# UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

Dercy Felix da Silva

"A comparação entre um microfone de eletreto e um LDR como detectores de luz num sistema de espectroscopia ótica"

> São José dos Campos, SP 2006

## Dercy Felix da Silva

"A comparação entre um microfone de eletreto e um LDR como detectores de luz num sistema de espectroscopia ótica"

> Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientador: Prof. Dr. Daniel Acosta Avalos

São José dos Campos, SP 2006

#### S579c

Silva, Dercy Felix da

A comparação entre um microfone de eletreto e um LDR como detectores de luz num sistema de espectroscopia ótica/ Dercy Felix da Silva. São José dos Campos: Univap, 2006.

58f.: il.; 30cm.

a

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

Espectroscopia óptica 2. Fotoacústica 3.
Luz pulsada 4. Resistência dependente de luz - LDR
.I.Avalos, Daniel Acosta, Orient. II.Título
CDU:543.42

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processo fotocopiador 9ú transmissão eletrônica.

Assinatura do Aluno:

Data: 24/04/06

### "A COMPARAÇÃO ENTRE UM MICROFONE DE ELETRETO E UM LDR COMO DETECTORES DE LUZ NUM SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA ÓTICA"

Dercy Felix da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. PAULO ROXO BARJA (UNIVAP)

Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco Diretor do IP&D - UniVap

## DEDICATÓRIA

A Deus que sempre esteve presente, me incentivando nos momentos difíceis, momentos em que não achava saída e ELE sempre me deu a solução, à luz para conclusão desse trabalho.

A uma pessoa muito especial que no momento certo me acolheu e com sua ajuda hoje posso concluir esse trabalho, **Professor Daniel.** 

A minha esposa Patrícia e aos meus filhos Davi e Amanda, que sempre estiveram ao meu lado, nos principais momentos de minha vida, dando-me todo amor, incentivo e apoio para seguir em frente.

Aos meus pais Maria Rosa e José Olimpio (In memóriam) pela educação, pelo amor, carinho, dedicação.

Aos meus irmãos Erci, Cleide, Aguinaldo e Karina que sempre estiveram do meu lado nos momentos alegres e também nos momentos tristes.

A um amigo companheiro de curso **Amintas Brito** que jamais esquecerei pela sua humildade e pela sua bravura.

A todos os colegas da turma de Bioengenharia e por fim a todos os colegas que sempre torceram pelo o meu sucesso.

## AGRADECIMENTOS

## A Deus

Ao Prof. Dr. Daniel Acosta Avalos, orientador neste trabalho, companheiro e amigo no desenvolvimento deste trabalho. Que Deus conserve a sua capacidade, inteligência e sabedoria.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco diretor do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UniVap.

Ao Prof. Dr. Egberto Munin, Professor do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UniVap.

Aos Professores que compõem a mesa de banca examinadora deste trabalho.

As conquistas foram feitas para todos os seres humanos, mas nem todos conseguem alcançá-las, somente aqueles que buscam com bravura, determinação e coragem é que irão alcançá-las e conquistá-las

Dercy Felix da Silva

#### RESUMO

A resistência dependente de luz (LDR) é um sistema de detecção comumente usado em sistemas de controle de luminosidade. Por ser um sensor de baixo custo, ele é utilizado como detector de luz em vários aparelhos. Neste trabalho foi testada sua utilidade como sensor de luz num sistema de espectroscopia ótica. Para comparar os espectros obtidos foi usado também um microfone de eletreto, pois ele também serve para medir o espectro de transmissão através do efeito fotoacústico. O sensor LDR foi fixado num circuito divisor de tensão, e sua voltagem no circuito foi medida. Primeiro foi estudada a voltagem do LDR em resposta a estímulos luminosos contínuos e pulsados. No caso de estímulos contínuos, foi usado como fonte de luz um laser He-Ne e a potência da luz incidente foi variada usando um sistema de polarizadores cruzados. A curva da voltagem em função da potência mostrou que, para potências acima de 1 mW, a voltagem depende do inverso da raiz quadrada da potência da luz. No caso de estímulos pulsados foi utilizada a mesma fonte de luz, e o feixe de luz foi pulsado a 71 Hz usando um modulador mecânico. O sinal pulsado foi detectado com um amplificador lock-in. Neste caso, acima de 1 mW pode-se observar que a dependência funcional também foi o inverso da potência. Também foi analisada a resposta da voltagem em função da freqüência dos pulsos, e foi possível calcular o tempo de resposta do LDR (aproximadamente 30 ms). Para obter os espectros de absorção, foi usado um sistema de espectroscopia fotoacústica. No lugar da célula fotoacústica foi colocado o LDR no circuito divisor de tensão ou o microfone de eletreto. As amostras foram 5 diferentes tipos de cachaças envelhecidas. Os resultados obtidos mostram que o LDR pode ser empregado como sensor num sistema de espectroscopia, porém somente para comprimentos de onda abaixo de 500 nm, pois acima desta região a forma de normalizar os espectros não é igual à usada comumente. Também foi observado que ele é muito mais sensível do que o microfone de eletreto. Concluímos que o LDR pode ser utilizado num sistema de espectroscopia de luz pulsada, porém com o protocolo de normalização adequado.

Palavras Chave: LDR, luz contínua, luz pulsada, microfone de eletreto.

#### ABSTRACT

The light dependent resistor (LDR) is a detection system commonly used in luminous control systems. Because it is a low cost sensor, it is used in several common devices. In this work its use was studied as a light sensor in an optical spectroscopy system. To compare the obtained spectra an electret microphone was also used, because it can be used to measure the transmittance spectrum through the photoacoustic effect. To use this sensor it was put in a voltage divider circuit and the LDR voltage was measured. First the LDR voltage was studied in response to continuous and pulsed luminous stimuli. For a continuous stimulus, a He-Ne laser was used as a light source and the incident light power was changed using two crossed linear polarizers. The voltage curve as a function of light power shows that for powers higher than 1 mW the voltage is a function of the inverse of the square root of the light power. In the case of a pulsed stimulus the same light source was used, the light beam was pulsed at 71 Hz using a mechanical chopper, and the signal was detected using a lock-in amplifier. In this case, for powers higher than 1 mW it is observed a functional dependence as the inverse of the power. The response of the voltage as function of the pulse frequency was also analyzed and it was possible to determine the time response of the LDR (about 30 ms). To obtain the absorption spectra, a photoacoustic spectroscopy system was used. In place of the photoacoustic cell, the LDR in the voltage divider circuit or the electret microphone was put. Five different types of cachaças were analyzed. The results obtained show that the LDR can be used as a sensor in a spectroscopy system, but only for wavelengths lower than 500 nm, because for higher wavelengths the normalization protocol is not the same as that commonly used. It was also observed that the LDR is much more sensitive than the electret microphone. It was concluded that the LDR can be successfully used in a system of spectroscopy with pulsed light, provided the appropriate normalization protocol is used.

Key-words: LDR, continuous light, pulsed light, electret microphone

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro Eletromagnético19
Figura 2: Circuito divisor de tensão mostrando a posição do LDR27
Figura 3: Desenho de um LDR. Pode-se observar que o formato dele é cilíndrico, com duas
pontas metálicas no extremo inferior27
Figura 4: Desenho do corpo cilíndrico de latão usado para fixar o LDR28
Figura 5: Voltagem do LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz
contínua. A figura interna mostra que após 2 mW de potência a curva continua caindo suavemente32
Figura 6: Gráfico log-log dos dados observados na figura 5. A linha após 1 mW representa o
melhor ajuste linear aos dados. O parâmetro do ajuste foram: $1,44 \pm 0,01$ para o coeficiente linear
$e -0.55 \pm 0.01$ para o coeficiente angular33
Figura 7: Amplitude da voltagem (sinal) do LDR no circuito divisor de tensão em função da
freqüência de pulsos do feixe de luz34
Figura 8: Quadrado do inverso da amplitude do sinal em função do quadrado da freqüência. Os
dados usados são os mesmos da figura 7. Observamos que a curva da figura 7 transformou-se
numa linha reta como pode ser observado a partir da Equação 1. A linha representa o ajuste linear
de todos os pontos do gráfico. Os parâmetros do ajuste foram: $8,8 \pm 1,1$ para o coeficiente linear e
$4,1 \ge 10^{-2} \pm 2,3 \ge 10^{-4}$ para o coeficiente angular35
Figura 9: Fase do sinal do LDR36
Figura 10: Amplitude da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência
do feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 17 Hz36
Figura 11: Gráfico log-log dos dados observados na figura 10. A linha representa o melhor ajuste
linear aos dados após 1 mW. Os parâmetros do ajuste foram: $2,4 \pm 2,4 \times 10^{-3}$ para o coeficiente
linear e $-2 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-3}$ para o coeficiente angular37
Figura 12: Fase da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do
feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 17 Hz38

Figura 17: Fase do sinal de referência obtida no microfone de eletreto. Observa-se que ele é praticamente constante em -  $176^{\circ}$  com oscilações de  $\pm 2^{\circ}$ .----43

Figura 18: Amplitude do sinal de referência obtido com o LDR. Observamos que a forma da curva é diferente daquela do sinal de referência obtido com o microfone de eletreto.----43 Figura 19: Fase do sinal de referência obtido com o LDR. Pode ser vista uma queda na fase de aproximadamente 15° por volta dos 500 nm. Esta queda está relacionada com o gap de energia do semicondutor que compõe o LDR. Também pode ser observado que o valor da fase muda muito com o comprimento de onda, mostrando que ele tem sensibilidade diferente para diferentes comprimentos de onda, diferente da membrana do eletreto que se comporta como um corpo preto.-----44

Figura 20: Espectro de absorção obtido para a amostra 1 com o microfone de eletreto. O intervalo de medição vai de 350 nm até 800 nm. Os valores negativos aparecem por um problema na normalização do sinal, pois o modelo em Marquezini et al. (1991) supõe que não existe transmissão de calor do líquido analisado para a câmara fotoacústica, o que não aconteceu neste caso.-----46

```
Figura 21: Espectro de absorção obtido para a amostra 1 com o LDR. O intervalo de medição vai de 300 nm até 700 nm.-----46
```

```
Figura 22: Espectro de absorção obtido para a amostra 2 usando o microfone de eletreto. A faixa de medição está entre 350 nm e 700 nm.----47
```

# LISTA DE TABELAS

Tabela I: Picos e bordas de absorção observados com a espectroscopia feita nas	diferentes
amostras com os dois sensores de luz utilizados	53
Tabela II: Relação entre a cor da luz absorvida por um composto e a cor observada no c	composto
	54

# LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a: Coeficiente de Absorção

 $\lambda$ : Comprimento de onda

π: Pi (3,14159)

AsGa: Arseneto de Gálio

C: Coulomb

CdS: Sulfeto de Cádmio

cm: Centímetro

DC: Corrente Direta

E: Energia

exp: função exponencial

f: Freqüência

He-Ne: Hélio Neônio

Hg: Mercúrio

Hz: Hertz

I: Corrente

kHz: kiloHertz

 $k\Omega$  : kiloOhm

*l*: espessura da amostra

LDR: Light Dependent Resistance (Resistência dependente de luz)

MIC: Microfone

mm: milímetro

ms: milisegundo

mW: miliWatts

nm: nanômetro

R: Resistência

T: Transmitância

u.a.: Unidade Arbitrária

UV: Ultravioleta

V: Volts

Xe: Xenônio

 $\tau$ : Tempo de resposta do sistema

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	-17
2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 – Espectroscopia	-19

2.2 – A Resistência LDR	21
2.3 – O Microfone de eletreto	22
2.4 – O Efeito Fotoacústico	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 – Circuito divisor de tensão para uso com LDR	27
3.2 – Calibração do LDR	28
3.2.1 – Luz contínua	29
3.2.2 – Luz pulsada	29
3.3 – Medição dos espectros	30
3.4 – Amostras	31
4. RESULTADOS	32
4.1 – Caracterização do LDR	
4.2 – Espectroscopia	40
4.2.1 – Espectros de referência	40
4.2.2 – Espectros das amostras	45
5. DISCUSSÃO	52
6. CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS	57

## 1. INTRODUÇÃO

A natureza física da luz estudada por vários cientistas, resultou em diversas teorias, mas, somente no século XIII é que esses estudos a respeito de seu comportamento apresentaram desenvolvimento significativo. Dentre todas as teorias a que contribuiu para o crescimento da espectroscopia foi o estudo do fenômeno da dispersão da luz (NUNES, 2003).

Nos experimentos científicos para análise espectral são usados instrumentos denominados espectrômetros, que possuem uma fonte de radiação que emite continuamente numa faixa de freqüências eletromagnéticas. Nestes instrumentos uma radiação é dirigida até uma amostra, que se encontra numa célula. Antes ou após a radiação atravessar a amostra, as diferentes freqüências da radiação são separados pelo monocromador que dispersa e seleciona cada componente através de uma fenda, obtendo-se radiação monocromática. Em seguida a radiação monocromática é dirigida para o sistema de detecção onde é medida, a cada freqüência, a intensidade da radiação transmitida ou absorvida pela amostra que é, então, registrada por um sistema específico (LIMA, 2004).

Dessa forma, os detectores de luz desempenham um papel muito importante no estudo da absorção ou emissão de radiação eletromagnética, podendo converter a energia eletromagnética em um sinal que pode ser mensurável, geralmente um sinal elétrico.

Os detectores de luz, além do olho humano, dividem-se em dois grupos: os detectores térmicos e os detectores quânticos. Dentro dos detectores térmicos existem a Termopilha, os Piroelétricos e o Bolometro, e nos detectores quânticos temos o Fotocondutor e o Fotodiodo.

O desenvolvimento de um sistema de detecção de radiação apresenta um elevado grau de interdisciplinaridade, envolvendo a participação de várias áreas da Física e da Engenharia. Por exemplo, a compreensão de um sistema de detecção moderno, seja para aplicação em Física de altas energias, seja para Imagens Médicas, envolve conhecimentos nas seguintes áreas (BOSCHETTI, 2005):

- Física da Matéria Condensada;
- Física de Dispositivos Semicondutores;
- Tecnologia de Fabricação de Dispositivos;
- Técnicas em Amplificadores de Baixo Ruído;
- Microeletrônica Analógica e Digital;
- Aquisição e Processamento de dados por computador.

O objetivo principal deste trabalho é a comparação entre um microfone de eletreto e um LDR como detectores de luz num sistema de espectroscopia ótica. Nesta comparação iremos analisar o comportamento e a sensibilidade do microfone de eletreto e do sensor LDR, no estudo da espectroscopia de líquidos.

### 2. REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 Espectroscopia

A espectroscopia pode ser definida como sendo o estudo da interação da radiação eletromagnética com átomos ou moléculas nos estados sólido, líquido ou gasoso. Pode ser usada para identificar as componentes de um material desconhecido, devido ao fato de cada elemento existente na natureza possuir seu próprio espectro de absorção (FLEMING, 2004; LIMA, 2004).

Na figura 1 há um resumo dos diversos tipos de ondas eletromagnéticas chamado espectro eletromagnético, cujas freqüências estão em Hertz e os comprimentos de onda em metros.



Figura 1 : Espectro Eletromagnético (HASHIMOTO, 2003).

Observando a figura 1, podemos ver que as ondas de rádio, televisão, raios-X, infravermelho e ultravioleta fazem parte da radiação eletromagnética. A radiação ultravioleta e a luz visível situam-se entre 200 e 800 nm, com o ultravioleta entre 200 e 400 nm. A luz

percebida pelo olho humano está limitada entre 400 e 800 nm. Além desse limite, até 17.000nm está o infravermelho, que é indutor de calor (EWING, 2001; BRAZ, 2002).

O efeito mais conhecido dos prismas, devido ao seu impacto histórico e científico, é o da dispersão da luz branca, que é o fenômeno de separação da luz branca em suas cores componentes. Fenômeno estudado detalhadamente por Newton, mostra que a luz branca do Sol, por exemplo, é na verdade composta de diversas cores. A dispersão da luz branca ocorre porque o índice de refração absoluto de qualquer meio depende da freqüência da radiação luminosa que o atravessa. E a manifestação visível da freqüência é a cor da radiação luminosa. Dessa forma, a refração nas duas faces de um prisma amplia significativamente a dispersão da luz, permitindo a visualização da separação das diversas freqüências que compõem a luz branca, dando origem ao espectro da luz visível.

Mas não é apenas o estudo do espectro da luz branca que apresenta interesse. A espectroscopia é uma técnica experimental muito importante e os prismas são dispositivos essenciais nesse processo. Então a espectroscopia tem como objetivo determinar a freqüência ou o comprimento de onda contidos na radiação e a partir delas obter informações a respeito do material que emite a radiação.

Há diversos tipos de espectroscopia, dentre as quais podemos mencionar a espectroscopia de emissão, espectroscopia de absorção molecular nas regiões ultravioleta e visível, espectroscopia de absorção na região infravermelha, espectroscopia de chama, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia Raman e espectroscopia fotoacústica (OHLWEILER, 1981; EWING, 2001).

Um sistema de espectroscopia óptica é composto basicamente por fontes de luz, elementos de dispersão ou difração de luz (como prismas ou grades de difração), lentes, espelhos e detectores de luz, além de sistemas de amplificação e de registro. Dentre os detectores de luz, existem vários tipos como as emulsões fotográficas, os tubos fotomultiplicadores, as células fotocondutoras e os bolômetros. Cada um deles é usado em diferentes tipos de sistemas de espectroscopia, dependendo do uso e do objetivo do sistema (BAUMAN, 1962).

#### 2.2 A resistência LDR

O LDR (Light Dependent Resistor), também chamado de célula foto-condutiva ou ainda de foto-resistor, é um dispositivo semicondutor de dois terminais, e sua resistência varia com a intensidade de luz incidente. Sob influência da luz incidente, aumenta sua condutividade.

A construção do LDR consiste na conexão do material foto-sensível com dois terminais, sendo que uma fina camada deste material é exposta à incidência luminosa externa. Durante a exposição a uma fonte luminosa, conforme aumenta a intensidade de luz incidente, um número maior de elétrons na camada foto-sensível têm também o seu nível de energia aumentado, devido à absorção da energia dos fótons.

O resultado é o aumento de elétrons livres e fracamente presos ao núcleo atômico, ocorrendo uma diminuição da resistência. Este dispositivo possui ainda uma particularidade: a sua resistência varia independentemente do sentido da corrente elétrica que por ele circula. Por isso é perfeitamente possível o seu emprego em corrente alternada. O sulfeto de cádmio (CdS) é utilizado na construção dos LDRs, que são então chamados de fotocélulas de sulfeto de cádmio ou simplesmente células de CdS. Apresenta uma resistência extremamente elevada no escuro, da ordem de  $10^6$  ohms. Essa resistência diminui cerca de uma ordem de grandeza quando recebe iluminação direta. Os LDRs não são componentes polarizados, o que significa que a corrente pode circular nos dois sentidos. As variações da resistência com a luz são iguais em qualquer sentido. Estes resistores não apresentam a mesma sensibilidade para cores de luz idênticas, apresentando maior sensibilidade para comprimento de onda de 680 nm. Também são sensíveis ao infravermelho próximo (700 – 750 nm).

O LDR é um dispositivo lento. Enquanto outros tipos de sensores como os fotodiodos e os fototransistores podem perceber variações muito rápidas de luz, em freqüências que chegam em dezenas ou mesmo centenas de MHz, o LDR tem um tempo de recuperação muito longo, ou seja, estando totalmente iluminado e sendo a luz cortada, demanda um determinado intervalo de tempo para que a resistência, inicialmente no valor mínimo, volte ao seu valor máximo (THOMAZINI; DE ALBUQUERQUE, 2005).

Geralmente os LDRs são encontrados nos circuitos eletrônicos em configurações formando um circuito divisor de tensão, sendo o LDR um dos ramos do divisor de tensão. Ocorrendo variação na intensidade da iluminação, o divisor de tensão também sofrerá variação de tensão em seus ramos.

#### 2.3 O Microfone de Eletreto

O microfone é um tipo de detetor de pressão, e pode-se dizer também que os microfones são transdutores eletroacústicos que transformam energia acústica em energia elétrica, podendo transformar a entrada do som em saída elétrica (HALL, 1987; COSTA, 2002).

Existem diferentes tipos de microfones. Eles podem ser distinguidos segundo o princípio de detecção (COSTA, 2002):

- Piezoelétrico: são microfones onde o detetor de pressão é um cristal com propriedades piezoelétricas, que consistem na geração de uma voltagem através de deformações mecânicas no material.
- 2. Dinâmico: são microfones onde o detetor é formado por um diafragma, uma bobina e um imã. Neste caso a bobina fica fixa no diafragma e no meio de um imã em forma de anel. Os deslocamentos do diafragma por causa do som produzem deslocamentos da bobina através do campo magnético do imã. Pelo princípio de indução eletromagnética, uma corrente elétrica aparece na bobina. Esta corrente elétrica é detectada e amplificada apropriadamente na decodificação do som. Numa outra configuração possível, o imã pode se movimentar livremente através de um imã fixo no corpo do microfone. O efeito final é o mesmo: a variação do campo magnético através da bobina produzirá o aparecimento de uma corrente elétrica nesta bobina.
- 3. Eletrostático: são microfones onde o detetor de pressão é um sistema que armazena cargas elétricas. No caso deste sistema ser um condensador, o tipo usado é um condensador de placas móveis. O capacitor é um dispositivo elétrico que pode armazenar cargas elétricas. Neste dispositivo a quantidade de carga é diretamente proporcional à voltagem entre as placas que o compõe, através de uma constante de proporcionalidade chamada de capacitância, a qual depende da distância entre as placas. Se á distância entre as placas mudar, então a capacitância mudará também, variando o valor da voltagem entre as placas, pois a carga elétrica é uma quantidade

física que se conserva. Assim, se uma onda de pressão encontar num diafragma ligado a um capacitor de placas móveis, o movimento do diafragma poderá ser traduzido numa voltagem nos terminais do capacitor. Neste tipo de detetor, o microfone precisa de uma bateria externa para polarizar as placas do capacitor. Porém, também pode ser construido um microfone eletrostático usando um polímero eletricamente carregado de forma permanente. Este polímero é conhecido como eletreto. Ele funciona como um capacitor, porém ele não precisa de uma fonte externa de voltagem para polarizar as faces do polimero. No microfone de eletreto, a folha do polimero ocupa o lugar do diafragma. No interior da cápsula deste tipo de microfone encontra-se um préamplificador, sendo necessária uma fonte de voltagem externa para alimentar este préamplificador.

Cada um destes tipos de microfones têm suas características, que fazem com que sejam ideais em diferentes tipos de aplicações. Os microfones de condensador são mais sensiveis dentre os tipos mencionados, porém, eles são mais frageis. Porém, os microfones de eletreto são de baixo custo e mais versáteis. Eles são usados em vários aparelhos eletronicos atuais, por suas características físicas. Também, devido ao seu desenho, a capsula de um microfone de eletreto pode funcionar como camara fotoacústica, produzindo-se um som, através do efeito fotoacústico, quando a membrana do eletretro absorve luz pulsada. Como o efeito só é produzido após a absorção de luz, o microfone de elétreto pode ser usado como detector de luz em sistemas de espectroscopia, como foi mostrado por MARQUEZINI et al. (1991).

#### 2.4 Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880. Este efeito consiste na geração de som numa câmara fechada após a absorção de luz pulsada. Teoricamente era mais fácil entender o que acontecia quando o meio absorvedor era um gás, e no início do século XX já havia um modelo matemático que explicava o fenômeno. Porém em materiais sólidos o fenômeno só foi entendido após o trabalho de A. Rosencwaig e A. Gersho na década de 70. No modelo proposto por Rosencwaig e Gersho, a origem do efeito vem da transformação da energia eletromagnética em energia térmica, a qual se propaga como calor através do material. Assim, a análise do efeito fotoacústico em função da freqüência de modulação da radiação pode fornecer informação sobre os parâmetros térmicos do material analisado (ROSENCWAIG, 1980).

Experimentalmente, os dispositivos fotoacústiscos são relativamente simples. Eles consistem de uma fonte de radiação eletromagnética, seja contínua ou pulsada. No caso de ser contínua, um modulador mecânico permite que o feixe de radiação fique pulsado. A radiação tem que ser dirigida até uma célula fotoacústica, onde o efeito fotoacústico vai ser gerado. A célula tradicional consiste de uma câmara fechada por uma janela transparente. No fundo desta câmara repousa um material absorvedor (isto no caso de matéria sólida). A câmara precisa ser fechada para que dentro dela possa ser mantida uma onda sonora, a qual pode ser detectada com o uso de microfones ou outros detectores de pressão.

Esta técnica de pesquisa tem se mostrado muito versátil, pois o efeito não depende de uma preparação previa do objeto absorvedor de radiação, e sim de suas propriedades térmicas. Ela tem sido aplicada em varias áreas de estudo, como a Física, a Química e a Biologia, dentre outras. Através da técnica pode-se a obter os espectros de absorção ótica de sólidos, semisólidos, líquidos e gases. Pode ainda ser aplicada na caracterização das propriedades térmicas da matéria, na difusividade térmica, efusividade térmica, análises bromatologicas, na caracterização de microorganismos, e pode ser usada nos estudos de várias reações fotoativadas, como a fotossíntese e a polimerização de fotoresinas (VARGAS, DA SILVA e MIRANDA, 2005).

# **3. MATERIAL E MÉTODOS**

### 3.1 Circuito divisor de tensão para uso com LDR

A resistência LDR foi fixada num circuito divisor de tensão, para podermos analisar as variações de tensão no LDR em função da intensidade de luz que a iluminava (Figura 2).



Figura 2: Circuito divisor de tensão mostrando a posição do LDR.

Na Figura 3 podemos observar o desenho de um LDR convencional.



Figura 3: Desenho de um LDR. Pode-se observar que o formato dele é cilíndrico, com duas pontas metálicas no extremo inferior.

Para o uso do LDR na espectroscopia, foi desenhada uma base metálica em que o LDR era inserido de frente a uma janela de vidro, onde repousava a amostra a ser analisada. As dimensões do corpo cilíndrico foram 1,4 cm de diâmetro externo, 1 cm de diâmetro interno e 2 cm de altura (Figura 4).



Figura 4: Desenho do corpo cilíndrico de latão usado para fixar o LDR.

Em todas as medições realizadas foi medida a voltagem no LDR dentro do circuito. Foi usada uma fonte DC de 9 V e uma resistência de 4,7 k $\Omega$ . A leitura da voltagem era feita nos extremos do LDR.

#### 3.2 Calibração do LDR

Para conhecer a voltagem da leitura no LDR em função da intensidade da luz incidente, foi feita curvas de calibração com luz contínua e com luz pulsada. Foi usado um amplificador síncrono (lock-in) para detectar a voltagem de saída no LDR quando foi usada luz pulsada.

#### 3.2.1 Luz contínua

Neste caso uma fonte de luz laser foi utilizada (He-Ne 633 nm polarizado, UNIPHASE, modelo 1201-1, com potência média na saída de 1,9 mW). A intensidade da luz foi controlada usando dois polarizadores cruzados e a medida da intensidade foi feita com um potenciômetro (MELLES GRIOT, modelo 13 PEM 001). A leitura da voltagem no LDR foi feita com um multímetro (MINIPA, modelo ET-1001 CE). Os dados colhidos foram analisados em gráficos de voltagem em função da intensidade. Os gráficos foram gerados usando o programa Microcal Origin.

#### 3.2.2 Luz pulsada

Neste caso também foi usado o laser He-Ne. A luz laser foi pulsada usando um modulador mecânico (chopper) (Stanford Research Systems, Modelo SRS540). As freqüências utilizadas foram 17 Hz e 71 Hz, para poder observar o que acontece numa freqüência baixa e numa freqüência relativamente alta. A voltagem no LDR foi lida por amplificador síncrono (lock-in) (Stanford Research Systems Mod. 530), e os dados foram registrados manualmente. Para cada freqüência, foi analisado um gráfico de amplitude da voltagem e fase em função da intensidade incidente no LDR.

Uma outra análise foi feita mantendo constante a intensidade da luz e modificando a freqüência de modulação. Neste caso, foi feita uma varredura de freqüência de 17 Hz até 350 Hz. Neste caso, foi aproveitado o fato de que o lock-in estava conectado num microcomputador. Com o auxilio de um programa em Basic foi possível ler e guardar no computador a amplitude e a fase da voltagem no LDR. Foi analisado um gráfico de amplitude da voltagem e fase em função da freqüência de pulsos.

Como comparação, foi realizado o mesmo procedimento com um microfone de eletreto, pois a membrana do eletreto tem a capacidade de absorver luz numa ampla faixa de comprimentos de onda e pode ser utilizado como sensor num sistema de espectroscopia com luz pulsada (MARQUEZINI et al., 1991). Como o microfone não é sensível o suficiente para detectar a intensidade de emissão do laser He-Ne usado com o LDR, então foi usada como fonte de luz uma lâmpada halógena de tungstênio. O procedimento na varredura de freqüências foi igual.

#### 3.3 Medição dos espectros

Para observar se o LDR funciona como um sensor para espectroscopia foi utilizado um sistema de espectroscopia óptica disponível no Laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. Nele a luz de uma lâmpada de Xenônio (Oriel, Mod. 66071) de 1000 W é pulsada com um modulador mecânico (EG&G, Mod. 197) e depois dirigida até um monocromador com motor de passo (Oriel, Mod. 77250). Como o monocromador é de grade de difração, foram utilizados filtros passa alta para cortar os efeitos do segundo harmônico de difração. A luz monocromática era dirigida com espelhos até o sensor de luz, que podia ser o LDR ou o microfone de eletreto. A voltagem de saída do sensor era lida num amplificador síncrono (Stanford Research Systems, SRS530). A amplitude e a fase da voltagem foi lida e guardada num microcomputador com o auxílio de um programa em Basic. A freqüência de pulsos da luz foi de 17 Hz. A amplitude em função do comprimento de onda foi posteriormente normalizada apropriadamente, usando para isto o sinal obtido sem amostra na frente do LDR.

A faixa espectral utilizada não foi a mesma para ambos os detectores. No caso do LDR, foi utilizada a faixa de 300 nm até 700 nm e, no caso do microfone de eletreto, a faixa

espectral foi de 350 nm até 700 nm. Esta diferença no inicio está relacionada com o fato de que o eletreto mostra uma sensibilidade muito pequena para comprimentos de onda abaixo de 350 nm, o que produz espectros com muito ruído entre 300 nm e 350 nm.

#### **3.4 Amostras**

Para testar a utilidade do LDR como sensor num sistema de espectroscopia, foram usadas como amostras quatro (4) diferentes tipos de cachaças e um aguardente de cambuci. As cachaças apresentavam uma cor amarelada em diferentes tonalidades enquanto o aguardente de cambuci é de cor avermelhada. As amostras foram classificadas da seguinte forma:

Amostra 1: Cachaça "Morro Velho" (Produto de Goiás). Líquido de cor amarelada.

Amostra 2: Aguardente de Cambuçi (Sitio Taquarussu). Líquido de cor avermelhada.

Amostra 3: Cachaça de Alambique (Sem Marca). Líquido levemente amarelado.

Amostra 4: Cachaça "A Soberana" – Irmãos Coragem. Envelhecida em carvalho. Líquido de cor amarelada.

Amostra 5: Cachaça "Reserva do Gerente" (Produto de Vila Velha – ES). Líquido de cor amarelada.

A escolha destes líquidos foi baseada no fato deles apresentarem uma cor. A cor de um objeto geralmente surge pela absorção de radiação eletromagnética na região do visível. Isso faz com que os espectros de absorção destes líquidos devam apresentar picos de absorção nesta região. Como todos eles são cachaças, as diferenças espectrais deverão estar relacionadas com a sua procedência e composição.

#### **4. RESULTADOS**

#### 4.1 Caracterização do LDR

A fig. 5 mostra a voltagem medida no circuito com LDR em função da potência da luz incidente. Neste caso a luz estava no modo contínuo.



Figura 5: Voltagem do LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz contínua. A figura interna mostra que após 2 mW de potência a curva continua caindo suavemente.

Na Fig. 6 a mesma curva da fig. 5 é mostrada, porém em escala log-log. Como pode ser observado, antes de 1 mW o comportamento não é linear e após 1 mW é linear, porém com inclinação diferente daquela da potência anterior. Para potências acima de 1 mW, a voltagem se comporta como uma função potência, com expoente negativo, da potência da luz incidente. A inclinação nesta região do gráfico, que é o valor do expoente, pode ser calculado fazendo um ajuste linear no gráfico. Este ajuste dá um coeficiente angular aproximado de -0,5, o que implica que após 1 mW ele a voltagem cai como o inverso da raiz quadrada da potência. Antes de 1 mW de potência, a curva se comporta como uma função quadrática, o que é difícil de interpretar por estarmos analisando um gráfico log-log. Isto pode ser devido a erros experimentais durante a medição dos dados ou a um comportamento realmente

complexo do LDR, não reportado na literatura e cuja exploração está fora dos objetivos desta dissertação.



Figura 6: Gráfico log-log dos dados observados na figura 5. A linha após 1 mW representa o melhor ajuste linear aos dados. Os parâmetros do ajuste foram:  $1,44 \pm 0,01$  para o coeficiente linear e  $-0,55 \pm 0,01$  para o coeficiente angular.

Na figura 7 é mostrada a resposta do LDR para luz pulsada de 15 Hz até 100 Hz. Pode-se observar que a voltagem diminui com o aumento da freqüência, o que implica em algum efeito de ordem temporal, ou seja, ele não consegue responder na mesma velocidade para cada pulso de luz com diferente freqüência.



Figura 7: Amplitude da voltagem (sinal) do LDR no circuito divisor de tensão em função da freqüência de pulsos do feixe de luz.

O comportamento dos dados na figura 7 pode ser melhor entendido através da seguinte relação matemática:

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{V}_0}{\sqrt{1 + (2\pi\tau \mathbf{f})^2}} \tag{1}$$

onde  $\tau$  é o tempo de resposta do sistema. Para observar que esta equação é válida observamos na figura 8 o inverso do quadrado da amplitude do sinal em função da freqüência ao quadrado, que segundo a eq. 1 deve ser uma linha reta. Observamos de imediato que os dados podem ser bem ajustados por uma reta. Um ajuste linear nos permite calcular um valor para  $(2\pi\tau)^2$  de 0,041 s<sup>2</sup>, que dá um valor de 0,032 s para o tempo de resposta do LDR, o qual corresponde com uma freqüência de 31 Hz. A equação 1 pode ser obtida seguindo o modelo de Mandelis et al. (1979), considerando que o tempo de resposta do LDR está relacionado com os decaimentos não radiativos no semicondutor, após absorver a luz, pois esta energia será usada para liberar elétrons dentro do material e não na emissão de fluorescência.



Figura 8: Quadrado do inverso da amplitude do sinal em função do quadrado da freqüência. Os dados usados são os mesmos da Figura 7. Observamos que a curva da Figura 7 transformou-se numa linha reta como pode ser observado a partir da Equação 1. A linha reta representa o ajuste linear de todos os pontos do gráfico. Os parâmetros do ajuste foram:  $8,8 \pm 1,1$  para o coeficiente linear e  $(4,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$  para o coeficiente angular.

A fig. 9 mostra a fase do sinal relacionada com a amplitude mostrada na fig. 7. Como pode ser visto, por volta dos 50 Hz a fase muda sua inclinação, indicando uma mudança de comportamento na resposta do LDR. Isto deveria estar refletindo o fato de que ao ser atingido o valor de freqüência igual a  $1/\tau$ , a dependência funcional muda, mudando também a resposta do LDR. Porém, já calculamos que  $1/\tau$  é aproximadamente 30 Hz. Então este comportamento possivelmente esteja relacionado com outras contribuições para a fase do sinal que não estamos considerando teoricamente.



Figura 9: Fase do sinal do LDR.

A figura 10 mostra a voltagem medida no circuito com o LDR em função da potência da luz incidente. Neste caso a luz estava no modo pulsado a 17 Hz.



Figura 10: Amplitude da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 17 Hz.

Na figura 11 a mesma curva da figura 10 é mostrada, porém em escala log-log. Como pode ser observado, antes de 1 mW o comportamento do LDR com a luz pulsada não é linear e após 1 mW o seu comportamento é aproximadamente linear, com inclinação na curva logarítmica de  $(-2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$ . Após 7 mW o comportamento volta a sair do regime linear, sem uma forma analítica aparente. Assim, neste caso observa-se um comportamento semelhante ao observado no caso da luz contínua, onde antes de 1 mW o comportamento é parabólico e depois fica linear.



Figura 11: Gráfico log-log dos dados observados na fig. 10. A linha representa o melhor ajuste linear aos dados após 1 mW. Os parâmetros do ajuste foram:  $(2400,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$  para o coeficiente linear e  $(-200 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  para o coeficiente angular.

A figura 12 mostra a fase do sinal relacionada com a voltagem mostrada na figura 11. Como pode ser visto, até 4,5 mW a fase se comporta como o inverso da potência, e depois se observa um comportamento de decaimento quase linear. Isto foi observado no programa Origin com gráficos da fase em função do inverso da potência. Ainda buscamos uma explicação para este comportamento.



Figura 12: Fase da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 17 Hz.

Na figura 13 mostra-se o sinal em função da potência a 71 Hz. Na figura 14 os mesmos dados são observados em escala logarítmica. O que se observa neste último gráfico é que existe uma dependência linear após 1 mW, com inclinação na escala logarítmica de  $(-3,00 \pm 0,02)\cdot10^{-1}$  e uma forma funcional quadrática antes de 1 mW, o que é difícil de interpretar neste tipo de escala. Interessantemente, este mesmo comportamento é observado no caso do feixe de luz contínuo, porém a inclinação é maior.



Figura 13: Amplitude da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 71 Hz.



Figura 14: Gráfico log-log dos dados observados na fig. 13. A linha reta representa o melhor ajuste linear para os pontos após 1 mW. Os parâmetros do ajuste foram:  $2,000 \pm 0,003$  para o coeficiente linear e  $(-3,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$  para o coeficiente angular.

A figura 15 mostra a fase do sinal relacionado com a amplitude mostrada na figura 13. Verifica-se que quando a potência aumenta a fase do sinal também aumenta, o que é contrário ao que se observa a 17 Hz. Também pode ser visto ainda que após 1 mW a fase do sinal do LDR tem um comportamento linear num gráfico semi-log e antes de 1 mW tem outro comportamento.



Figura 15: Fase da voltagem no LDR no circuito divisor de tensão em função da potência do feixe de luz. O feixe de luz incidente estava pulsado a 71 Hz

#### 4.2 Espectroscopia

#### 4.2.1 Espectros de referência

Como já foi mencionado, para fazer a espectroscopia foi usada luz pulsada a 17 Hz. Para comparar os resultados da espectroscopia realizada com o LDR foram realizados os mesmos espectros com outro detector de luz, neste caso um microfone de eletro. Este uso do microfone já tinha sido proposto na referência (MARQUEZINI et al. 1991). Na figura 16 pode ser observado o espectro de referência usado para normalizar todos os outros no caso do microfone de eletreto. Nele temos a informação do espectro de emissão da fonte de luz utilizada junto com a absorção dos componentes no caminho ótico da luz. Os sinais obtidos com a amostra analisada no meio do caminho ótico devem ser normalizados com o sinal de referência para podermos obter o espectro de transmissão da amostra. Assim:

No arranjo experimental usado, como a amostra analisada se encontra no caminho ótico, a luz que chega no detector teve de atravessar a amostra, pelo qual o Sinal Normalizado será proporcional à transmitância da amostra. E segundo a Lei de Lambert-Beer, a transmitância *T* está relacionada com o coeficiente de absorção  $\alpha$  da seguinte forma:

$$T = \exp(-\alpha l) \tag{3}$$

em que *l* é a espessura da amostra analisada. Assim, o negativo do logaritmo natural do Sinal Normalizado deve ser proporcional ao coeficiente de absorção:

$$\alpha \approx -\ln(\text{Sinal Normalizado})$$
 (4)



Figura 16: Amplitude do sinal de referência obtida com o microfone de eletreto. O máximo no sinal observado em 475 nm está relacionado com a maior intensidade de emissão da fonte de luz utilizada.

Na figura 17 podemos observar a fase do sinal de referência. A fase neste caso é quase constante, aproximadamente igual a  $-176^{\circ}$ . As oscilações estão relacionadas com a quantidade de ruído no sinal, que observamos serem mínimas, como também pode ser

observado na figura 16. Neste caso a fase é constante porque no arranjo experimental o sinal é gerado pela absorção de luz pelo eletreto do microfone, que está isolado do meio externo por uma janela de vidro. Como ele funciona como um corpo preto, absorve a luz da mesma forma, sem importar o comprimento de onda, o que faz com que o tempo de geração do sinal seja aproximadamente igual para todos eles, mantendo então uma fase do sinal constante. Isso faz parte da teoria da geração do sinal fotoacústico que pode ser observada na referência (MARQUEZINI et al. 1991). Também observamos que o valor da fase tem o comportamento mencionado a partir de 400 nm. Abaixo deste valor a tendência é mudar a fase, pois a resposta da membrana de eletreto muda no ultravioleta, não permitindo que seja obtida informação espectral nessa região de comprimentos de onda. Por esse motivo não foi possível fazer os espectros abaixo de 350 nm com o microfone de eletreto.

Na figura 18 observamos a amplitude do sinal de referência para o LDR. Ele também apresenta um máximo de intensidade em 475 nm, porém a forma da curva não é semelhante com aquela da figura 16, pois o princípio da geração do sinal em ambos casos não é igual, sendo que o LDR não se comporta como um corpo preto diferente da membrana do microfone de eletreto. Assim, além de ter a informação da intensidade, o espectro de referência também tem a informação da resposta espectral do sensor LDR.



Figura 17: Fase do sinal de referência obtida no microfone de eletreto. Observa-se que ele é praticamente constante em  $-176^{\circ}$  com oscilações de  $\pm 2^{\circ}$ .



Figura 18: Amplitude do sinal de referência obtido com o LDR. Observamos que a forma da curva é diferente daquela do sinal de referência obtido com o microfone de eletreto.

A figura 19 mostra a fase do sinal de referência obtida com o LDR. Ela mostra que o sensor responde de forma diferente para cada comprimento de onda. A queda na fase na região de 490 nm a 510 nm está relacionada com o "band-gap" do semicondutor que recobre

o sensor LDR. Dentre os semicondutores comumente usados temos o Arseneto de Gálio (AsGa) e o Sulfeto de Cádmio (CdS). O valor deste gap de energia é semelhante ao esperado para o CdS, que se encontra nos 512 nm. Interessantemente o gap de energia é mais bem visualizado na fase do que na amplitude do sinal, quando também pode ser visto, porém discretamente.



Figura 19: Fase do sinal de referência obtido com o LDR. Pode ser vista uma queda na fase de aproximadamente 15° por volta dos 500 nm. Esta queda está relacionada com o gap de energia do semicondutor que compõe o LDR. Também pode ser observado que o valor da fase muda muito com o comprimento de onda, mostrando que ele tem sensibilidade diferente para diferentes comprimentos de onda, diferente da membrana do eletreto que se comporta como um corpo preto.

Uma diferença observada imediatamente entre os dois sensores é a amplitude do sinal medido. Observando o valor nos 400 nm, o microfone de eletreto tem uma amplitude de sinal de 0,3 mV enquanto o LDR tem uma amplitude de 200 mV, o que corresponde a aproximadamente 3 ordens de magnitude. Isto implica que o LDR é muito mais sensível que o microfone de eletreto como sensor de luz.

#### 4.2.2 Espectros das amostras

Na figura 20 temos o espectro de absorção obtido com o microfone de eletreto e na figura 21 o espectro de absorção obtido com o LDR para a amostra 1. Na figura 20 observamos dois possíveis picos de absorção em aproximadamente 420 nm e 490 nm. A queda da absorção ocorre com o aumento do comprimento de onda, e é um fenômeno comum em líquidos associado com o espalhamento da luz dentro da amostra. Podemos supor, observando a figura, que o espalhamento não é muito significativo após 600 nm, onde não se observa mais diminuição no sinal e sim um aumento no ruído. Este aumento do ruído está associado com a baixa absorção de luz pela amostra após 600 nm. Os valores negativos na figura 20 aparecem por um problema na normalização do sinal; observe-se que o modelo de Marquezini et al. (1991) supõe que não existe transmissão de calor do líquido analisado para a câmara fotoacústica.

Na figura 21 podem ser observados os mesmos picos de absorção em 420 nm e 495 nm. Também é observado um pico de absorção em 314 nm. Acima de 500 nm podemos observar a presença de estruturas que aparentam ser picos de absorção, mas na verdade estão relacionados com o gap de energia do semicondutor. Isto parece ser um problema do procedimento de normalização do sinal, pois nele é suposto que o espectro de referência tem uma eficiência de absorção igual para todos os comprimentos de onda (como um corpo negro), o que não acontece com o LDR, pois a eficiência de absorção depende de se a energia do fóton é maior ou menor que a energia do band-gap. Assim, o procedimento de normalização mostrado na equação 2 deve ser modificado, levando em consideração esta mudança na eficiência de absorção. Porém, isto só foi observado no final da fase experimental deste trabalho e será o objetivo de futuros trabalhos.



Figura 20: Espectro de absorção obtido para a amostra 1 com o microfone de eletreto. O intervalo de medição vai de 350 nm até 800 nm.



Figura 21: Espectro de absorção obtido para a amostra 1 com o LDR. O intervalo de medição vai de 300 nm até 700 nm.

Nas figuras 22 e 23 observamos os espectros de absorção para a amostra 2 com o microfone de eletreto e o LDR respectivamente. No caso do espectro obtido com o microfone de eletreto fica bem evidente um pico de absorção na região dos 490 nm. Uma diferença entre os espectros das amostras 1 e 2 é que o espalhamento muda na região espectral depois dos 500 nm, onde a amostra 2 espalha menos luz do que a amostra 1, o que se reflete na coloração

aparente do líquido. O nível de ruído não permite especificar se existe um pico de absorção em 420 nm. Já na figura 23 observa-se um primeiro pico de absorção em 316 nm, uma leve borda de absorção em 340 nm, uma leve borda de absorção em 420 nm e um pico em 495 nm. Acima de 500 nm aparecem outra vez estruturas relacionadas com uma normalização inadequada nesta região espectral. Também podemos observar que a intensidade do pico de absorção na região do UV é muito maior nesta amostra do que na amostra 1, o que pode estar relacionado com a origem do produto, pois ele é fabricado a partir de uma fruta e não a partir da cana.



Figura 22: Espectro de absorção obtido para a amostra 2 usando o microfone de eletreto. A faixa de medição está entre 350 nm e 700 nm.



Figura 23: Espectro de absorção para a amostra 2 medido com o LDR. A faixa de medição vai dos 300 nm até 700 nm.

Nas figuras 24 e 25 observamos os espectros de absorção para a amostra 3 obtidos com o microfone de eletreto e o LDR respectivamente. Na figura 24 podemos afirmar que se existem duas bordas de absorção bem definidas em 360 nm e 405 nm aproximadamente. As outras estruturas ficam no mesmo nível que o ruído e assim não é possível afirmar que estejam relacionadas com picos de absorção. Uma outra característica interessante é que a linha base relacionada com o espalhamento tem o mesmo comportamento que aquela da amostra 1, que também é uma cachaça de cana e de cor amarelada.



Figura 24: Espectro de absorção da amostra 3 obtido com microfone de eletreto. A faixa de medição foi de 350 nm até 700 nm.

Na figura 25 observamos a presença de um primeiro pico de absorção em 307 nm, depois uma borda bem definida em 360 nm e picos bem definidos em 407 nm, 422 nm e 432 nm. Observa-se também muito acentuado o gap de energia do semicondutor, o que mostra que houve problemas no processo de normalização neste espectro. Assim como na figura 23, ele tem um comportamento semelhante à amostra 1 quando comparado com seu espectro observado na figura 21, onde a intensidade relativa do primeiro pico é semelhante mas não sua posição (407 nm para amostra 3 e 414 nm para amostra 1). Outra característica interessante é o pico de absorção no UV. Isto pode estar relacionado com a cor que é muito leve ou com uma composição mais rica em moléculas orgânicas.



Figura 25: Espectro de absorção da amostra 3 obtida com LDR. A faixa de medição foi de 300 nm até 700 nm. Pode-se observar que a normalização não foi bem sucedida a partir dos 500 nm.

As amostras 4 e 5 aparecem nas figuras 26 e 27 respectivamente. Elas não têm seu par para comparação, pois o espectro de absorção neste caso foi feito somente com um dos detectores de luz por questões de disponibilidade de tempo para uso do sistema de espectroscopia. A amostra 4 foi medida unicamente com o microfone de eletreto, enquanto a amostra 5 foi medida com o LDR. A amostra 4 mostra uma borda de absorção nos 400 nm e uma banda de absorção ampla nos 610 nm aproximadamente. O espalhamento desta amostra é semelhante a aquele das amostras 1 e 3 acima dos 450 nm, e por baixo deste comprimento de onda ele é menor, o que deve fazer que sua cor seja um pouco mais obscura. A amostra 5 mostra um pico de absorção em 320 nm e uma borda de absorção em 420 nm, mais parecido com aquele da amostra 2. Também mostra um pico de absorção em 380 nm e em 387 nm. A diferença com a amostra 2 é a ausência da borda de absorção em 340 nm e em 495 nm e a presença dos picos em 380 nm e 387 nm.



Figura 26: Espectro de absorção da amostra 4 medido com o microfone de eletreto. A faixa de medição foi de 350 nm até 700 nm.



Figura 27: Espectro de absorção da amostra 5 obtido com LDR. A faixa de medição foi de 300 nm até 675 nm.

## 5. DISCUSSÃO

Neste trabalho foi usado um LDR como sensor de luz num arranjo experimental próprio para espectroscopia. Antes de obter os dados dos espectros, foi realizada uma calibração de potência do LDR. Nesta calibração com luz contínua, foi observado que a voltagem obtida no circuito divisor de tensão com o LDR é proporcional ao inverso da raiz quadrada da potência da luz incidente. Como a luz incidente usada é vermelha e como o gap de energia para o semicondutor do LDR esta por volta dos 500 nm, não seria adequado supor que este comportamento será mantido para outros comprimentos de onda diferentes do usado na calibração. Experiências devem ser feitas obtendo a curva de resposta do LDR com diferentes comprimentos de onda para saber se realmente mantêm a mesma dependência funcional na potência. Quando a luz incidente foi pulsada, o comportamento da voltagem refletiu a existência do tempo de resposta do LDR, que está diretamente relacionado com o tempo de decaimento não radiativo no semicondutor. Este tempo pode ser calculado em 32 ms. Este tempo indica que na espectroscopia ele não seria recomendado para analisar cinética de reações quando o tempo da reação seja menor que 30 ms. Porém, no caso da espectroscopia realizada aqui, não foi necessária esta informação, pois foi analisada a amplitude do sinal em função do comprimento de onda. Se estivéssemos interessados em medições quantitativas, e não qualitativas, então seriam importantes os parâmetros do LDR calculados inicialmente.

Os espectros de absorção encontrados têm caráter puramente qualitativos, pois estamos interessados em observar se o LDR pode ser usado de forma confiável como detector de luz num arranjo de espectroscopia ótica. A primeira característica observada é que a normalização tradicional, como mencionada no parágrafo 4.2.2, não funciona adequadamente para este detector após o gap de energia. Possivelmente, isto esteja relacionado com a

dependência funcional da voltagem do LDR em termos da potência e do comprimento de onda, que é mais complicada do que no caso da membrana do eletreto, que se comporta como um corpo negro. Assim, os espectros obtidos com o microfone de eletreto são comparáveis aos do LDR só na região de comprimentos de onda antes dos 500 nm, como realmente foi observado nos experimentos realizados com as diferentes amostras estudadas. Outra característica importante observada no LDR, quando comparado com o microfone, é a amplitude do sinal. Ele se apresenta mais sensível que a membrana de eletreto em aproximadamente 3 ordens de magnitude. Assim, no caso da espectroscopia de transmissão seria mais recomendável usar o LDR do que o microfone.

No caso da espectroscopia das amostras, podemos observar uma correlação entre os picos e bordas de absorção e a cor do produto. Estes picos e bordas estão associados com a presença de diferentes moléculas orgânicas e cromóforos, que variam de uma amostra para outra. Na tabela I observamos os picos e bordas de absorção, em cada amostra.

Amostra	$\lambda$ MIC (nm)	$\lambda$ LDR (nm)
1	420, 490	314, 420, 490
2	490	316, 340, 420, 495
3	360, 405	307, 360, 407, 422, 432
4	400, 610	-
5	-	320, 380, 387, 420

Tabela I: Picos e bordas de absorção observados com a espectroscopia feita nas diferentes amostras com os dois sensores de luz utilizados.

Na referência (PAVIA; LAMPMAN ; KRIZ, 1996), podemos observar na tabela 6.13 uma relação entre a cor da luz absorvida e a cor do objeto observado. A seguir apresentamos a Tabela II que serviu de comparação.

Cor absorvida	Comprimento de onda	Cor observada
	absorvido (nm)	
Violeta	400	Amarelo
Azul	450	Laranja
Azul – Verde	500	Vermelho
Amarelo – Verde	530	Vermelho – Violeta
Amarelo	550	Violeta
Laranja – Vermelho	600	Azul – Verde
Vermelho	700	Verde

Tabela II: Relação entre a cor da luz absorvida por um composto e a cor observada no composto.

Assim, comparando ambas as tabelas, observamos que a amostra 1 deve ter uma cor amarelada escura, indo para o vermelho. A amostra 2 deve ser predominantemente avermelhada. A amostra 3 deve ser predominantemente amarelada. A amostra 4 deve ser amarelado escuro e a amostra 5 deve ser amarelada. Então, os picos de absorção observados acima dos 400 nm estão bem correlacionados com a cor observada nas diferentes amostras. Uma diferença interessante entre as amostras analisadas com o LDR foi à presença dos picos de absorção perto dos 300 nm. As amostras 1 e 3 mostram um pico de absorção com características semelhantes nas posições 314 nm e 307 nm respectivamente, enquanto as amostras 2 e 5 mostram picos em 316 nm e 320 nm, respectivamente, com características parecidas. A posição espectral destes picos está relacionada com a presença de moléculas orgânicas com estrutura diferente, podendo ser moléculas de algum tipo de álcool, às vezes do mesmo tipo, porém com diferenças estruturais que fazem com que o pico de absorção seja deslocado para valores maiores (deslocamentos bathocrómicos) e com maior intensidade (efeito hipercrómico). O fato das amostras 2 e 5 compartilharem o mesmo tipo de pico no UV (bathocrómico e hipercrómico com respeito aos mesmos picos nas amostras 1 e 3) pode estar refletindo a procedência do material de fabricação ou do método de produção, embora este último seja especulação.

# 6. CONCLUSÃO e CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho mostramos que o LDR pode ser usado como sensor de luz num sistema de espectroscopia ótica com luz pulsada, porém a metodologia para a normalização do sinal deve ser modificada na região espectral após o gap de energia do semicondutor no LDR. Isto deixa um tema de estudo a ser analisado posteriormente. Os resultados obtidos com as diferentes amostras de cachaça mostram que é possível diferenciar os diferentes tipos, observando os picos de absorção no UV e no visível, e estes últimos têm uma forte correlação com a cor observada nestas bebidas, o que permite diferenciar os diferentes tipos de cachaça amarela.

# REFERÊNCIAS

BAUMAN, Robert P. Absorption spectroscopy. 2<sup>a</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons. 1962.

BRAZ, Ana Lúcia. **Efeito da luz na faixa espectral do visível em adultos sadios.** 2000. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, 2002.

BOSCHETTI, Cesar. **Detectores de Infravermelho, Princípios e Caracterização.** Disponível em <u>http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/detector/detectores.pdf</u>. Acesso em 02 set. 2005.

COSTA, D. G. **Microfones: Características e Aplicações**. Anais do 1º Seminário Brasileiro de Engenharia de Áudio. SemEA 2002 - Departamento de Engenharia Eletrônica (DELT) – UFMG. Disponível em: <u>http://www.cpdee.ufmg.br/~semea/anais/artigos/Denio.pdf</u> Acesso em 04 Fev. 2005.

EWING, Galen Wood. **Métodos Instrumentais de Análise Química**: Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. 8ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

FLEMING H. Max Planck e a idéia do quantum de energia. Disponível em <u>http://www.fma.if.usp.br/~fleming/planck/node4.html</u> Acesso em 05 jan.2004.

HALL, D. E. Basic Acoustics. New York: Harper & Row Pubs, 1987.

HASHIMOTO, R. F. 2003. Visão e processamento de imagens. Disponível em <u>http://www.vision.ime.usp.br/~ronaldo/mac0417-03/aula\_02.html</u> Acesso em 05 fev.2005

LIMA, Letícia Dias. Estudo do efeito da Bioestimulação e da terapia fotodinâmica em cândida albicans, monitorada com espectroscopia fotoacústica. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, 2004.

MANDELIS, S., TENG, Y.C., ROYCE, B.S.H. Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids. J. Appl. Phys. v.50,p. 7138-7146, 1979.

MARQUEZINI, M. V., CELLA, N., MANSANARES, A. M., VARGAS, H. ; MIRANDA, L.C.M. Open Photoacustic Cell Spectroscopy. **Meãs. Sci. Technol**, v.2,p.396-401,1991.

NUNES, Lílian de Oliveira. **Estudo do Carcinoma Basocelular** *Ex Vivo* por espectroscopia FT-Raman. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, 2003.

OHLWEILER, Otto Alcides. Fundamentos de Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

PAVIA, Donald.L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S., Introduction To Spectroscopy. Saunder College Publishing, 1996.

ROSENCWAIG, Allan. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons. 1980.

THOMAZINI, Daniel; DE ALBUQUERQUE, Pedro Urbano Braga. Sensores Industriais – Fundamentos e Aplicações. 1ª Ed. São Paulo: Ed. Érica, 2005.

VARGAS, H.; DA SILVA, E. C.; MIRANDA, L.C.M. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Journal de Physique IV. v. 125. França: EDP Sciences, 2005.