas das áreas espectrais de L3. Pode-se observar que as duas curvas têm comportamento ligeiramente diferente, o que indica heterogeneidade da leira. A constante de tempo (r) tem considerável diferença entre as duas amostragens em L3. A taxa de crescimento médio foi cerca de $0,028 \text{ dia}^{-1}$, enquanto o índice de eficiência médio percentual é aproximadamente 49%. Não foi possível determinar sua taxa máxima de decomposição. Os dados de fluorescência em 465 nm apresentam um comportamento similar de crescimento e tendência à estabilização (FIALHO, 2007).

Nas Figuras 23 e 24 têm-se os comportamentos das áreas espectrais da L4. Como ocorreram nas anteriores, também apresentou heterogeneidade da mistura. O parâmetro $1/r$ médio é cerca de $0,145 \text{ dia}^{-1}$, indicando que a taxa de crescimento é a mais alta entre todas as anteriores. O índice de eficiência médio percentual é cerca de 90%. A taxa máxima de decomposição na leira se deu em aproximadamente 16 dias, a mais baixa entre as leiras estudadas.

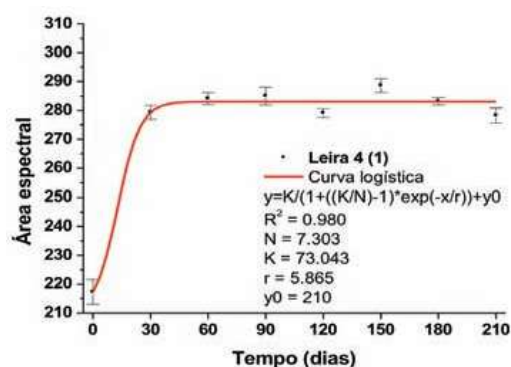


Figura 23. Evolução do processo de compostagem da Leira 4 (1).

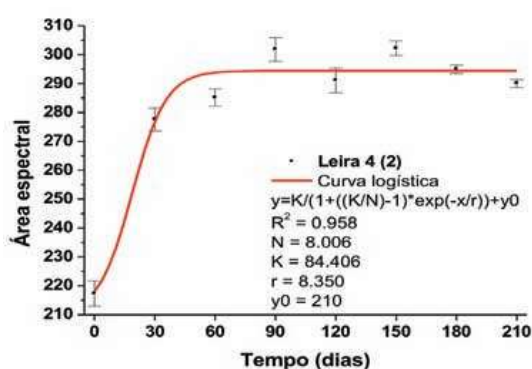


Figura 24. Evolução do processo de compostagem da Leira 4 (2).

Analisando os dados da temperatura da leira e de fluorescência em 465 nm da matéria extraída (FIALHO, 2007) em comparação com os parâmetros de ajustes pela Eq. 28, nota-se que estão em concordância aos dados obtidos por PA. As curvas obtidas por Fialho mostram perfis muito similares aos de PA para a área espectral.

Por meio da espectroscopia fotoacústica (PAS) de materiais de quatro leiras de composições diferentes determinou-se o perfil de evolução do processo, a taxa de compostagem e a eficiência em cada leira. Comparados aos dados de temperatura e de fluorescência, verificou-se correspondência, além de outros efeitos não observados por outras técnicas. Além disso, não foi necessário fazer qualquer tratamento prévio de extração, simplificando o processo de análise desses materiais.

Método para análise de solos por PAS

Há diversos métodos para estudar os solos e seus componentes, sendo a Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD) uma das mais utilizadas, (BARRON; TORRENT, 1986; FERNANDES et al., 2004; GALVÃO; VITORELLO, 1998). Diferentemente da análise de gases e outros materiais, a PAS pouco foi explorada para estudos de constituintes dos solos, alguns trabalhos científicos têm demonstrado o potencial dessa técnica, (DU; ZHOU, 2007; DU et al., 2008a, 2008b, 2009).

Neste texto, pretende-se apresentar a PAS associada à metodologia de deconvolução espectral e segunda derivada como ferramentas de análise de diferentes tipos de solos e seus constituintes. Para isso, as amostras usadas neste estudo são de solos de diferentes regiões do Estado de Minas Gerais e também três amostras sintéticas tipicamente constituintes de solo. Elas estão identificadas pelos nomes das localidades de coleta, que são: i) Nova Lima; ii) Rio Paranaíba; iii) Patos de Minas, LV Acriférrico; iv) Pirapora; v) Santa Rosa; vi) Cerrado – Sete Lagoas (Tabela 1) (OLIVEIRA et al., 1992). Os componentes individuais estudados foram: a) Caulinita (extraída de mineração);

b) goethita sintética; c) hematita sintética. Estas são amostras comerciais cujos graus de pureza não foram determinados.

Tabela 1. Regiões de coleta e dados obtidos pelo método de cor.

Local	Latitude	Longitude	Altitude	Data de coleta	Teor de Fe g/kg	Cor (Munsell)
Sete Lagoas	19° 27' 52"	44° 10' 37"	780	17/01/2008	70	5YR 4/6
Nova Lima	20° 07' 09"	43° 57' 58"	777	20/11/2007	582	10R 3,5/6
Sta. R. da Serra	19° 37' 16"	46° 05' 11"	1122	21/11/2007	47	2,5Y 6/4
Rio Paranaíba	19° 17' 10"	46° 09' 15"	1139	21/11/2007	169	4YR 4,5/6
Patos de Minas	18° 42' 27"	46° 27' 12"	901	21/11/2007	281	2,5YR 3/6
Pirapora	17° 49' 38"	45° 27' 00"	867	21/11/2007	9	10YR 7/2

Fonte: Sistema... (1999).

O espectros PA foram obtidos de três a quatro pastilhas de cada amostra nas dimensões de 9 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. O intervalo de comprimento de onda foi de 300 nm a 1.000 nm, resolução de 9 nm e frequência de modulação de 80 Hz. Os sinais PA foram normalizados com relação ao pó de carvão vegetal prensado do mesmo modo que as amostras de solo e seus componentes.

Os ajustes de curvas dos espectros médios por bandas gaussianas foram realizados, cujos resultados estão nas legendas internas às figuras. Esse processo serviu para identificar as possíveis bandas que compõem o espectro. Também se aplicou o método da segunda derivada (SCHEINOST et al., 1998) para se obter os picos das bandas e comparar aos obtidos pelos ajustes de curvas. Este método consiste em usar o pico negativo da segunda derivada, já que este corresponde ao máximo da banda. Como os espectros têm bandas sobrepostas, a segunda derivada é um recurso útil para obter um mínimo no ponto de máximo da banda.

A Figura 25 apresentam o espectro de absorção da Caulinita, as gaussianas usadas para o melhor ajuste, enquanto na Figura 26, tem-se o espectro de sua segunda derivada.

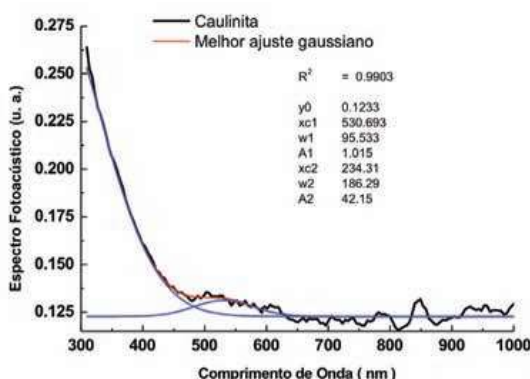


Figura 25. Espectros PA da Caulinita comercial. Duas bandas gaussianas foram usadas para obter o melhor ajuste de curva.

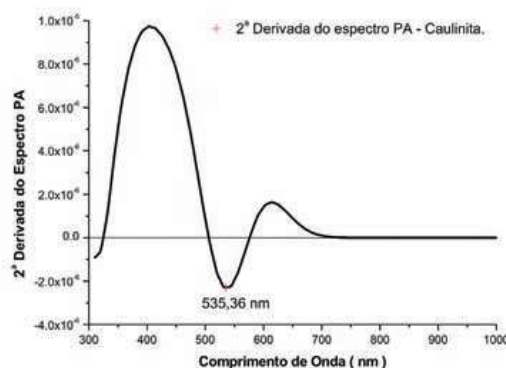


Figura 26. Segunda derivada do espectro fotoacústico da Caulinita comercial.

Observa-se, na Figura 25, que a caulinita não absorve intensamente na região do infravermelho usada neste trabalho. A literatura indica a presença de bandas no infravermelho, mas na região acima de 1.400 nm (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000). Também, podem-se observar bandas de absorção na região visível e ultravioleta. Nota-se que uma pequena banda na região de 500 nm a 600 nm, que pode ser devida a alguma impureza, isto é, traço de óxido de ferro, já que a amostra é comercial e não apresenta grau de pureza. Uma banda intensa ocorre no ultravioleta, mas devido à limitação instrumental não foi possível obtê-la completamente. A feição espectral é similar àquela apresentada por Madeira Netto e Baptista (2000). Nota-se na Figura 26 que houve um pico negativo em torno de 535 nm, que é indicativo da presença de hematita.

Nas análises das amostras ferrosas o quinto pico negativo, na região do ultravioleta, praticamente, será considerado apenas para efeito de ajuste, devido à limitação experimental.

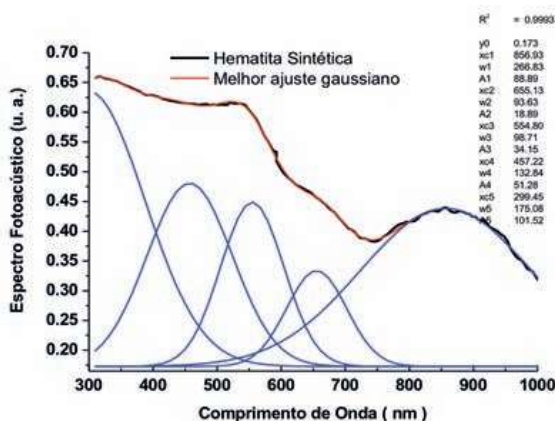


Figura 27. Espectros PA da hematita sintética e as bandas gaussianas de ajuste.

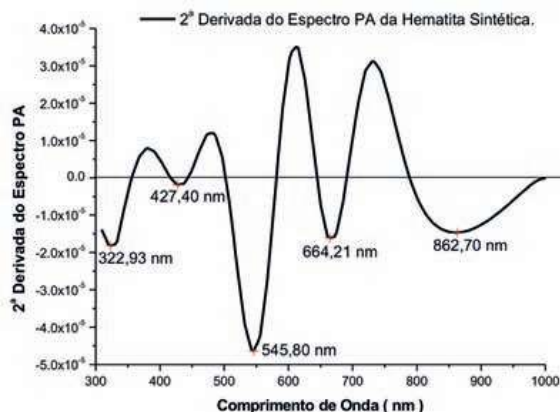


Figura 28. Segunda derivada do Espectro PA da hematita sintética.

As Figuras 27 e 28 apresentam o espectro PA da hematita sintética e respectiva segunda derivada. Pela Teoria de Campo Ligante (TCL), as transições eletrônicas de um íon livre Fe^{3+} ocorrem em 370 nm, 430 nm, 490 nm, 540 nm e 650 nm, respectivamente (GARCIA-QUIROZ, 2002). Há, ainda, a banda no infravermelho próximo (850 nm a 900 nm), atribuída aos óxidos de ferro (DALMOLIN et al., 2005). Os valores encontrados para essa amostra estão dentro daqueles esperados por TCL.

As Figuras 29 e 30 apresentam o espectro PA e sua segunda derivada da amostra de goethita sintética. Nesse espectro, as bandas no infravermelho e no visível foram melhores resolvidas do que as da hematita. Novamente, observa-se boa concordância entre o ajuste por gaussianas e os picos negativos da segunda derivada do espectro PA.

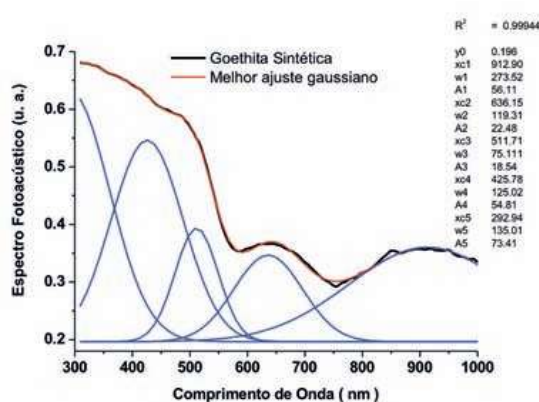


Figura 29. Espectro PA de goethita e seu ajuste por gaussianas.

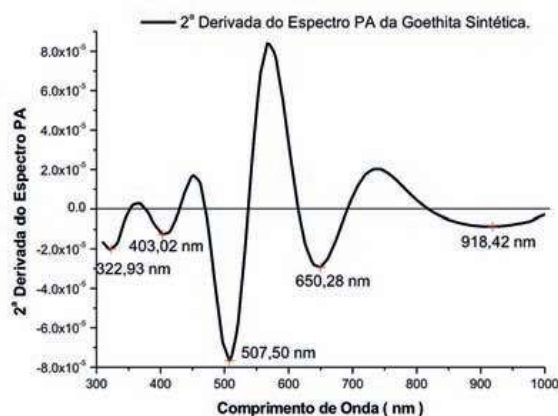


Figura 30. Segunda derivada do espectro PA da goethita.

Esses espectros estão em concordância com os espectros obtidos por meio da Espectroscopia por Reflectância Difusa (TORRENT; BARRÓN, 2002, 2003).

A Tabela 2 resume os valores das bandas de absorção da hematita e goethita conforme os pesquisadores Scheinost et al.(1998) e Sherman; Waite (1985) para comparação com os valores obtidos nos espectros PA e suas segundas derivadas. Nota-se que os valores apresentados têm ligeiras discrepâncias devido às superposições das bandas, cujas interações entre elas correspondem aos deslocamentos dos picos. Também sendo as amostras com graus de pureza desconhecidos, pode ocorrer a presença de outras substâncias que colaborem para tais deslocamentos.

Os espectros dos solos foram submetidos aos mesmos procedimentos de ajustes. As Figuras 31 e 32 apresentam os espectros PA dos solos das regiões de Pirapora e de Santa Rosa da Serra, respectivamente. Esses espectros têm a feição daquele obtido para a caulinita, mas com significantes diferenças nas bandas de ajustes.

Tabela 2. As posições bandas hematita e goethita em comparação com a literatura.

	Pa(nm)	2ª Derivada (nm)	Scheinost (nm)	Sherman (nm)
Hematita	857	863	877	885
	665	664	682	650
	555	546	531	530
	457	427	423	445
Goethita	912	918	953	917
	636	650	665	650
	511	507	488	480
	425	403	413	435

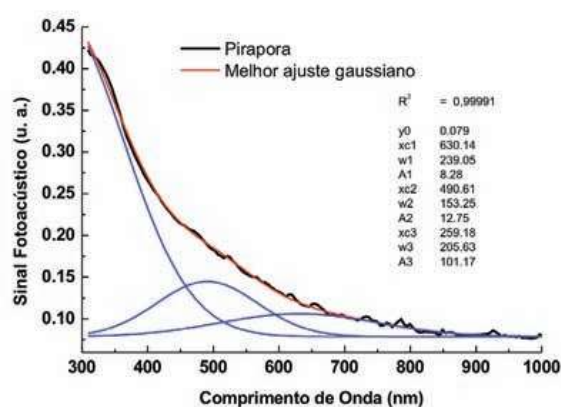


Figura 31. Espectros PA do solo da região de Pirapora.

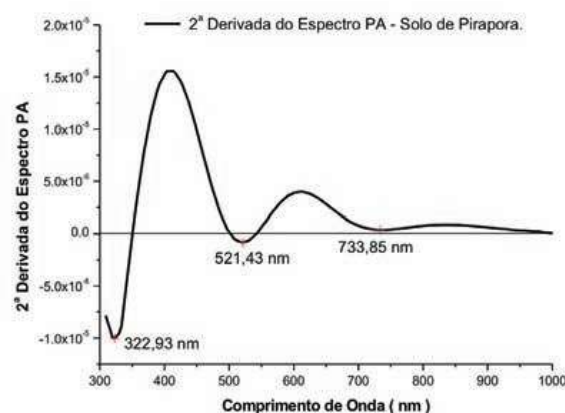


Figura 32. Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Pirapora.

Na Figura 31, além da banda intensa no ultravioleta, que caracteriza a presença de caulinita, há bandas próximas de 490 nm e 630 nm, que indicam a presença de goethita nessas amostras, conforme exposto na Tabela 2. A segunda derivada do espectro do solo de Pirapora (Figura 32) apresenta valores diferentes daqueles dos ajustes por gaussianas. Mas a baixa intensidade desse pico indica baixo teor de ferro, como pode ser visto na Tabela 1. O pico em torno de 730 nm pode ser um indicativo de matéria orgânica.

Nos estudos realizados com refletância dos solos para determinar matéria orgânica (MOS), pesquisadores encontraram alta correlação para as bandas em 564 nm e 623 nm, enquanto outros, usando radiômetro portátil de campo, constataram que a região de 760 nm a 900 nm é mais importante para prever o conteúdo da matéria orgânica no solo (MOS). Mas usando dados de satélite, os estudos concluíram que o conteúdo de MOS foi melhor estimado

usando as bandas 520 nm a 600 nm, 1.550 nm a 1.750 nm e 2.030 nm a 2.350 nm (DALMOLIN et al., 2005). Com base nisso, acredita-se que um componente significativo deste solo de Pirapora que contribui para o espectro gerado seja a matéria orgânica do solo (MOS) com traços de goethita, além da caulinita.

O espectro PA da amostra de solo de Santa Rosa, Figura 33, também apresenta uma feição similar ao da caulinita, mas o ajuste por bandas forneceu duas bandas de baixas intensidades próximas de 490 nm e 630 nm. A segunda derivada indica um pico negativo também próximo de 490 nm. Acredita-se que seja devido à presença de goethita em concentração maior do que a amostra de Pirapora, inferida pela cor amarela do perfil (Tabela 1). Na Figura 34, a segunda derivada não apresentou pico próximo a 500 nm. Isso indica que a banda ajustada em cerca de 630 nm seja devida à MOS.

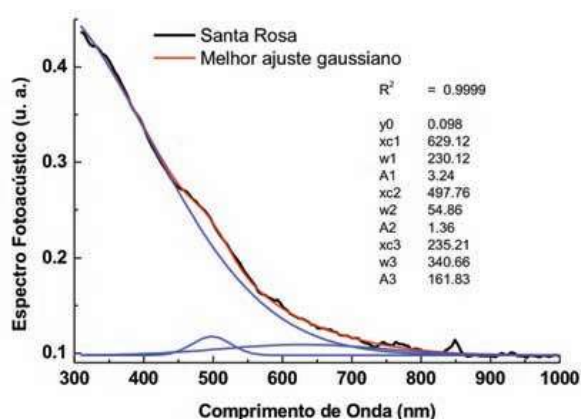


Figura 33. Espectros PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

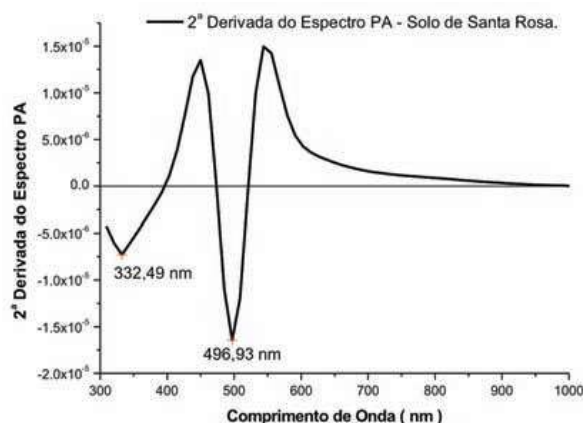


Figura 34. Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

As Figuras 35 e 36 apresentam os espectro do solo de Patos de Minas e sua segunda derivada. As bandas na região próxima a 850 nm e 540 nm indicam a dominante presença de hematita, que é reportada na mineralogia desse solo (KER et al., 2005) e inferida pela cor (Tabela 1). Isso também é evidenciado nos picos negativos obtidos pela segunda derivada, em torno de 860 nm, 660 nm e 540 nm.

Na região espectral abaixo de 500 nm, a inclinação se assemelha à de goethita, que pode ser um indicativo da presença desse mineral, mas pode também depender da presença de MOS. Madeira Netto e Baptista (2000) demonstrou que a remoção da MOS em solo com alto teor de óxido de ferro altera a reflectância da amostra desde o ultravioleta ao infravermelho, e que na região espectral abaixo de 600 nm a reflexão aumenta. A MOS pode ainda mascarar as feições de absorção de outros constituintes do solo (DALMOLIN et al., 2005).

Os solos apresentados nas Figuras 37 e 39, e suas segundas derivadas, nas Figuras 38 e 40, têm feições similares ao anterior.

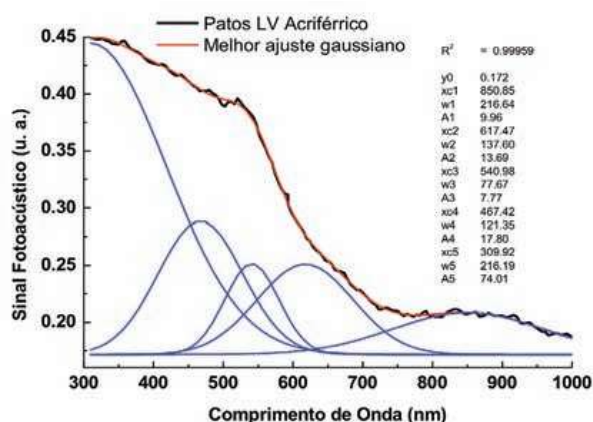


Figura 35. Espectros PA dos solos da região de Patos de Minas.

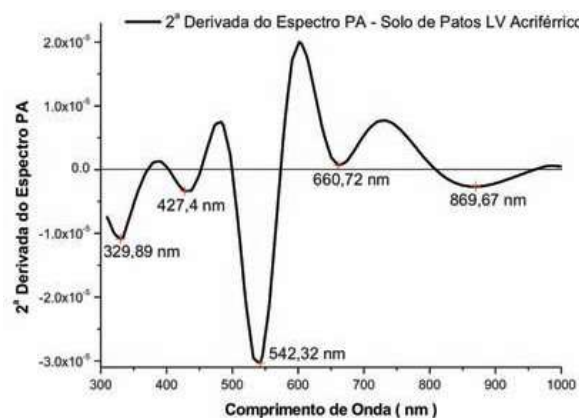


Figura 36. Segunda derivada do espectro PA do solo de Patos de Minas.

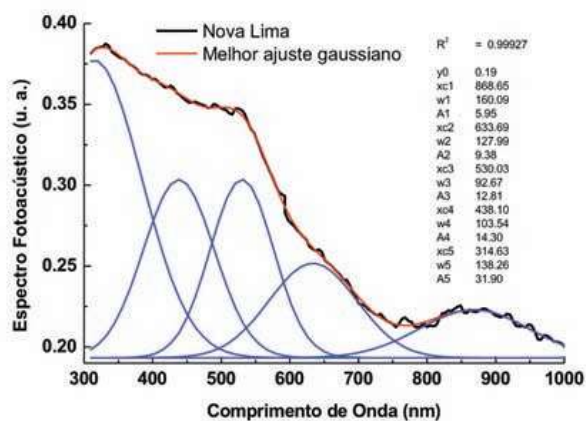


Figura 37. Espectros PA do solo de Nova Lima.

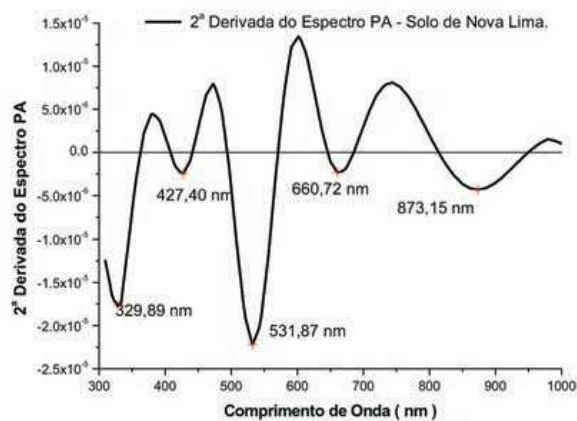


Figura 38. Segunda derivada do espectro PA do solo de Nova Lima.

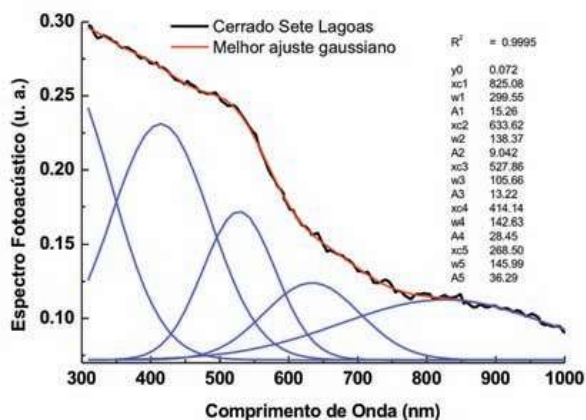


Figura 39. Espectros PA do solo de Sete Lagoas.

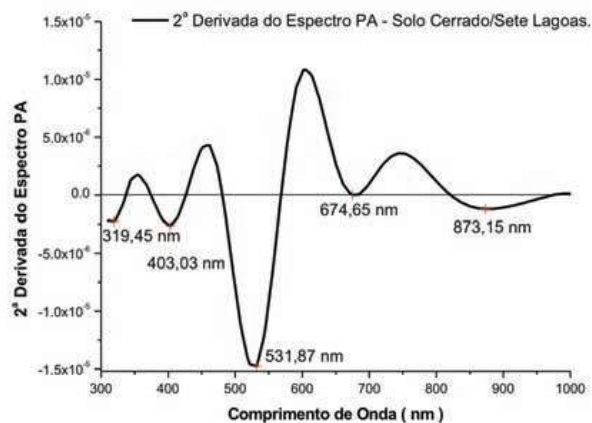


Figura 40. Segunda derivada do espectro PA do solo de Sete Lagoas.

A amostra de Nova Lima, Figura 37, tem feição muito próxima à de hematita apenas com uma inclinação mais acentuada abaixo de 450 nm, que pode ser indicativo da contribuição da MOS. Observa-se que o espectro na região visível sofreu um deslocamento para o azul, que pode ser influenciado pela presença de goethita e outras substâncias. Os picos negativos, Figura 38, indicam que, nesse solo, há tanto hematita como goethita, além de outras substâncias. Tal solo apresenta elevados teores de ferro (Tabela 1), sendo predominantemente hematítico, apresentando também os óxidos de ferro maghemita e goethita em sua mineralogia, além de caulinita e gibbsita (KER et al., 2005).

O espectro PA do solo de Cerrados de Sete Lagoas, Figura 39, é menos intenso que os anteriores. A região do infravermelho é pouco resolvida colaborando para um espectro mais monótono. Os picos da segunda derivada em 873,15 nm e 531,87 nm foram idênticos aos da Figura 40, que indica alto teor de hematita. Os deslocamentos dos picos e das bandas são indícios da influência de outras substâncias, como, a goethita. A região abaixo de 500 nm segue um crescimento muito similar ao espectro da goethita, mas a MOS pode estar contribuindo para essa feição espectral. Esse solo apresenta os dois óxidos em proporções similares, inferida por sua cor vermelho-amarela (Tabela 1). A presença de MOS pode ser notada pelo deslocamento do pico da segunda derivada em 674,65 nm (Figura 40).

As Figuras 41 e 42 apresentam o espectro PA do solo próximo ao Rio Paranaíba e a segunda derivada deste espectro, respectivamente.

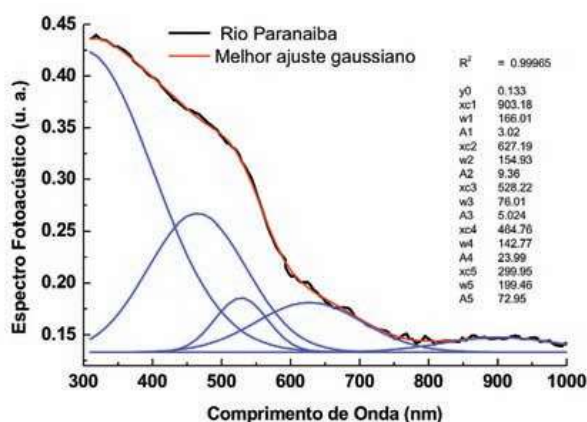


Figura 41. Espectros PA do solo de Rio Paranaíba.

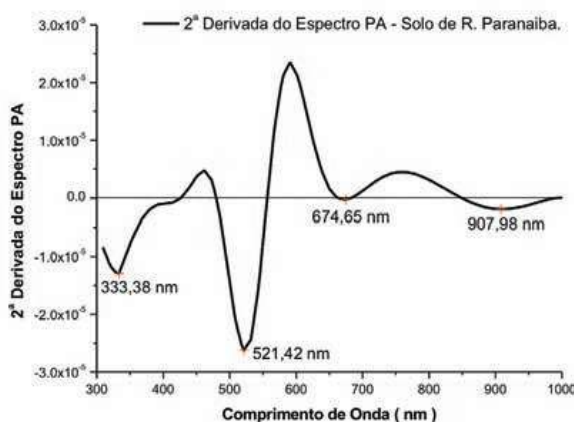


Figura 42. Segunda derivada do espectro PA do solo de Rio Paranaíba.

É um espectro de baixa resolução, mas que ainda pode indicar prováveis componentes. A banda ajustada no infravermelho indica a presença de goethita. Já a região abaixo de 500 nm também indica forte contribuição da goethita, o que condiz com sua cor vermelho amarela (Tabela 1). A

segunda derivada (Figura 42) tem picos negativos próximos a 900 nm, 670 nm e 520 nm. O primeiro valor é típico da goethita, mas os outros dois podem ser devido à influência de MOS, hematita e outros. As bandas em 650 nm dos espectros acima não foram bem resolvidas, além do mais, se deslocaram para valores acima, o que pode ser devido à presença da hematita e da MOS.

As vantagens da PAS em relação à espectroscopia por reflectância difusa (ERD) residem na facilidade de manusear a amostra; na instrumentação, que é imune ao efeito de espalhamento; no fato que o sinal obtido é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra; em não requerer acessórios especiais para adquirir os espectros no espectrofotômetro; em não necessitar usar a função de Kubera-Munk para corrigir o espectro e o custo por análise é menor.

Método fotopiroelétrico para detecção de impurezas em café torrado e moído

Neste caso, o café torrado e moído é um produto que tem recebido adulterantes, material de baixo custo ou mesmo de qualidade inferior. Os métodos tradicionais de detecção de fraude ou de qualidade são pouco eficazes, limitando-se a informar se há adulterantes ou não. Com base nessa situação, elaborou-se o desenvolvimento de uma metodologia e de uma instrumentação, o Analisador de Alimentos e Café (Ali-C), capazes de resolver ou minorar o problema de fraudes, especificamente no café torrado e moído (MELO, 2005).

Nesse sistema fototérmico (Ali-C), a amostra não recebe luz diretamente, apenas o feixe de luz branca modulada incide diretamente na face externa, enegrecida, da lâmina metálica que constitui a base do suporte de amostra. A face enegrecida maximiza a absorção de luz modulada, cuja frequência mantém a lâmina no regime termicamente fino. O detector fototérmico compacta a amostra dentro do seu suporte, maximizando a propagação do calor. Assim, uma onda térmica atravessa a amostra até o lado oposto onde se encontra um sensor de temperatura (Figura 43).

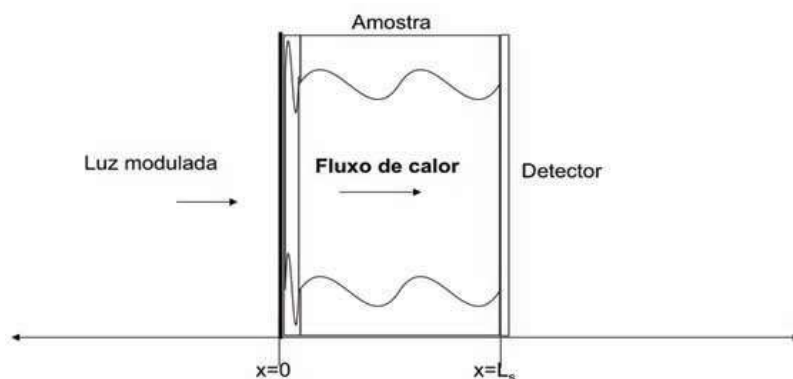


Figura 43. Esboço do sistema térmico similar ao do Ali-C.

Esse sensor converte a flutuação de temperatura em variação de voltagem, gerando o sinal elétrico que é captado pelo amplificador *Lock-in*. Por conseguinte, das equações 11 e 14, a impedância térmica de saída da lâmina do suporte de amostra é igual à impedância de entrada da amostra do pó de café e que a temperatura é a mesma nessa face. Logo, a voltagem piroelétrica na Eq. 24, $V(\omega)$, pode ser escrita na forma mais simplificada e de uso prático, como

$$V(\omega) \cong \frac{A_o}{\omega} e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a_s}} \ell_s} \quad (\text{Eq. 30})$$

sendo: A_o , um termo que depende da temperatura gerada, de alguns parâmetros térmicos dos meios envolvidos no sistema, da função de transferência do detector; a_s é a difusividade térmica e ℓ_s , a espessura da amostra. Normalizando a Eq. 30 pelo fator A_o , aplicando o logaritmo natural, Ln , e rearranjando, tem-se que a expressão da difusividade térmica do meio i é:

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \frac{\omega I_i^2}{(Ln(\omega V n))^2} \quad (\text{Eq. 31})$$

onde o índice i representa as amostras: puro (P), misturada (M) e impureza (I). A Eq. 31 se aplica a corpo sólido, mas o pó de café apresenta uma densidade aparente devido aos poros presentes por todo o volume. Para minimizar a presença desses poros, torna-se necessário o processo de prensagem para formar uma pastilha rígida, portanto, com baixa incidência destes. Uma correção é feita apenas usando a densidade do pó compactado, isso corresponde a dividir a espessura da amostra pela massa (kg) ou pelo peso (kgf). Deste modo, normaliza-se os valores das difusividades térmicas para os meios porosos.

Como a difusividade térmica é considerada uma “impressão digital” da amostra, então, ela é usada para distinguir entre a amostra pura e a adulterada comparativamente à amostra de impureza. Para isso, no caso de uma mistura binária, considerando-se o café em pó e os adulterantes como materiais que não interagem quimicamente entre si, tem-se que a relação para determinar o teor de impureza é da forma:

$$\%impureza = \frac{a_P^* - a_M^*}{a_P^* - a_I^*} \times 100 \quad (\text{Eq. 32})$$

sendo W e al^* , as difusividades térmicas normalizadas das amostras puras, misturadas e de impurezas, respectivamente. Aplicando a Eq. 31, já normalizada, na Eq. 32, obtém-se a relação para determinar o teor de impureza no café torrado e moído:

$$\%impureza = \left(\frac{m_I (Ln(\omega_I V n))}{n_M (Ln(\omega_M V n_M))} \right)^2 \left(\frac{\omega_P [l_P m_M (Ln(\omega_M V n_M))]^2 - \omega_M [l_M m_P (Ln(\omega_P V n_P))]^2}{\omega_P [l_P m_I (Ln(\omega_M V n_I))]^2 - \omega_I [l_I m_P (Ln(\omega_P V n_P))]^2} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 33})$$

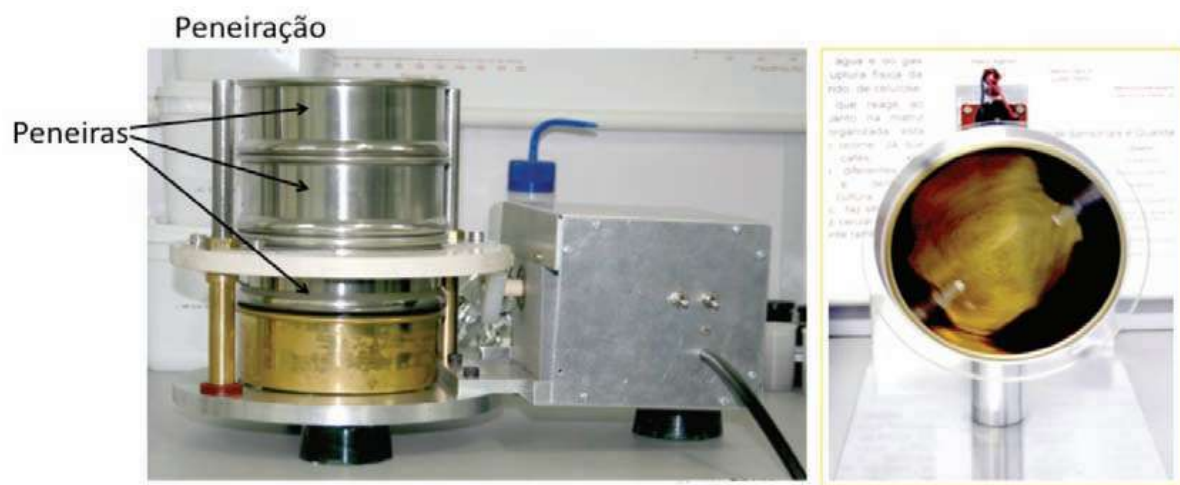
As medições experimentais são realizadas em frequência fixa, logo, teoricamente as frequências angulares que estão fora da expressão logarítmica se cancelariam. Como as frequências podem variar devido à instabilidade mecânica do *chopper*, elas foram mantidas na Eq. 33 para compensar a instabilidade causada no sinal fototérmico.

Procedimentos para a determinação dos teores de impurezas em café torrado e moído

A metodologia fototérmica para a determinação do teor de impureza não é destrutiva, não necessita de tratamento prévio da amostra, como extração do óleo com clorofórmio (lavagem), secagem e catação com uso de lupa. Para aplicá-lo basta realizar os passos seguintes:

1 – peneiração: passar por uma peneira com abertura menor que um milímetro para evitar que partículas maiores prejudiquem a superfície do sensor (Figura 44);

2 – misturador: o processo de peneiração provoca separação das partículas, sendo necessário tornar a misturá-las e homogeneizá-las (Figura 44);



Fotos: Washington Luiz de Barros Melo

Figura 44. Peneirador específico para café (esquerda) e misturador (direita).

3 – pesagem e armazenamento: as amostras tanto do café puro, quanto das misturas e das impurezas devem ser pesadas para definir um volume na câmara fototérmica. Para material de baixa densidade, deve-se pesar cerca de um grama, enquanto para aqueles com mais alta densidade se pesa até dois gramas (Figura 45). Após cada pesagem, as amostras são guardadas em recipientes rotulados e protegidas da luz ambiente (Figura 45);



Fotos: Washington L. de B. Melo

Figura 45. Pesagem e armazenamento.

4 – colocação no suporte de amostra: esse é um procedimento que deve ser muito cuidadoso. O dispositivo mostrado na Figura 46 (esquerda) é usado para esse fim. Ele é composto por duas partes: um funil e uma base com um cone central. Monta-se o funil sobre a base; em seguida, despeja-se o pó através do funil para encher a base. Procura-se distribuir o pó uniformemente na base. Feito isso, remove-se o funil e coloca-se o suporte de amostra sobre a base, fechando-a. Gira o conjunto e remove-se a base com cone. O resultado é o vulcãozinho mostrado na Figura 46 (direita). Desta forma, a amostra está pronta para a próxima etapa;



Fotos: Valentim Monzane

Figura 46. Dispositivos de colocação de amostra, funil e base cônica (esquerda), suporte de amostra com o pó de café no formato de vulcãozinho (direita).

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

5 – medição: é realizada no sistema Ali-C (Figura 47) controlado por computador por meio do programa de aquisição de dados (Figura 48). Antes da medição, algumas informações devem ser fornecidas ao programa, principalmente os padrões de pureza e impureza com os quais a amostra será comparada. Após cada medida, o programa calcula o percentual de impureza naquela amostra e apresenta graficamente.

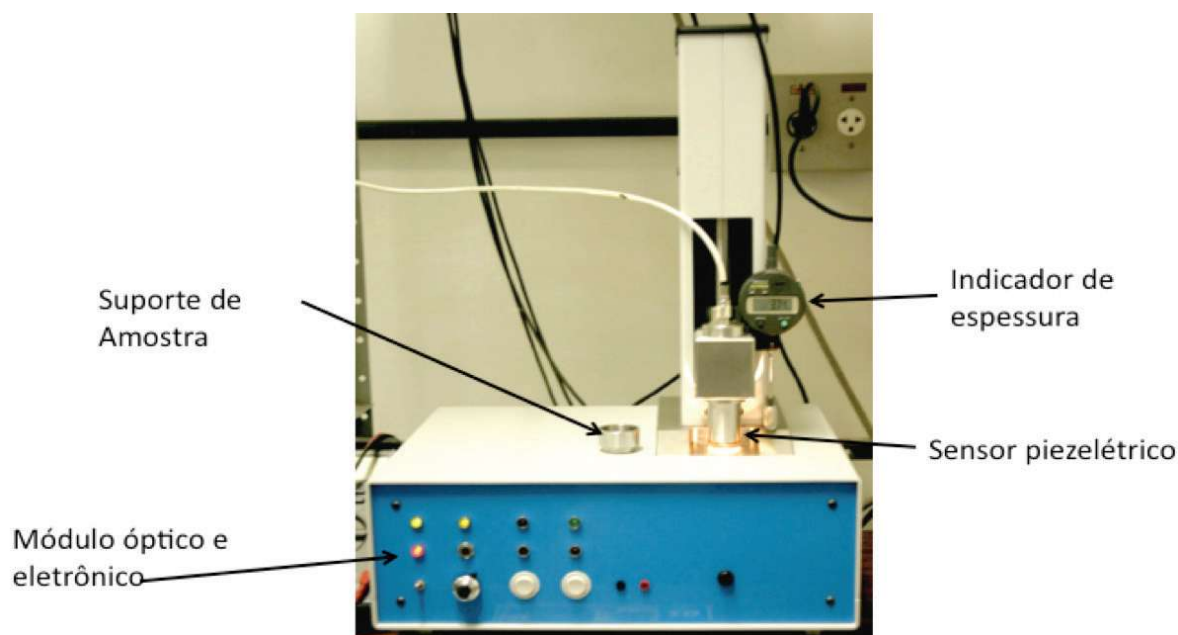


Foto: Washington L. de B. Melo

Figura 47. Sistema Ali-C.

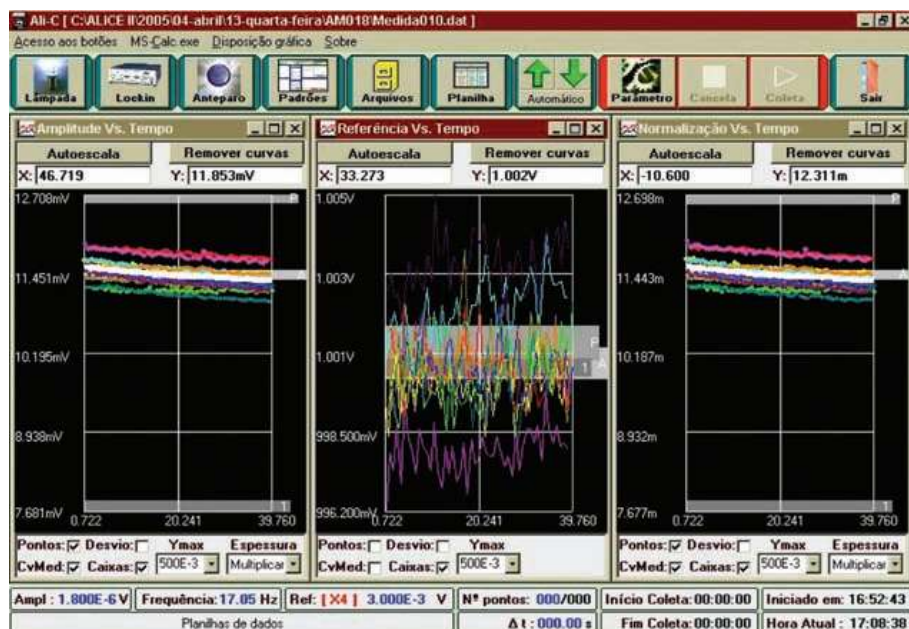


Figura 48. Tela de operação do programa de aquisição de dados do Ali-C.

Aplicação do Ali-C na determinação de impurezas no café torrado e moído

Dois cafés comerciais de origens e torras diferentes foram usados nesta aplicação, sendo o adulterante cascas e paus de café torrados e moídos. Inicialmente, esses produtos foram submetidos aos procedimentos acima descritos. Em seguida, foram adulterados nos percentuais: 10, 15, 20 e 30, por serem valores típicos de adulterações.

O sinal fototérmico no Ali-C é obtido após a detecção de sua fase, fazendo uma varredura angular do sinal elétrico no intervalo de -180° a $+180^\circ$ para determinar as intensidades máximas. Esse processo de medição fornece uma curva senoidal da qual só interessam os valores de pico dos sinais dentro da variação de $\pm 10^\circ$ em torno dos máximos. A frequência usada na obtenção desses dados foi cerca de 13 Hz; o tempo de aquisição foi cerca de 40 segundos. Para os cálculos da difusividade térmica, utilizou-se os valores médios dos sinais máximos, obtendo-se a diferença entre os máximos negativo e o positivo; seguindo da normalização do valor resultante e da aplicação desse às equações 31 e 33.

Os pontos apresentados na Figura 49 são os valores médios da difusividade térmica normalizada de 15 medições em função dos percentuais de adulterantes, obtidos usando a Eq. 31.

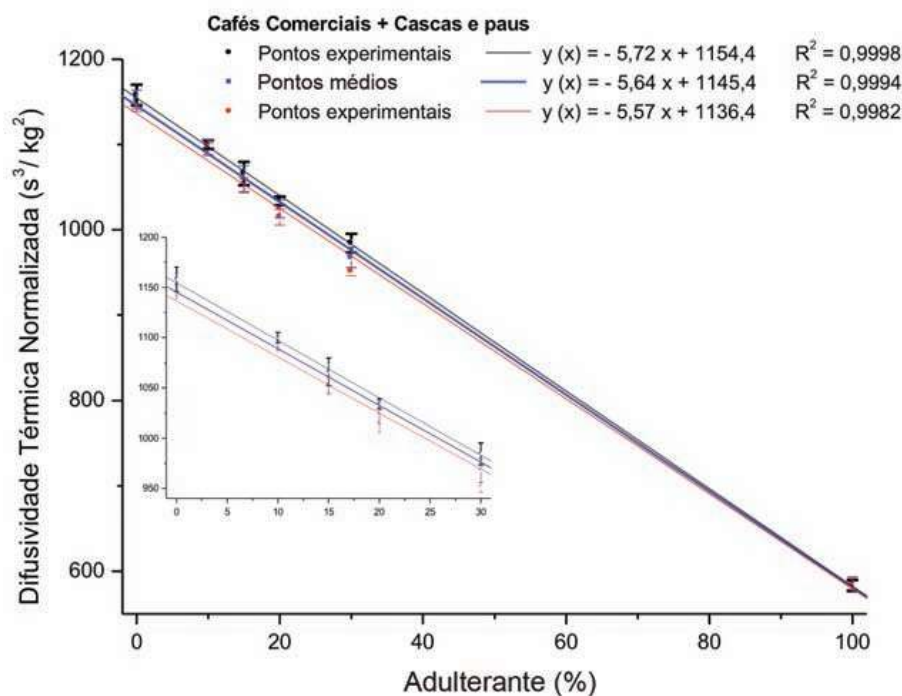


Figura 49. Difusividades térmicas normalizada pelo peso de pós de cafés *versus* percentuais de adulterações por cascas e paus. As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos pelas equações de retas apresentadas na legenda interna e as barras de desvio padrão. A figura interna é a expansão para visualizar as superposições das barras de desvio padrão.

Também apresenta a média desses pontos e suas barras de desvio padrão. Na legenda interna à figura estão as equações de retas obtidas dos ajustes lineares dos pontos experimentais. As funções lineares para melhor ajuste são expressas pela Eq. 34:

$$\alpha_M^*(\% \text{ impureza}) = - \left(\frac{\alpha_P^* - \alpha_P^*}{100} \right) \cdot \% \text{ impureza} + \alpha_P^* \Rightarrow y(x) = ax + y_o \quad (\text{Eq. 34})$$

Para evidenciar as superposições das barras de desvio padrão, essa figura apresenta uma ampliação da região de baixos percentuais de adulterações. Observa-se como as barras de desvio padrão se sobrepõem, que indicam a equivalência entre as medições. A reta média pode ser tomada como Função de Calibração do sistema Ali-C.

A Figura 50 apresenta a relação gráfica entre os valores percentuais determinados pela metodologia *versus* os valores teóricos.

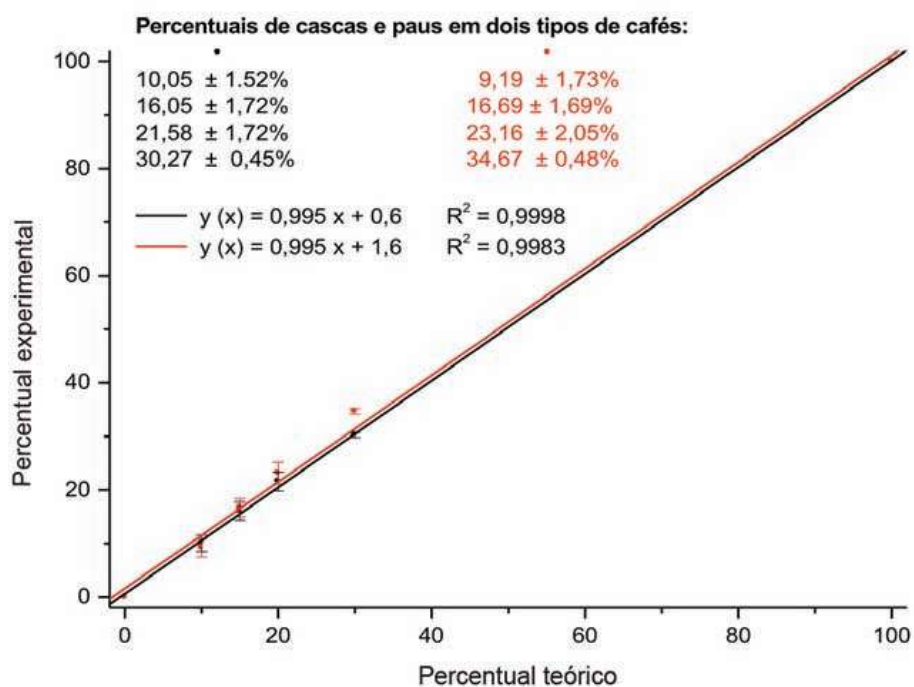


Figura 50. Relação entre os percentuais determinados *versus* os teóricos. As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos pelas equações de retas apresentadas na legenda interna. Os valores em preto e em vermelho correspondem aos pontos nesta figura.

Na legenda interna, tem-se as colunas de valores percentuais de adulterantes para os dois tipos de cafés usados nessa demonstração. Observa-se que as inclinações das retas são iguais e as superposições das barras de desvio

padrão indicam serem independentes do tipo de café, e que os valores determinados estão dentro do esperado. Isso demonstra que o método e o sistema são capazes de determinar significativas quantidades de adulterantes no pó de café. Acredita-se que as discrepâncias entre elas foram causadas pelo artefato instrumental com diferenças nas intensidades de luz, no acoplamento fototérmico do sensor e no tipo do pó de café usado que necessitam de correções.

Assim, fica demonstrado mais uma aplicação do efeito fototérmico com finalidade na qualidade de produto, sendo o instrumento Ali-C muito capaz para este fim.

Aplicação do efeito fotoacústico na determinação de porosidades em membranas vítreas.

Tradicionalmente, esse tipo de medição é realizado por meio do porosímetro de mercúrio ou por densidade. O método por mercúrio é destrutivo, de alto custo, necessitando diversas horas para realizar uma análise, enquanto aquele por densidade, apesar de ser simples, é impreciso. O método fotoacústico aqui apresentado é não destrutivo, de baixo custo, de curto tempo de análise, e não sendo intrusivo, a amostra pode ser reaproveitada, podendo ser considerado um método a seco (YASUDA; MELO, 2005).

Preparação das membranas vítreas

Essas membranas foram processadas utilizando-se como matéria prima garrafas de vidro encontradas no comércio em geral. Estas foram trituradas até obterem a forma de pó. Os pós vítreos foram peneirados e separados em duas granulósidades diferentes: pós entre 106 μm (150 Tyler/Mesh) e 212 μm (65 Tyler/Mesh) e pós entre 212 μm e 500 μm (32 Tyler/Mesh).

As membranas vítreas foram produzidas através da técnica de preenchimento (ASSIS, 1998) com a adição de diferentes porcentagens de material inerte: 10, 20, 30 e 40, para a formação dos poros. O material inerte usado foi NaCl (Synth P.A. – P.M. 58,44) com granulósidade cerca de 200 μm e a sinterização da mistura ocorreu em um patamar de 700 °C por 60 min, sendo o aquecimento na taxa de 5 °C/min. O resfriamento ocorreu de forma lenta conforme a perda de calor do forno. Após a sinterização, dois processos foram realizados: processo 1 – um lote das membranas foi lixado até uma espessura padronizada em 4 mm e 35 mm de diâmetro. Em seguida, lavados em água corrente, durante cerca de 48 horas, para a remoção da fase inerte; processo 2 – um outro lote foi primeiro lavado e depois lixado nas mesmas condições e dimensões das anteriores.

As medidas PA foram obtidas no espectrômetro fotoacústico da Embrapa Instrumentação. As membranas vítreas apresentam alto espalhamento e transmissão difusa da luz, isto é, são amostras semitransparentes. Devido

a essas características, aplicou-se os modelos de Rosencwaig e Gersho (1976) e de Melo (1992).

As membranas foram colocadas dentro de dois suportes idênticos de alumínio, sendo a base de um deles revestida por uma camada de tinta nanquim (Suporte P – preto), e a do outro mantida em seu estado original (Suporte B – branco). Os sinais PA dos suportes vazios apresentaram comportamentos proporcionais ao inverso da frequência.

Com o suporte B, as amplitudes dos sinais PA das membranas nas diferentes porosidades não apresentaram distinções significantes, as amplitudes decaíram com o inverso da frequência (f^{-1}). Já com o uso do suporte P, a luz transmitida através da amostra é absorvida pela camada de tinta, que a converte em calor, resultando em diferente comportamento das amplitudes do sinal PA em relação àquele obtido com o suporte B. O contato entre as membranas e o suporte de amostras não é direto, isto é, a rugosidade da superfície mantém uma fina camada de gás entre a membrana e a superfície do suporte.

Aplicando-se a razão entre os sinais PA das membranas, normalizados pela massa, obtidos no suporte P e no suporte B (Eq. 35), distinguiu-se cada membrana em relação a sua porosidade. Para membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm e com grãos entre 212 μm e 500 μm , as razões podem ser vistas nas Figuras 51 a 54.

$$R = \frac{\text{amplitudePA}(\text{sup} - P)}{\text{amplitudePA}(\text{sup} - B)} \quad (\text{Eq. 35})$$

As Figuras 51 e 53 correspondem às amostras tratadas pelo processo 1, enquanto que as Figuras 52 e 54 correspondem ao processo inverso (processo 2). Observa-se diferenças nos níveis das amplitudes do sinal PA normalizadas em relação aos dois processos na produção das membranas.

Possivelmente isso é devido às diferenças que ocorrem nas superfícies dessas membranas, ou seja, as membranas obtidas no processo 1 apresentaram baixa resistência mecânica comparadas àquelas obtidas no processo 2, causando mais espalhamento e baixa transmissão de luz. Para as membranas menos porosas, o sinal PA normalizado é menos sensível à dependência da frequência e cresce à medida que a porosidade aumenta.

As Figuras 55 e 56 ilustram a dependência da amplitude do sinal PA normalizado com a porosidade das membranas na frequência de modulação de 400 Hz. Isso corresponde à determinação da porosidade das membranas usando-se apenas uma frequência de modulação e uma varredura no tempo, implicando em uma diminuição do tempo de análise. A escolha dessa frequência é devido à tendência das curvas se tornarem mais constantes a partir desse valor em diante.

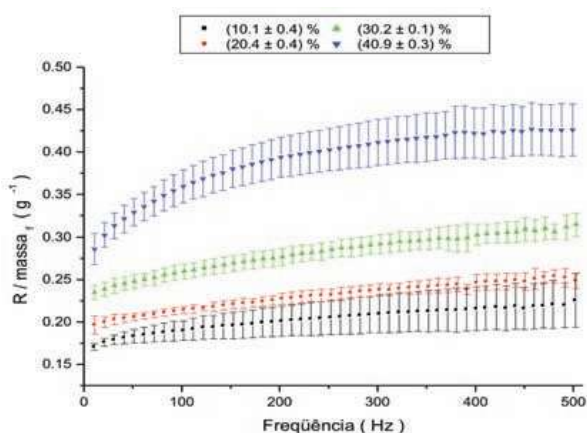


Figura 51. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm, tratadas pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

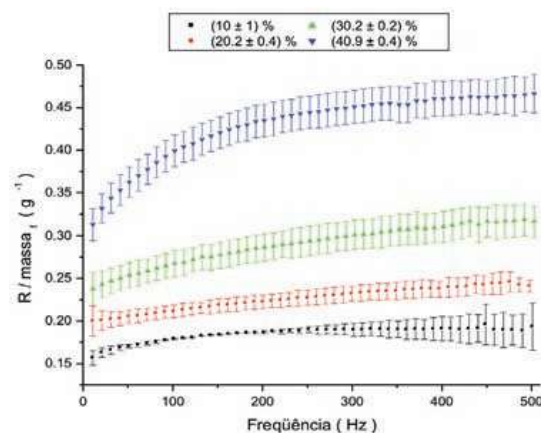


Figura 52. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm, tratadas pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

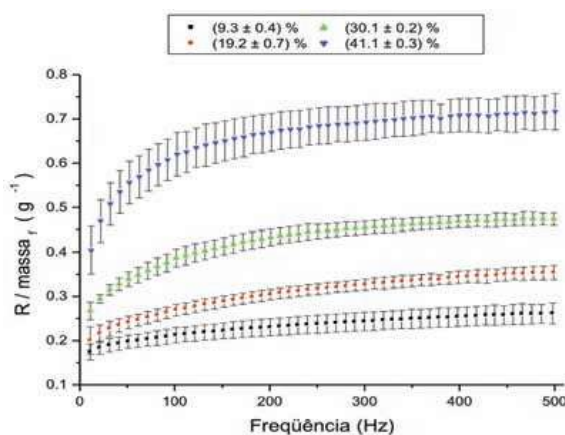


Figura 53. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm, tratadas pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

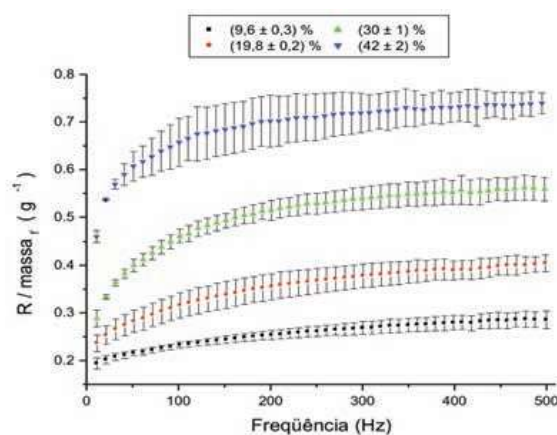


Figura 54. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm, tratadas pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

Os sinais PA normalizados na frequência de 400 Hz, das Figuras 55 e 56, apresentaram um perfil de comportamento muito similares, porém para membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm não houve grandes diferenças quanto ao processo 1 e 2 de tratamento das membranas, enquanto que para membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm houve uma maior distinção. Este fato se atribui, possivelmente, ao tamanho dos poros e das partículas vítreas das membranas.

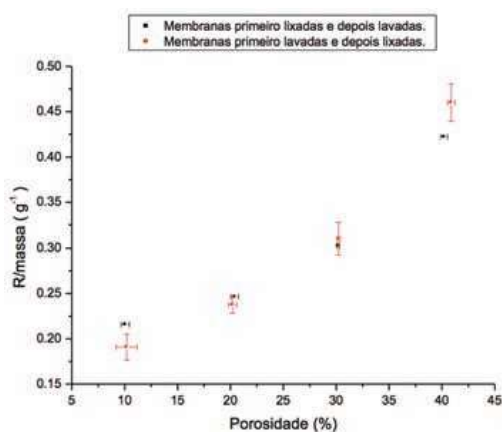


Figura 55. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm .

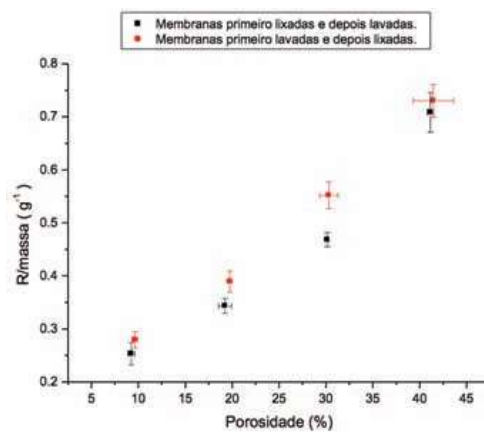


Figura 56. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 212 μm e 500 μm .

Por meio dos resultados acima, conclui-se que a técnica PA é uma ferramenta promissora em estudos de membranas vítreas, nas quais foi possível distingui-las quanto a sua porosidade e a sua superfície. O fato dessas membranas serem altamente espalhadoras e transmissoras de luz visível as tornam um caso especial na obtenção do sinal PA. Desta forma, outros tipos de amostras de diferentes estruturas e opacidade podem ser analisadas através dessa técnica não intrusiva e não destrutiva, já que as amostras podem ser reaproveitadas após as análises.

Considerações finais

Assim, demonstrou-se a potencialidade do uso da espectroscopia fotoacústica na obtenção de informações ópticas (β), térmicas da amostra (μ) e metodologias para detectar diferentes características físicas em materiais com a finalidade de identificar ações impróprias em produtos de alto valor econômico e ambiental. Esta é uma rápida amostragem das possibilidades de uso dessas técnicas no estudo de materiais e desenvolvimentos de metodologias para o agronegócio. Há, na literatura científica, um volume muito grande de aplicações delas nas mais variadas áreas da ciência abrangendo desde a física aplicada a ecologia, passando pela medicina, biologia e agricultura, entre outras. A quantidade de aplicações, por exemplo, de fotoacústica é imensa, associado à fotopiroelétrica na identificação de propriedades físicas da matéria, e às demais técnicas desta família com objetivos similares. O leitor interessado pode encontrar muitas outras aplicações agrônômicas de fotoacústica. São ferramentas para estudar a vastidão de casos de doenças em humanos, em animais e em plantas.

Referências

- ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. **Photothermal science and techniques**, London: Chapman & Hall, 1996. 241 p. (Série Physics and its Applications, 10).
- ASSIS, O. B. G. **Processamento de filtros de vidro pela técnica de preenchimento para aplicações em microfiltração**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1998. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 25).
- BARRON, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 37, p. 499-510, 1986.
- CHAUCHOIS, A.; ANTCZAK, E.; DEFER, D.; CARPENTIER, O. Formalism of thermal waves applied to the characterization of materials thermal effusivity. **Review of Scientific Instruments**, New York, v. 82, n. 7, p. 074902, 2011.
- CHIRTOC, M.; MIHAILESCU, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. **Physical Review B**, [S. l.], v. 40, n. 14, p. 9606-9617, 1989.
- COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector: **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. p. 59-61, 1984.
- DADARLAT, D.; VISSER, H.; BICANIC, D. An improved inverse photopyroelectric cell for measurement of thermal effusivity: application to fatty acids and triglycerides. **Measurement Science and Technology**, [S. l.], v. 6, p. 1215-1219, 1995.
- DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLANT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 481-489, 2005.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M. Prediction of soil available phosphorus using Fourier transform infrared-photoacoustic spectroscopy. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 35, p. 119-122, 2007.
- DU, C.; LINKER, R.; SHAVIV, A. Identification of agricultural Mediterranean soils using mid-infrared photoacousticspectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 85-90, 2008a.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; MANG, J. B.; ZHU, A. N. Study on the soil mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, [S. l.], v. 28, p. 1242-1245, 2008b.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; CHEN, X. Q.; ZHU, A. N.; ZHANG, J. B. Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 49, p. 32-37, 2009.
- FARIA, R. M.; MELO, W. L. B.; PAWLCICKA, A.; SANCHES, R.; YONASHIRO, M. Photopyroelectric spectroscopy of poly(3-butylthiophene) films. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 55-57, p. 269-274, 1993.
- FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245-257, 2004.

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. São Carlos, 2007. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências–Química analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto.

GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Role of organic material in obliterating the effects of iron on color and on spectral reflectance of Brazilian tropical soil. **International Journal of Remote Sensing**, London, v. 191, p. 969-979, 1998.

GARCIA-QUIROZ, A. **Aplicação de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais catalíticos e argilosos**. Campinas, 2002. 169 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

KATO, L. A.; BELLINI, M. Atribuição de significados biológicos às variáveis da equação logística: uma aplicação do cálculo nas ciências biológicas. **Ciência & Educação**, Bauru, v. 15, n. 1, p. 175-88, 2009.

KER, J. C.; CARVALHO FILHO, A.; OLIVEIRA, C. V.; SANTOS, H. G.; SIMÕES, D. F. F. Guia de excursão. In: REUNIÃO NACIONAL DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS, 7., 2005, Viçosa. Viçosa, MG.: UFV; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. Piracicaba, [s.n.], 1998. 172 p.

MADEIRA NETTO, J. S.; BAPTISTA, G. M. M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2000. 55 p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 25).

MANDELIS, A; ZVER, M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 57, n. 9, p. 4421-4430, 1985.

MELO, W. L. B. **Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos**. São Carlos, 1992. 111 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

MELO, W. L. B; FARIA, R. M. Photoacoustic procedure for a measuring thermal parameters of transparent solids. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 67, n. 26, p. 3893-3895, 1995.

MELO, W. L. B. **Desenvolvimento do sistema analisador de alimentos e café** – Ali-C. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005. 78 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 19).

MELO, W. L. B.; PIRES, G. G.; LÓIO, D. A.; VAZ, C. M. P. **Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica nos estudos de solos intactos**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 101).

MELO, W. L. B.; LÓIO, D. A.; VIANA, J. H. M. **Aplicação da espectroscopia fotoacústica na identificação de componentes do solo**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010, 8 p. (Embrapa Instrumentação. Comunicado Técnico, 114).

OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia para reconhecimento**. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

PAIVA, R. F.; BARJA, P. R. Células fotoacústicas para medidas em materiais biológicos: projetos e aplicações. In: ENVIRONMENTAL AND HEALTH WORLD CONGRESS – EHWC, 1., 2006, Santos. **Proceedings...** Santos: [s. n.], 2006. P. 332-335.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 47, p. 64-69, 1976.

ROSENCWAIG, A. **Photoacoustic & Photoacoustic Spectroscopy**. New York: John Wiley, 1980.

SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 528-536, 1998.

SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 70, p. 1262-1269, 1985.

SISTEMA Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, DF: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. C412 p.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In: **ENCYCLOPEDIA of Surface and Colloid Science**. [S. l.]: Marcel Dekker, 2002. p. 1438-1446.

TORRENT, J.; BARRON, V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite. **Clays and Clay minerals**, Nova York, v. 51, n. 3, p. 309-317, 2003.

YASUDA, M. T.; MELO, W. L. B. A new method to determine open porosity and permeability constants of openpore sintered glasses by photoacoustic technique. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 319, 259-264, 2005.