

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**ANÁLISE DE EFEITOS EM INTERFACE ENTRE
SOLUÇÕES AQUOSAS E METAL E A INFLUÊNCIA
SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS SOLUÇÕES**

por

MARCEL TENÓRIO BEZERRA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da
Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Elétrica.

ORIENTADOR: FREDERICO DIAS NUNES, Doutor

Recife, Agosto de 2013.

© Marcel Tenório Bezerra, 2013

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

B574a Bezerra, Marcel Tenório.

Análise de efeitos em interface entre soluções aquosas e metal e a influência sobre as propriedades ópticas das soluções / Marcel Tenório Bezerra – Recife: O Autor, 2013.

133f. il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Dias Nunes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2013.
Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia Elétrica. 2. Sensor. 3. Plásmons de Superfície. 4. Soluções Aquosas. 5. Espectroscopia de Impedância. 6. Refratometria. 7. Técnica Matriz Transferência. I. Nunes, Frederico Dias (Orientador). II. Título.

621.3 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2013 / 271



Universidade Federal de Pernambuco
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DO MESTRADO ACADÊMICO DE

MARCEL TENÓRIO BEZERRA

TÍTULO

**“ANÁLISE DE EFEITOS EM INTERFACE ENTRE
SOLUÇÕES AQUOSAS E METAL E A INFLUÊNCIA SOBRE
AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS SOLUÇÕES”**

A comissão examinadora composta pelos professores: FREDERICO DIAS NUNES, DES/UFPE, EDUARDO FONTANA, DES/UFPE e MARCO ANTONIO SACIOTTI, DF/UFPE, sob a presidência do primeiro, consideram o candidato **MARCEL TENÓRIO BEZERRA APROVADO.**

Recife, 30 de agosto de 2013.

CECÍLIO JOSÉ LINS PIMENTEL
Coordenador do PPGEE

FREDERICO DIAS NUNES
Orientador e Membro Titular Interno

MARCO ANTONIO SACIOTTI
Membro Titular Externo

EDUARDO FONTANA
Membro Titular Interno

Em homenagem aos meus pais,
Marconi Tenório Bezerra
e Ruth de França Bezerra,
por seu vigilante e incansável
apoio durante esse período de estudo,
e em todos os demais dias de minha vida

Agradecimentos

Agradeço a todos que participaram direta ou indiretamente dessa importante fase da minha vida.

Primeiramente, agradeço à minha família, que apesar da distância, sempre se fez presente.

Ao Prof. Frederico Dias Nunes, por sua grande paciência, por todos os seus ensinamentos e por se preocupar em transmitir uma formação humana, além da parte técnica, para todos os seus alunos.

Ao Prof Marco Sacilotti, por sua ajuda em uma parte deste trabalho, e pelas boas conversas, que inspiraram alguns trabalhos futuros.

Agradeço também a acolhida e hospitalidade recebida dos amigos que fiz durante minha estada em São Carlos, SP. Em especial, agradeço o apoio generosamente oferecido pela Profa. Cristina Kurachi, por disponibilizar o Laboratório de Biofotônica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), e pelo Prof. Ben-Hur Viana Borges, por todo o suporte na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC).

Os agradecimentos também se estendem aos professores Daniel Varella, Sérgio Zílio, Euclides Marega, John Weiner por sua disponibilidade e por dividir seus conhecimentos. E a Evaldo José Pereira de Carvalho, por sua perícia na construção das peças usadas durante a primeira etapa deste trabalho.

A todos os excelentes amigos que fiz em São Carlos: Larissa Lima, Leone Veiga, Thiago Thimer, Anderson Sanchez e Pedro Bertarini, da EESC. E a Natália Inada, Lilian Moriyama, Layla Pinchemel, Ana Paula Silva, Éverton Estracanholi, Clóvis Grecco, Thiago Parmesano, Sebastião Pratavieira, João Marcelo, Leandro Boni, André Cruz, Denis Neves e Marcelo Saito Nogueira, do IFSC.

Aos amigos Thiago Vasconcelos, Marlon Ferreira, Guilherme Boa Viagem, Lucas Gallindo, Tássia Brena, Lizandra Fernandes, Isabela Anunciação, Cássia Mesquita e Gabriele França por toda a ajuda e pelo companheirismo aqui em Recife.

Resumo da Dissertação apresentada à UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

ANÁLISE DE EFEITOS EM INTERFACE ENTRE SOLUÇÕES AQUOSAS E METAL E A INFLUÊNCIA SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS SOLUÇÕES

Marcel Tenório Bezerra

Agosto/2013

Orientador: Frederico Dias Nunes, Doutor.

Área de Concentração: Fotônica.

Palavras-chave: sensor, plásmons de superfície, soluções aquosas, espectroscopia de impedância, refratometria, técnica matriz transferência

Número de Páginas: 133.

Este trabalho apresenta a criação de uma estrutura de análise e detecção de possíveis ocorrências de efeitos de interface entre soluções aquosas e metais. O contato das soluções aquosas com eletrodos pode criar diferentes efeitos de distribuição de cargas na interface entre os materiais. Fenômenos como a camada dupla eletroquímica e a zona de exclusão alteram as características físicas das soluções nas vizinhanças da interface em relação às regiões distantes dela. Tais efeitos podem ter uma importante influência na caracterização de materiais. Para o estudo das interfaces, foram construídos: um sistema de medição de espectroscopia de impedância, para medir a resposta elétrica de amostras de soluções aquosas em uma faixa de frequências entre DC e 10 kHz, e um sistema de refratometria diferencial para caracterização óptica de meios líquidos. Os sistemas são baseados em LabVIEW. O trabalho também comportou o desenvolvimento de rotinas de simulação computacional em MATLAB, usando a técnica de matriz transferência (TMT), para avaliar a aplicabilidade de sensores baseados em plásmons de superfície (PS) na detecção de tais efeitos de interface. Além disso, a técnica permitiu detectar a existência de efeitos sobre o guiamento de plásmons na adjacência das interfaces devido à variação espacial da permissividade elétrica do meio líquido.

Abstract of Dissertation presented to UFPE as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Electrical Engineering.

ANALYSIS OF EFFECTS AT INTERFACE BETWEEN AQUEOUS SOLUTIONS AND METAL AND THE INFLUENCE OVER SOLUTIONS' OPTICAL PROPERTIES

Marcel Tenório Bezerra

August/2013

Supervisor(s): Frederico Dias Nunes, Doctor

Area of Concentration: Photonics.

Keywords: sensor, surface plasmons, aqueous solutions, impedance spectroscopy, refractometry, transfer matrix technique.

Number of Pages: 133.

This work presents the creation of an analysis and detection structure for possible interface effects between aqueous solutions and metals. The contact among aqueous solutions and electrodes create different charge distribution effects in the interface amidst them. Phenomena like electrochemical double layer and exclusion zone alter the physical characteristics of the solutions in the vicinity of the interface, in comparison to the more distant regions from it. Such effects could have an important influence in material characterization. In order to study the interfaces, were built: a measurement system of impedance spectroscopy, for measuring the electrical response of aqueous solution samples in the DC to 10 kHz frequency range, and a differential refractometric system for optical characterization of liquid media. Both systems were based on LabVIEW. This work also included the development of computational simulation routines in MATLAB, by using the transfer matrix technique (TMT), for evaluation of the applicability of sensors based in surface plasmons (PS). Moreover, the technique allowed quantifying the existence of effects over the plasmons guiding conditions at the interface due to the electrical permittivity spatial variation in the liquid media.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Organização dos capítulos	3
1.2	Referências do Capítulo.....	4
2	Plásmons de Superfície.....	5
2.1	Introdução	5
2.2	Comportamento óptico de materiais.....	6
2.2.1	Meios Dielétricos.....	6
2.2.2	Meios Metálicos.....	9
2.3	Condições de existência de ondas de superfície	12
2.4	Como Criar Plásmons de Superfície?	16
2.5	Referências do Capítulo.....	20
3	Água, Soluções Aquosas e Efeitos de Interface	22
3.1	Introdução	22
3.2	Características físicas da água	22
3.2.1	Condutividade elétrica da água.....	24
3.2.2	Índice de refração da água	26
3.3	Soluções aquosas	30
3.4	Dupla camada eletroquímica	31
3.5	Zona de exclusão	35
3.6	Referências do Capítulo.....	39
4	Métodos para caracterização de soluções aquosas	43
4.1	Introdução	43
4.2	Resposta elétrica de materiais.....	44

4.2.1	Condutividade elétrica	44
4.2.2	Espectroscopia de impedância e análise em frequência	50
4.3	Resposta Óptica de materiais	54
4.3.1	Refratometria em Meios Transparentes	54
4.3.2	Refratometria em Meios Túrbidos	58
4.4	Referências do Capítulo	62
5	Técnica de matriz transferência	65
5.1	Introdução	65
5.2	O método TMT	65
5.3	Resultados das simulações	68
5.4	Referências do Capítulo	73
6	Resultados experimentais – Espectroscopia de impedância	75
6.1	Introdução	75
6.2	Espectroscopia de impedância	76
6.2.1	Sistema de aquisição de dados e circuito de medição	76
6.2.2	Circuito de medição	80
6.2.2	Células de medição	84
6.2.3	O aprendizado com os primeiros resultados	86
6.2.4	Dados experimentais de espectroscopia de impedância	88
6.4	Referências do Capítulo	101
7.1	Introdução	103
7.2	Dados experimentais	103
7.2.1	Determinação de índice de refração em misturas binárias	104
7.3	Desenvolvimento do equipamento	106
7.4	Referências do Capítulo	109
8	Considerações finais	110

8.1 Conclusões	110
8.2 Perspectivas para futuros trabalhos	111
8.3 Trabalhos publicados relacionados ao tema do trabalho	112
Apêndice A – Dedução de condições de existência de plásmons de superfície....	113
Apêndice B – Refletância em meios túrbidos.....	120
Apêndice C – Programa TMT	126
C.1 Programa transformatTM.m.....	126
C.2 Programa TMT.m.....	126

1 Introdução

A água é a substância mais importante para a nossa civilização. Ela é abundante em seres vivos, participando de praticamente todos os processos bioquímicos, ou como reagente ou como veículo para as reações. Também é uma das mais importantes no desenvolvimento de aplicações em alta tecnologia, como na indústria farmacêutica [1-1], e em alguns processos na fabricação de semicondutores [1-2], por exemplo.

Por isso, o estudo de suas propriedades sempre teve grande importância para a ciência. Várias de suas propriedades físicas, como índice de refração, condutividade elétrica, viscosidade, capacidade térmica, entre outras, foram medidas por meio de variadas técnicas de medição [1-3]. Mesmo assim, alguns comportamentos que a água apresenta ainda não têm seus mecanismos completamente conhecidos até os dias atuais.

A construção de sistemas confiáveis para análise de amostras biológicas impõe alguns problemas. O maior deles é a grande quantidade e variedade de substâncias dissolvidas nesse tipo de amostra. Elas dificultam a análise dos resultados e levantam algumas dúvidas sobre confiabilidade dos dados obtidos.

Uma alternativa para estudar esse tipo de amostras poderia ser a utilização de plásmons de superfície (PS). Plásmons interagem fortemente com materiais que compõem a interface entre um metal e um dielétrico, e com materiais próximos ou aderidos a ela.

Porém, o comportamento da água na interface entre o líquido e materiais hidrófilos, como alguns metais, substâncias iônicas, náfon, entre outros, difere do conhecido para a água distante de uma superfície feita com um desses materiais [1-4, 1-5].

Por isso, este trabalho se concentra no estudo de algumas das possíveis alterações de comportamento da água próximo a interfaces, e como elas poderiam alterar os resultados da análise de uma amostra aquosa. O intuito é aplicar esses conhecimentos ao projeto de um sistema de análise de amostras biológicas baseado em plásmons de superfície.

O comportamento de soluções aquosas próximo a eletrodos é um dos grandes temas de estudo das áreas de química analítica e de eletroquímica. O aprofundamento dos estudos teóricos evidenciou a existência de alguns efeitos que podem ocorrer na interface entre eletrodos e meios líquidos.

Para explorar como essas perturbações alteram as características do líquido na fronteira com o metal, decidiu-se elaborar uma estrutura experimental de análise para estudar os efeitos de interface entre metais e soluções aquosas.

O estudo do comportamento do sistema desenvolvido neste trabalho foi feito com amostras mais simples, como água destilada e soluções com apenas um tipo de soluto dissolvido, chamadas de soluções binárias. Desse modo, foi possível construir um sistema de medição que tivesse boa confiabilidade sobre os dados obtidos.

A interação entre eletrodos e meios líquidos pode se tornar uma fonte de informação a respeito da composição de amostras líquidas. A aplicação de campo elétrico nesse tipo de meio cria mecanismos de mobilidade de íons pela solução [1-4]. Além disso, a atração eletrostática entre eletrodos polarizados, íons dissolvidos e moléculas de solvente inicia processos de acumulação e adsorção de cargas sobre os eletrodos [1-5]. E o mecanismo de interação de solventes polares com solutos dissolvidos, chamado de solvatação, pode alterar localmente as propriedades físicas do líquido [1-6].

Esses fenômenos fazem parte de um processo de formação de uma estrutura molecular sobre a superfície dos eletrodos, chamada de camada dupla eletroquímica (CDE). A presença de campo elétrico altera as propriedades de ligação entre as moléculas de solvente. A película de material formado sobre os eletrodos tem características físicas distintas do restante da solução. Essa perturbação na distribuição de material se estende até algumas dezenas de nanômetros [1-7].

Outros estudos mostram que a água tem comportamento surpreendente junto a superfícies de outros materiais, dependendo da sua natureza hidrófila ou hidrófoba. As interações entre moléculas de água podem formar estruturas com características físicas distintas do restante do líquido, apenas devido à organização molecular do líquido nas vizinhanças da interface. Esse fenômeno é conhecido como zona de exclusão (ZE) [1-8].

Diante desse quadro, optou-se em avaliar a aplicabilidade do uso de plásmons de superfície para a construção de um sensor capaz de interagir com os materiais na interface e extrair informações dessa região. Esse tipo de onda eletromagnética é bastante sensível a perturbações nas propriedades ópticas dos materiais. O campo eletromagnético desse tipo de onda se estende a algumas dezenas de nanômetros a partir da interface [1-9].

Também foi desenvolvido um programa em MATLAB para calcular o comportamento de guias de ondas planares multicamada em ondas eletromagnéticas. O

método de cálculo é baseado na Técnica da Matriz Transferência (TMT) [1-10]. Esse foi o primeiro passo para estabelecer o projeto de um sensor baseado em PS.

Como os fenômenos de interface estudados têm influência sobre as propriedades eletroquímicas e ópticas das soluções, foram escolhidos dois métodos de medição para auxiliar o estudo de propriedades de meios líquidos: a espectroscopia de impedância [1-11] e a refratometria [1-12]. Os dados obtidos por essas técnicas podem ser úteis para o projeto do sensor baseado em plásmons de superfície.

1.1 Organização dos capítulos

Esta dissertação mostra no Capítulo 2 uma revisão sobre nanoplasmonica. A base teórica sobre o fenômeno fundamenta as possibilidades que essa tecnologia oferece, e como ela poderia ser aplicada na construção de novos sensores.

O Capítulo 3 discorre sobre as características físicas da água e sobre os possíveis efeitos que podem ocorrer na interface entre líquidos e superfícies de outros materiais. Os fenômenos de camada dupla eletroquímica e de zona de exclusão são descritos com maior detalhe.

O Capítulo 4 apresenta as duas técnicas de medição escolhidas, a espectroscopia de impedância e a refratometria, para fazer a primeira abordagem experimental para identificação desses efeitos. Os fundamentos teóricos das técnicas de medição e o modelo de circuito elétrico equivalente de amostras aquosas também são discutidos.

A partir desse embasamento teórico, o Capítulo 5 mostra o desenvolvimento das rotinas de simulação das condições de propagação em um guia de ondas planar multicamada. Elas foram usadas no estudo da aplicabilidade de dispositivos sensores baseados em plásmons de superfície. Os programas simularam a não homogeneidade das propriedades ópticas do líquido na interface com metais devido à formação dos referidos efeitos de interface.

A parte experimental da estrutura é apresentada no Capítulo 6, com a construção de sistemas de medição de espectroscopia de impedância, e no Capítulo 7, com o sistema de medição de refratometria. Esses capítulos versam sobre: o desenvolvimento dos equipamentos; os problemas enfrentados na manipulação das amostras e no processo de

medição; as soluções encontradas para contornar os problemas; e os dados experimentais obtidos.

Finalmente, o Capítulo 8 apresenta as considerações finais, mostrando as conclusões, as propostas para futuros trabalhos e as referências dos trabalhos publicados relacionados a este trabalho.

1.2 Referências do Capítulo

- [1-1] CUNDELL A. M. (Editor), FONTANA Jr. A. J. (Editor). *Water Activity Applications in the Pharmaceutical Industry*. PDA/DHI. 2009
- [1-2] MELTZER. T. H. *High Purity Water Preparation for the Semiconductor, Pharamaceutical, and Power Industries*. Tall Oaks Pub. 1997.
- [1-3] EISENBERG, D., KAUZMANN, W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press. 2005.
- [1-4] WRIGHT M. R. *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. Wiley. 2007. p. 470 e 471.
- [1-5] NIKITAS, P. Macroscopic and Molecular Models of Adsorption Phenomena on Electrode Surfaces. In: *Modern Aspects of Electrochemistry Volume 36*. Springer. 2004, p. 131-189.
- [1-6] GAMBURG, Y. D., ZANGARI G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer, 2011.
- [1-7] TONEY, M. F. et al. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode–electrolyte interface. *Nature*, Volume 368, Issue 6470, pp. 444-446 (1994).
- [1-8] POLLACK, G. H., *The Fourth Phase of Water*, Ebner & Sons Publishers, 2013.
- [1-9] WEINER, J., NUNES, F.D. *Light-Matter Interaction, Physics and Engineering at the Nanoscale*. Oxford Press, 2013.
- [1-11] COURY, L. Conductance Measurements Part 1: Theory. 1999, *Current Separations*, Vol. 3, n° 18, 1999. Disponível em: <http://www.currentseparations.com/issues/18-3/cs18-3c.pdf>. Acesso em 19 de março de 2013
- [1-12] ZILIO, S.C. A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry. *Optics Express*, Vol. 20, N° 2, janeiro de 2012, pp.1862-1867.
- [1-10] SCHLERETH, K. -H; TACKE, M., The complex propagation constant of multilayer waveguides: an algorithm for a personal computer. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. Vol.26, n°.4, 1990, pp.627-630.

2 Plásmons de Superfície

2.1 Introdução

A nanoplasmonica é uma aplicação tecnológica de fenômenos de interação entre campos eletromagnéticos e matéria em escala nanométrica. Plásmons de superfície são oscilações de densidade de portadores de carga acopladas a oscilações de campo eletromagnético, que se propagam em interfaces entre dielétricos e metais [2-1].

A nanoplasmonica desperta grande interesse como tecnologia para sensores porque é capaz de extrair informações nas vizinhanças de interfaces usando luz visível, sem depender de aparatos ópticos muito complexos ou de técnicas de microscopia eletrônica.

As condições de excitação de PS têm forte dependência das características ópticas dos materiais que compõem a interface. Alterações na superfície da interface, na resposta óptica do dielétrico ou na densidade de cargas do metal perturbam as condições de excitação de forma relevante [2-2].

O tamanho típico dessas estruturas é de cerca de dezenas a centenas de nanômetros, enquanto o comprimento de onda da luz visível é da ordem de centenas a milhares de nanômetros. A diferença de ordem de grandeza permite considerar que variações no campo eletromagnético afetarão todo o dispositivo por igual. Não haverá variação espacial significativa do campo nem retardo de propagação entre pontos distintos do dispositivo.

Além disso, a quantidade de portadores de carga no metal e as dimensões consideradas em uma estrutura nanoplasmonica são grandes o suficiente para que a abordagem clássica de eletromagnetismo possa ser utilizada [2-3].

As condições de existência da onda de superfície são satisfeitas em estruturas com uma geometria conveniente e com a combinação apropriada de materiais para uma determinada frequência. O projeto de tais estruturas necessita de um sólido conhecimento sobre eletromagnetismo, especialmente em assuntos como equações de Maxwell, relações constitutivas e condições de contorno [2-3], e sobre o comportamento óptico de diferentes materiais.

2.2 Comportamento óptico de materiais

2.2.1 Meios Dielétricos

Se um campo elétrico harmônico for aplicado a um dielétrico, haverá mudanças na estrutura de cargas do material. Como não há formação de correntes elétricas em dielétricos enquanto o campo tiver pequena intensidade, a perturbação desloca as nuvens eletrônicas dos átomos, criando dipolos elétricos no material. Cada dipolo formado é quantificado por seu momento de dipolo, em que e é a carga do elétron e x a distância entre os centros de carga [2-4], igual a

$$\mathbf{p} = -e \cdot \mathbf{x} \quad (2.1)$$

A polarização do material é uma média dos inúmeros dipolos orientados na mesma direção contidos em uma unidade de volume. Seu valor é o produto entre a concentração de dipolos por unidade de volume e o momento de dipolo, como na expressão

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot N(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

O comportamento da nuvem eletrônica pode ser modelado como um sistema oscilante com perdas, entre o centro geométrico da nuvem eletrônica e o das cargas do núcleo. A nuvem eletrônica sofre a influência de três forças: uma força restauradora para devolvê-la à posição de equilíbrio, uma força dissipativa correspondente a choques com nuvens de átomos vizinhos, e uma força elétrica provocada por um campo elétrico harmônico aplicado.

A força resultante sobre a nuvem eletrônica é igual à soma das forças de restauração, das perdas e da força elétrica de excitação do sistema [2-5], indicadas na expressão

$$m_e \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x}(t) = -\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}(t) - m_e \gamma \frac{d}{dt} \mathbf{x}(t) + e\mathbf{E} \quad (2.3)$$

O termo γ representa a frequência de perdas por choques do sistema, m_e representa a massa do elétron e ω_0 corresponde a uma frequência de ressonância do material.

Ao substituir o valor de K com a definição $K=m_e\omega_0^2$, multiplicar (2.3) pela carga elementar ‘ e ’ e pela concentração de portadores ‘ N ’, e ao aplicar (2.1) e (2.2), se tem

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}(t) + \gamma \frac{d}{dt}\mathbf{P}(t) + \omega_0^2\mathbf{P}(t) = \left(\frac{Ne^2}{m_e\epsilon_0}\right)\epsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \quad (2.4)$$

A quantidade $(Ne^2/m_e\epsilon_0)$ é definida como o quadrado da frequência de plasma (ω_p^2) do material. É a frequência máxima de interação que a nuvem eletrônica do material é capaz de responder para algum campo externo aplicado.

A solução da equação dinâmica é obtida ao considerar o campo elétrico aplicado como harmônico é igual a

$$\mathbf{P}(\omega) = \left[\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega} \right] \omega_p^2 \epsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \quad (2.5)$$

Considerando o dielétrico em questão como linear, a função dielétrica do material, que faz o papel da permissividade elétrica relativa do material, é igual a:

$$\bar{\epsilon}(\omega) = \left[1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega} \right] \quad (2.6)$$

A dependência em frequência da função dielétrica é resultado de dois fenômenos importantes: a dispersão, indicada pela parte real da função dielétrica, e a absorção, indicada pela parte imaginária. Estes fatos são evidentes ao separar a parte real da imaginária na função dielétrica

$$\bar{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \left[1 + \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \right] - i \cdot \left[\frac{\gamma\omega_p^2\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \right] \quad (2.7)$$

O índice de refração do material é outra maneira de expressar o valor da função dielétrica. O índice de refração complexo tem a forma

$$\eta = n + i \cdot \kappa \quad (2.8)$$

Em (2.8), n é o índice de refração real e κ é o coeficiente de extinção.

A parte real e a imaginária do índice de refração são calculadas a partir dos valores da função dielétrica. O contrário também pode ser feito, como mostrado nas expressões (2.9) a (2.12)

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right)} \quad (2.9)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right)} \quad (2.10)$$

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (2.11)$$

$$\epsilon'' = 2 \cdot n \cdot \kappa \quad (2.12)$$

A parte real e a parte imaginária do índice de refração complexo também são função da frequência. Um exemplo são os dados do índice de refração complexo para o vidro comum em função do comprimento de onda, ilustrado na Figura 2.1.

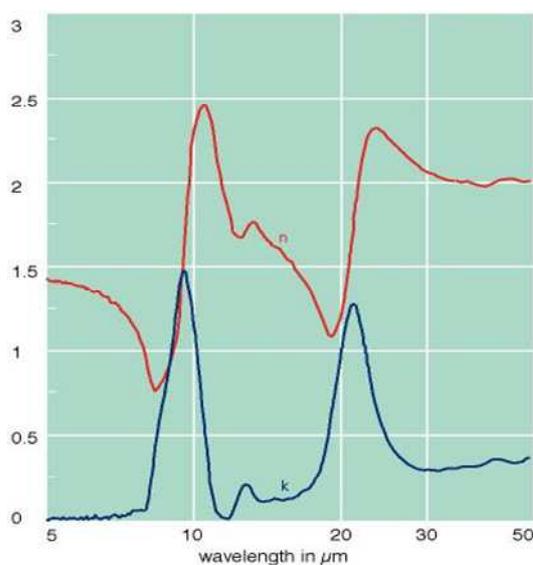


Figura 2.1 – Índice de refração complexo (partes real, n , e imaginária, κ) do vidro comum em função do comprimento de onda.

2.2.2 Meios Metálicos

Nos metais, os elétrons têm fraca ligação com o núcleo do átomo, o suficiente para que o elétron possa viajar por vários átomos do material. Esse fato permite modelar um sistema de forças similar à (2.3), mas sem a presença de uma força restauradora entre elétron e núcleo [2-4]

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + e\mathbf{E} \quad (2.13)$$

Ao efetuar em (2.13) uma sequência de manipulações algébricas análoga à usada para obter (2.4), tem-se

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{P}(t) + \gamma \frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0} \epsilon_0 \mathbf{E}(t) \quad (2.14)$$

A solução para um campo harmônico do tipo $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$ será igual a

$$\mathbf{P}(\omega) = \left[\frac{(\omega_p^2)}{-\omega^2 + j \cdot (\gamma\omega)} \right] \epsilon_0 \mathbf{E}_0 e^{j\omega t} \quad (2.15)$$

A susceptibilidade elétrica para esse caso é

$$\chi_e = -\frac{\omega_p^2}{\omega^4 + (\gamma\omega)^2} [\omega^2 + j\omega\gamma] \quad (2.16)$$

Considerando $\tau = 1/\gamma$ como o intervalo médio entre choques (eventos de dissipação de energia), a função dielétrica complexa, a partir de (2.7), tem a forma

$$\bar{\epsilon} = \left[1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] - i \cdot \left[\frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)} \right] \quad (2.17)$$

No caso especial de o produto $\omega\tau$ ser muito maior que um, a expressão da função dielétrica se simplifica para

$$\bar{\epsilon} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) - i \cdot \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}\right) \quad (2.18)$$

Esse comportamento é conhecido como o modelo de oscilador harmônico (Harmonic Oscillator Model, HOM, em inglês), ou como o modelo de Drude para metais. O modelo foi verificado ao comparar os valores previstos pela teoria com valores experimentais obtidos em compêndios especializados em caracterização óptica de materiais, como publicado em [2-6] [2-7] e [2-8].

A frequência de plasma para metais como ouro e prata é em torno de $1,37 \times 10^{16}$ rad/s [2-10]. O valor de τ é igual a $2,47 \times 10^{-14}$ para o ouro, e igual a $1,80 \times 10^{-14}$ para a prata [2-10]. Esses foram os parâmetros usados para calcular as curvas das Figuras 2.2 e 2.3.

Para a prata, o modelo de Drude é adequado para uma razoável faixa de frequências. Especialmente entre $3 \cdot 10^{15}$ rad/s e $4 \cdot 10^{15}$ rad/s, correspondentes ao espectro visível, como mostra a Figura 2.2 [2-10]:

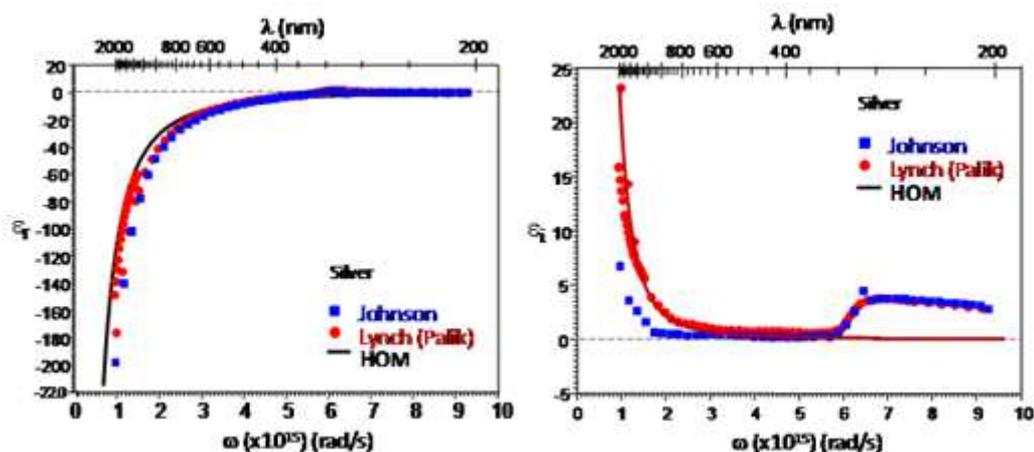


Figura 2.2 – Parte real (esquerda) e parte imaginária (direita) da permissividade elétrica da prata, comparando dados experimentais das referências com resultados do modelo de Drude.

A prata é um metal com apenas um elétron livre na camada de valência, por isso apresenta um comportamento muito similar ao previsto pelo modelo HOM. A partir da frequência de $6 \cdot 10^{15}$ rad/s, a energia da luz é alta o suficiente para provocar efeitos não previstos pelo modelo clássico sobre a parte imaginária da permissividade.

Para metais como o ouro, o modelo HOM não funciona tão bem para descrever a parte imaginária, como mostra a Figura 2.3 [2-10]:

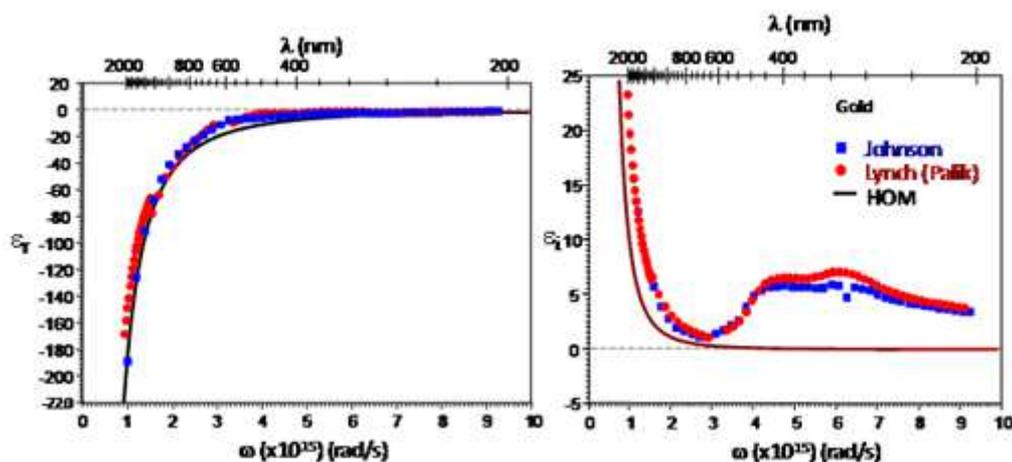


Figura 2.3 – Parte real (esquerda) e parte imaginária (direita) da permissividade elétrica do ouro, comparando dados experimentais das referências com resultados do modelo de Drude (linha contínua).

A diferença entre o modelo de Drude e os dados experimentais, em particular quanto à parte imaginária de ϵ , se deve à estrutura de bandas de energia existente entre o núcleo dos átomos e elétrons vizinhos, fato não previsto pelo modelo clássico.

A partir de certa faixa de frequências, fótons têm energia suficiente para excitar elétrons a ocupar outras bandas de energia. Isso corresponde a uma absorção pelo material devido à transição entre bandas.

Essa influência é bem perceptível na parte imaginária da permissividade da prata e do ouro nas quais se observa um aumento dos valores para frequências a partir de 6×10^{15} rad/s e 2×10^{15} rad/s, respectivamente.

Modelos mais elaborados podem ser usados para descrever o comportamento óptico de metais como o alumínio. A dependência em frequência da permissividade relativa do alumínio tem ressonâncias no espectro infravermelho, como mostra a Figura 2.4. O modelo utilizado para descrever as transições interbandas é o modelo de Drude acrescido de ressonadores do tipo Lorentz [2-8].

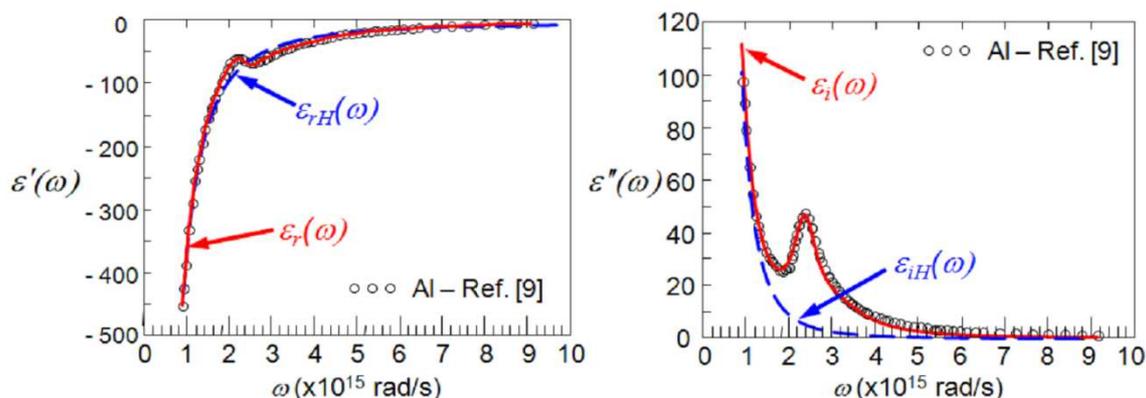


Figura 2.4 – Parte real (esquerda) e parte imaginária (direita) da permissividade elétrica do alumínio, comparando dados experimentais de uma das referências de [2-8] (círculos), resultados do modelo de Drude (tracejado) e do modelo Drude-Lorentz (contínuo). Fonte: [2-9].

2.3 Condições de existência de ondas de superfície

O dispositivo mais simples capaz de suportar esse tipo de onda é uma interface plana, formada com um condutor e um dielétrico. Os materiais são considerados meios lineares, isotrópicos e não magnéticos neste estudo.

Uma onda eletromagnética plana, com vetor de onda \mathbf{k} , incide sobre essa interface. Os componentes de campo elétrico e magnético variam harmonicamente. Também não há de fontes de campo eletromagnético, tais como densidade de carga ou de corrente.

Dois casos especiais de polarização da onda eletromagnética são estudados: o modo de polarização transversal elétrico (modo TE) e o modo de polarização transversal magnético (modo TM).

Para cada tipo de polarização, se tem resultados diferentes para as condições de existência da onda PPS devido às condições de contorno aplicadas a cada caso. A dedução detalhada das condições de existência de ondas PPS está no apêndice A deste trabalho.

A geometria do dispositivo, os materiais usados e o tipo de polarização da onda usado na excitação determinam as condições de existência para a onda de superfície. A Figura 2.5 mostra a polarização para o modo TE.

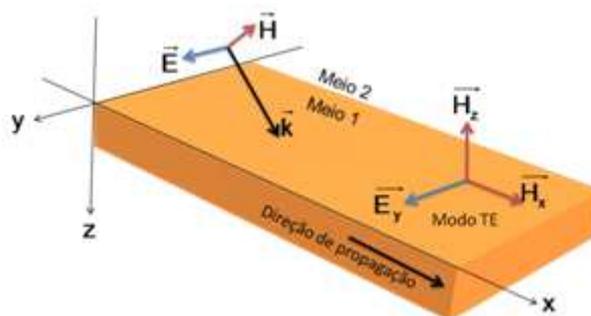


Figura 2.5 – Diagrama de polarização de luz incidente na interface do tipo modo Transversal Elétrico (TE).

O meio 1 é um metal, enquanto o meio 2 é um dielétrico. Fonte: [2-9], p. 83.

A configuração de campo das ondas de superfície deve respeitar as condições de contorno na interface entre os meios. Os subscritos indicam o meio em consideração, ‘d’ para dielétrico e ‘m’ para metal. As componentes dos campos sobre a interface, em $z = 0$, observam as condições de continuidade, levando ao sistema de equações (2.19) e (2.20),

$$E_{y,d} = E_{y,m} \rightarrow A = B \quad (2.19)$$

$$H_{x,d} = H_{x,m} \rightarrow A \left(\frac{-k_d}{i\omega\mu_0} \right) = B \left(\frac{k_m}{i\omega\mu_0} \right) \quad (2.20)$$

A solução do sistema de equações (2.19) e (2.20) leva à relação

$$A(k_d + k_m) = 0 \quad (2.21)$$

Os coeficientes k_d e k_m são constantes, com parte real positiva, por exigência da condição de convergência dos campos ao longo da direção z . A única solução para a equação (2.21) é a solução nula. Desse modo, não é possível a existência de ondas de superfície na interface dos materiais caso a onda incidente tenha polarização modo TE.

O caso TM tem as componentes de campo mostradas na Figura 2.6.

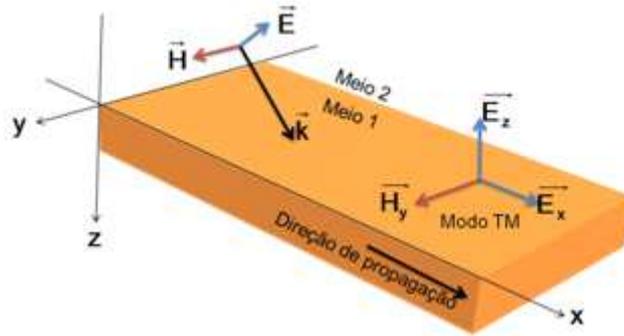


Figura 2.6 – Diagrama de polarização de luz incidente na interface do tipo modo Transversal Magnético (TM). O Meio 1 é um metal, enquanto o Meio 2 é um dielétrico. Fonte: [2-9], p.83.

Usando as condições de contorno em $z = 0$, a configuração de campo eletromagnético será igual à solução do sistema de equações (2.22) e (2.23),

$$H_{y,d} = H_{y,m} \rightarrow A = B \quad (2.22)$$

$$E_{x,d} = E_{x,m} \rightarrow A \left(\frac{k_d}{i\omega\epsilon_d\epsilon_0} \right) = B \left(-\frac{k_m}{i\omega\epsilon_m\epsilon_0} \right) \quad (2.23)$$

A solução do sistema de equações é a relação

$$\frac{k_d}{\epsilon_d} = -\frac{k_m}{\epsilon_m} \quad (2.24)$$

Como os coeficientes k_d e k_m precisam ter parte real positiva, a existência de ondas de superfície depende dos sinais das partes reais de ϵ_d e ϵ_m . Por isso, a permissividade relativa negativa de alguns metais para o espectro óptico possibilita a origem dos PS.

O coeficiente de propagação β_{PS} da onda de superfície na direção x , para essa combinação de materiais, é função da frequência da luz incidente. Ele é igual a

$$\beta_{PPS}(\omega) = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega)\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (2.25)$$

A equação de definição das constantes de propagação interliga os campos elétricos na direção paralela e na perpendicular à interface. Ela é igual a

$$k_{d,m}^2 = \beta_{PS}^2 - k_0^2 \cdot \epsilon_{d,m} \quad (2.26)$$

A distribuição dos campos elétricos na direção de propagação, x , e na direção perpendicular, z , é deduzida no Apêndice A. Os campos elétricos da onda de superfície têm a forma mostrada nas expressões a seguir:

Dielétrico ($z < 0$):

$$E_{x,d} = -\frac{k_d}{j\omega\epsilon_d\epsilon_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (2.27)$$

$$E_{z,d} = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_d\epsilon_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (2.28)$$

Metal ($z > 0$):

$$E_{x,m} = \frac{k_m}{j\omega\epsilon_m\epsilon_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (2.29)$$

$$E_{z,m} = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_m\epsilon_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (2.30)$$

A presença dos portadores de carga do metal satisfaz as condições de contorno para a componente perpendicular da densidade de fluxo de campo elétrico. Por isso, o modo TM para a onda incidente é o único modo capaz de excitar uma onda de superfície.

Um exemplo de distribuição de campo elétrico E é mostrado na Figura 2.7, onde é vista a intensidade da componente x de E para $z = 0$. Também apresenta a distribuição da componente z ao longo da superfície sobre a qual se observa a troca de sinal produzida pelo produto com a componente.

A relação entre as constantes de propagação nas direções paralela e perpendicular à direção de propagação é mostrada por meio do decaimento da amplitude do campo na direção z , à medida que a onda se propaga pela interface.

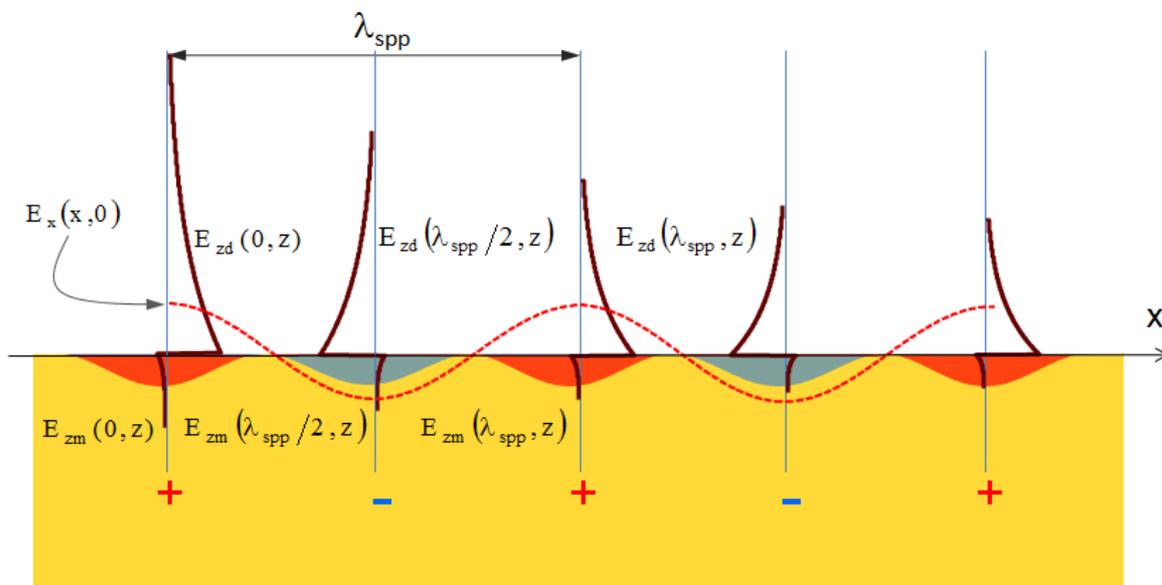


Figura 2.7 – Distribuição espacial instantânea do campo elétrico E_x (tracejado) e E_z (contínuo). A variação de sinal do campo E_z ao longo de x está acompanhada da variação de densidade de cargas (+,-) correspondente à condição de continuidade de E_z . A representação da distribuição de cargas é exagerada para melhor visualização. Adaptado de [2-10], p.92.

2.4 Como Criar Plásmons de Superfície?

Para que a interação entre um fóton e um elétron aconteça, ela deve respeitar as leis de conservação de energia e de momento. A conservação de energia é obtida quando a frequência de oscilação do plásmon de superfície é igual ao do fóton que o excitou. A conservação de momento requer a igualdade entre o vetor de onda do PS e do fóton.

A reflexão total atenuada utiliza um prisma e ajusta o ângulo de incidência de um feixe de luz para controlar o valor do vetor de onda de fótons que incidem sobre uma interface dielétrico-metal. A intenção é encontrar uma condição em que fótons teriam momento igual ao dos PS na direção da interface, possibilitando a interação dos fótons com os elétrons do metal.

Em um meio mais refringente que o ar, o vetor de onda da luz tem maior valor. É consequência da relação $\mathbf{k} = \eta \mathbf{k}_0$, em que o índice de refração altera a relação de dispersão, como mostrado na Figura 2.8.

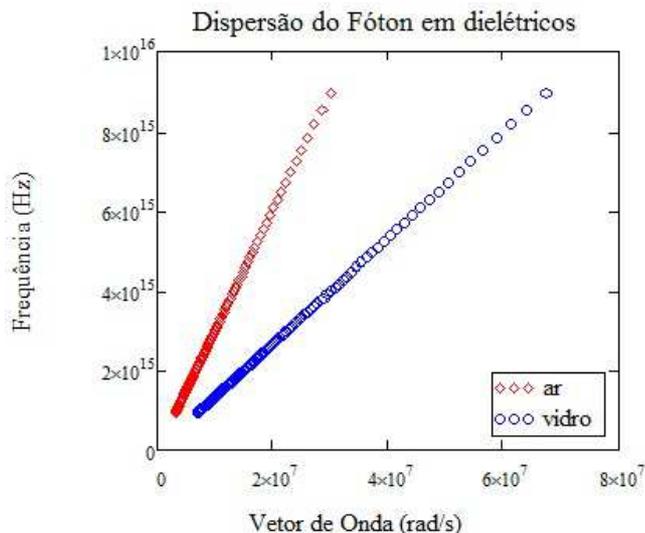


Figura 2.8 – Curvas de dispersão para o fóton em diferentes dielétricos. A inclinação corresponde ao índice de refração do material. A relação de dispersão do vidro é mais inclinada porque ele é mais refringente.

Caso a incidência do feixe sobre a interface for oblíqua, o seu vetor de onda decompõe-se em componentes paralela à interface e perpendicular a ela. Ajustando o ângulo de incidência do feixe, tem-se o controle da projeção do vetor \mathbf{k} da onda incidente na direção de propagação da onda de superfície ao longo da interface.

A projeção do vetor de onda incidente k_{ps} é igual ao momento de um PS na direção de propagação, se o ângulo de incidência for correto. A projeção obtida é função do ângulo de incidência e do índice de refração do prisma [2-11], expressa como

$$k_{ps} = k_o \text{sen}(\theta) \sqrt{\epsilon_{\text{prisma}}} \quad (2.31)$$

Quando se verifica a igualdade entre k_{ps} e β_{PS} , também ocorre a igualdade $\theta = \theta_{sp}$. Assim, é possível calcular o ângulo de incidência necessário, com a equação

$$\theta_{sp} = \text{sen}^{-1} \left[\frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\text{prisma}}}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{(\epsilon_d + \epsilon_m)}} \right] \quad (2.32)$$

O método Kretschmann-Raether consiste em depositar um filme de metal, com espessura de alguns nanômetros, sobre uma lamínula de vidro. A lamínula faz contato com o prisma ao usar óleo de imersão para microscopia. O feixe de luz incide sobre a interface

entre o prisma e o metal com o ângulo de incidência θ_{sp} . A onda de superfície se forma na superfície entre o metal e o dielétrico do lado oposto ao do prisma, como mostrado na Figura 2.9:

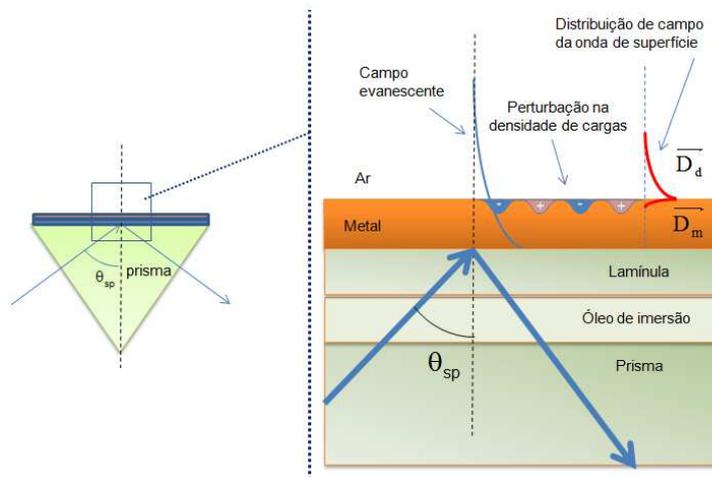


Figura 2.9 – Método de Kretschmann para realizar acoplamento de fótons aos elétrons do metal para formar plásmons de superfície. As dimensões não estão em escala.

O método de Otto consiste em deixar uma camada fina de ar entre o prisma e o metal. A dificuldade deste método é a manutenção da distância entre o prisma e o metal, da ordem de centenas de nanômetros. Esse fato requer um controle especial na construção do dispositivo para evitar vibrações mecânicas durante o experimento.

Por esse método não requerer o contato entre prisma e metal, como mostrado na Figura 2.10, ele é utilizado em métodos de espectroscopia e caracterização de filmes finos. Um estudo detalhado das condições de excitação de ondas de superfície foi desenvolvido por Fontana e pode ser encontrado na referência [2-11].

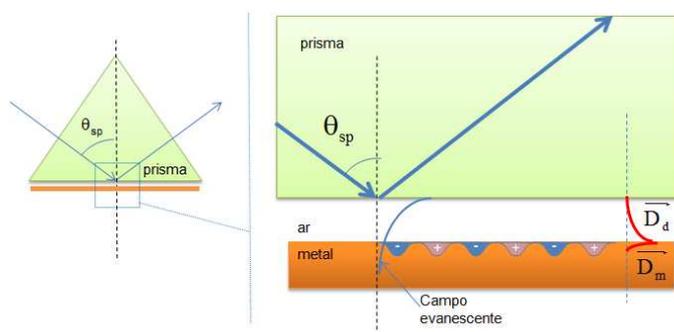


Figura 2.10 – Método de Otto para realizar acoplamento de fótons aos elétrons do metal e formar plásmons de superfície. As dimensões não estão em escala.

O efeito dos dois métodos é do tipo mostrado na Figura 2.11, pela linha contínua entre as curvas de dispersão.

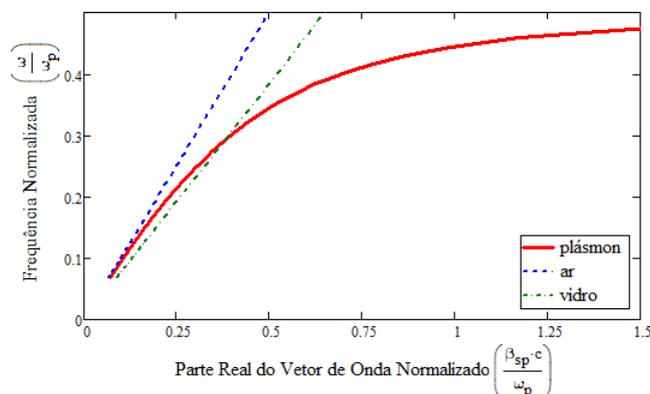


Figura 2.11 – Curvas de dispersão de plásmons na superfície entre prata e ar, desconsiderando perdas no metal (contínuo) e de luz propagando no ar (tracejado) e no vidro (traço e ponto). Interseção mostra condição de vetor de onda e frequência em que pode haver acoplamento entre fótons e plásmons de superfície.

A frequência foi normalizada dividindo a frequência do fóton pela frequência de plasma, ω_p . O vetor de onda foi normalizado dividindo o valor do vetor de onda correspondente por (ω_p/c) , para manter a unidade adimensional.

O campo evanescente formado a partir do ponto que há a reflexão interna total tem o módulo igual ao momento da onda que se propaga no interior do prisma. A projeção do momento linear da onda, na direção paralela à interface, obedece a equação (2.32).

Caso o dispositivo com a geometria Kretschmann seja usado como sensor para caracterizar diferentes dielétricos, o material escolhido para o prisma determina a faixa de ângulos de incidência possíveis para o ajuste fino.

Outras técnicas de excitação de PS podem usar estruturas espaciais periódicas. Tais dispositivos são mais conhecidos como redes de Bragg. Se o período espacial da estrutura periódica for compatível com o vetor de onda de plásmons, também é possível fazer o acoplamento. O ângulo de incidência da luz usada para excitar plásmons será função do período espacial da estrutura [2-13].

Nesse caso, a complexidade do aparato óptico com prismas e distâncias é trocada pela dificuldade em esculpir as estruturas em tamanho adequado. Tecnologias industriais seriam capazes de construir tais estruturas com boa uniformidade, como a usada na fabricação de CD's e DVD's [2-12]. A opção de customizar a fabricação dos discos, como feito em [2-12] pode facilitar o projeto e o desenvolvimento de novos dispositivos.

Também podem ser usados outros formatos de estruturas para excitar ondas de plásmons, como fendas circulares concêntricas. Nesse caso, a simetria da estrutura permite o acoplamento entre fótons e plásmons utilizando polarização TE e incidência normal [2-13], [2-14]. Além disso, a espessura do filme metálico passa a ter influência sobre a formação de plásmons e da luz transmitida pela estrutura [2-15].

2.5 Referências do Capítulo

- [2-1] MAIER, Stefan A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Editora Springer, 2007.
- [2-2] RAETHER, Heinz. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, 1a ed. Editora Springer, 1988.
- [2-3] JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3ª Ed. Wiley & Sons , 1998. pp. 248 a 257.
- [2-4] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. New York, Oxford University Press, 2001.
- [2-5] ORFANIDIS, S. *Electromagnetic Waves and Antennas*. Disponível em <http://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa>. Acesso em 18 de setembro de 2011.
- [2-6] PALIK, Edward D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier. 1998.
- [2-7] JOHNSON, P.B., CHRISTY, R.W. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, Vol. 6, n° 12, 1972, pp. 4370-4379.
- [2-8] LIDE, David R., et al. *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 87ª Ed. CRC Press, 2004.
- [2-9] NUNES, F. D., BORGES, B-H. V., WEINER, J. Analysis of dispersive and dissipative media with optical resonances. *Optics Express*, Vol. 20, n° 14, 2012, pp. 15679-15691.
- [2-10] WEINER, J., NUNES, F.D. *Light-Matter Interaction, Physics and Engineering at the Nanoscale*. Oxford Press, 2013.
- [2-11] FONTANA, E., PANTELL, R. H., MOSLEHI, M. Characterization of dielectric-coated, metal mirrors using surface plasmon spectroscopy. *Applied Optics*, Vol. 27, n° 16, 1988, pp. 3334-3340.
- [2-12] FONTANA, E. Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk. *Applied Optics*, Vol. 43, n° 1, 2004, pp. 79-86.
- [2-13] CARVALHO, M., et al. A confocal microscopy study on the transmission of light through a single sub-wavelength slit. Em: LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS CONFERENCE, (novembro, 2012). *Proceedings*. São Sebastião, Brasil, 2012. Paper LT4B.4.

- [2-14] CARVALHO, M., et al. Using confocal microscopy to characterize nanoplasmonic structures responsible for light transmission. Em: QUANTUM DOTS AND NANOSTRUCTURES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND MODELING X, (março, 2013); *Proceeding SPIE 8634*. San Francisco, EUA, 2013. Paper 86340G.
- [2-15] FERRI, F.A., et al. Influence of film thickness on the optical transmission through subwavelength single slits in metallic thin films. *Applied Optics*, v.50, n. 31, 2011, p. G11-G16.

3 Água, Soluções Aquosas e Efeitos de Interface

3.1 Introdução

A água é a substância mais abundante em seres vivos. Também é uma das mais importantes em aplicações de alta tecnologia, como na indústria farmacêutica e de semicondutores, ou em laboratórios de análises clínicas, por exemplo. Monitorar as propriedades da água e controlar o seu grau de pureza tem importância crítica para o sucesso dessas atividades e para evitar indesejáveis prejuízos aos seres vivos.

A presença de contaminantes na água interfere na concentração de reagentes, nos produtos de reações químicas e em outras propriedades físicas, como o índice de refração e condutividade elétrica.

Soluções aquosas são igualmente importantes para metrologia. As técnicas usadas para avaliar a pureza da água também são capazes de quantificar concentrações de solutos e identificá-los em soluções simples, com apenas um soluto dissolvido. Amostras biológicas, quimicamente mais complexas, também podem ser estudadas dessa forma.

Neste Capítulo, será feita uma breve revisão das características físicas de condutividade elétrica e índice de refração da água, e de como elas se alteram em soluções aquosas. Por fim, serão mostrados dois importantes efeitos na interação entre eletrodos e soluções, a camada dupla eletroquímica e a zona de exclusão.

3.2 Características físicas da água

A necessidade da indústria de alta tecnologia por formulações internacionalmente aceitas sobre propriedades físicas da água levou à criação da International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), organização supranacional de padronização da qual o Brasil é um dos membros associados [3-1].

Na indústria farmacêutica, por exemplo, a produção de medicamentos injetáveis usa água ultra pura por imposição de normatização. O objetivo é minimizar erros na sua preparação. A Farmacopeia dos Estados Unidos (US Pharmacopoeia – USP) regula a

qualidade da água usada nesse tipo de produto com a norma USP nº 645 [3-2]. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) redigiu a Farmacopeia Brasileira com igual finalidade [3-3].

A fabricação de semicondutores utiliza água com alto grau de pureza em processos como fotolitografia de imersão ou limpeza de processos químicos, por exemplo. No primeiro caso, gases dissolvidos na água são extraídos para que se minimizem perturbações no índice de refração da água [3-4]. No segundo, a alta pureza da água diminui muito os problemas de contaminação nos processos de limpeza, aumentando a produtividade do processo [3-5].

O funcionamento de geradores de energia a vapor é afetado por problemas de corrosão e por acúmulo de resíduos no interior das tubulações de vapor a alta pressão [3-6]. Água com alta pureza é usada no sistema, e sua qualidade é monitorada periodicamente. A American Society for Test and Materials (ASTM) normatiza o método de teste padrão de qualidade de água para aplicações industriais com a norma D5391-99 [3-7].

Laboratórios de análises clínicas também dependem de água com alto grau de pureza. Gás carbônico dissolvido na água reage e forma íons bicarbonato, o que transforma a água pura em uma solução ácida capaz de alterar o formato e as propriedades químicas de diversas proteínas e outros ácidos orgânicos, como o DNA [3-8].

As propriedades físicas de qualquer substância são decorrentes de fatores como o tipo de ligação química entre os átomos, tipo de forças intermoleculares e a quantidade de energia associada a essas ligações, por exemplo [3-9]. Características como o ponto de fusão, densidade, índice de refração e condutividade elétrica são comumente usadas para identificar substâncias.

A molécula de água é formada por ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e de hidrogênio. A diferença de eletronegatividade entre o átomo de oxigênio e os de hidrogênio leva à formação de ligações assimétricas quanto ao compartilhamento do elétron da ligação. Os elétrons compartilhados permanecem mais tempo orbitando o átomo de oxigênio do que o do hidrogênio, conferindo à água o caráter de substância polar.

Uma das consequências da polaridade da água é a existência de uma atração majoritariamente eletrostática [3-10] entre os átomos de oxigênio e de hidrogênio de moléculas de água distintas, chamada ligação de hidrogênio. Esse tipo de ligação química define o estado físico, densidade e índice de refração desta substância.

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a distribuição de cargas parciais e a ligação ponte de hidrogênio formada entre moléculas de água [3-8].

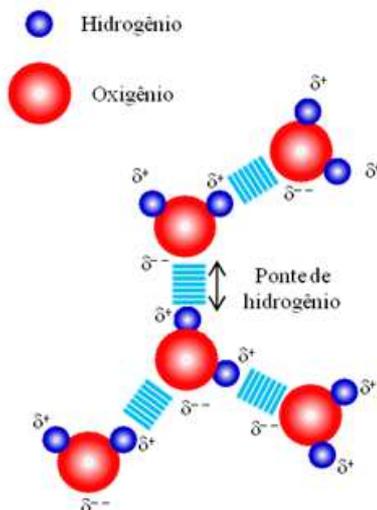


Figura 3.1 - Distribuição espacial de cargas parciais e a interação do tipo ponte de hidrogênio entre moléculas de água

A água também sofre processos espontâneos de auto-ionização. O processo é quimicamente reversível, experimentalmente mensurado por meio de teste de pH ou de resistividade elétrica. É o motivo da água ser capaz de conduzir corrente elétrica, mesmo depois de submetida a processos de deionização e desgaseificação.

Instituições padronizadoras internacionais consideram a água ultra purificada um material de referência para condutividade e índice de refração [3-11]. Os métodos mais utilizados para caracterização de amostras líquidas nas aplicações anteriormente citadas são a condutometria e a refratometria.

3.2.1 Condutividade elétrica da água

Para realizar experimentos de condutividade com soluções aquosas é necessário conhecer o comportamento elétrico da água. Como a água é um solvente, o processo de preparação de uma amostra líquida pode afetar suas propriedades físicas. Os solutos da amostra podem liberar íons quando dissolvidos.

A condutividade da água pura, ou a sua grandeza recíproca resistividade, é bastante citada na literatura técnica [3-12] e científica [3-13], mas até hoje não está livre de

discussão acerca da acurácia do valor e do método correto para realização dos experimentos [3-14].

O valor da condutividade da água pura, citado com maior frequência, é de 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a 25°C [3-12, 3-13, 3-15]. O método para se obter esse valor de condutividade foi usar um sistema fechado de purificação. O sistema usava resinas de troca iônica grau nuclear em malha fechada, sem contato com ar atmosférico. A temperatura era controlada, antes da medição de condutividade usando eletrodos.

A resina de troca iônica captura íons dissolvidos na água, com rendimento maior em um circuito fechado de filtragem, mas não têm efeito sobre substâncias apolares. Essa é a principal crítica do trabalho de Pashley [3-14]. As amostras de água destilada utilizadas por ele foram preparadas usando purgação com gás nitrogênio puro, isento de gás carbônico, e um processo de desgaseificação. O valor medido por Pashley para condutividade das amostras foi de 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a 20°C.

As normas ASTM DI193-91 da ASTM e a ISO 3696:1987 da International Organization for Standardization (ISO) classificam a pureza da água para uso em laboratórios de análise de acordo com a finalidade. Elas não utilizam exatamente os mesmos valores de referência para a resistividade [3-15, 3-16], como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Comparação de parâmetros das normas ISO 3696:1987 e ASTM DI193-91

Contaminação por íons		ISO 3696:1987			ASTM DI193-91			
Parâmetro	Unidade	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Resistividade a 25°C	M Ω .cm	10	1.0	0.2	18	1.0	0.25	0.2
Condutividade a 25°C	$\mu\text{S}/\text{cm}$	0.1	1.0	5.0	0.056	1.0	4.0	5.0

O grau de pureza Grau 1 (ISO) e Tipo I (ASTM) se destina a aplicações de alta sensibilidade, como na preparação de reagentes em biologia molecular [3-17]. A especificação pode ser insuficiente para aplicações criadas após a edição das normas, como cromatografia de alto desempenho para líquidos (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) [3-17], ou para amostras com resíduos orgânicos apolares [3-16].

A medição de condutividade para o Grau 1 de pureza é feita sem contato com o ar, para evitar a dissolução de gases na água. Gases apolares podem limitar a mobilidade das moléculas de água e ser responsáveis pela diminuição da condutividade [3-14].

O gás carbônico reage com a água formando ácido carbônico dissociado, e a presença de íons aumenta a condutividade da solução [3-18]. Após algumas horas de exposição, a dissolução de ar na mistura ar-água alcança o equilíbrio, e a solução tem condutividade igual a $0,75 \mu\text{S}/\text{cm}$ [3-19].

O Grau 2 de pureza é o mais utilizado em aplicações gerais em laboratório, como soluções para medição de pH e preparação de meios de cultura microbiológica. Destilação simples, ou filtragem com um segundo estágio, são suficientes para remover quase a totalidade de solutos iônicos e orgânico. Não há preocupação em evitar contato com ar.

O Grau 3 de pureza é o menos restritivo e usa técnicas mais baratas de purificação, como a osmose reversa de pequena escala. O Grau 3 tem a maior tolerância quanto à contaminação por íons e a exposição ao ar. Esse tipo de água é usado em limpeza de vidraria de laboratório e como fonte de vapor para autoclaves. Essa é a condição considerada para água purificada estocada em laboratório.

O valor de condutividade usado como referência neste trabalho será o da água purificada em equilíbrio com o ar, correspondente ao Grau 2 ISO, igual a $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, valor previsto nas normas ISO e ASTM. As amostras de água usadas nas medições foram obtidas no Laboratório de Biofotônica da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, e no Laboratório Didático do Departamento de Química da UFPE.

Detalhes do experimento de medição de condutividade das amostras de água destilada obtidas são apresentados no Capítulo 6.

3.2.2 Índice de refração da água

Fenômenos de perdas como espalhamento e absorção de luz reduzem a intensidade de luz transmitida através de meios materiais na direção de propagação. Colóides e suspensões apresentam turvação porque o material particulado disperso provoca os dois fenômenos, como no leite, por exemplo. Esses efeitos também ocorrem em substâncias transparentes, mas com magnitude muito menor [3-20]. O efeito de absorção é modelado matematicamente pela parte imaginária do índice de refração complexo, como em (2.8).

A resposta da permissividade relativa do material depende do comprimento de onda da luz incidente e das características intrínsecas do material. O comportamento em função da frequência é dividido em dois fenômenos, a dispersão, influenciado por ϵ' , e a atenuação, por ϵ'' . Interações interatômicas e eletrônicas são alguns dos mecanismos que provocam a dispersão, como mostrado esquematicamente na Figura 3.2 :

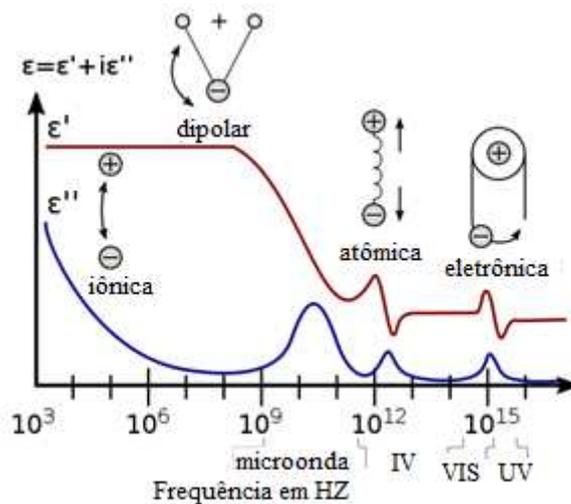


Figura 3.2 – Resposta em frequência da permissividade em meios dielétricos. Adaptado de:
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dielectric_responses.svg

A influência da densidade da água no índice de refração é originada nas forças de interação entre moléculas de água, as ligações de hidrogênio [3-21]. Temperatura e pressão perturbam as interações entre moléculas de água, fato evidenciado pelas mudanças na densidade do material [3-9]. O aumento de temperatura provoca a diminuição da densidade e do índice de refração da água, por exemplo [3-22, 3-23, 3-24].

Valores para o índice de refração da água foram obtidos experimentalmente em diversos trabalhos, sob diferentes condições de temperatura e frequência de luz incidente, desde 1938 [3-23] até recentemente [3-24]. Os trabalhos citados consideraram uma mistura de água destilada em equilíbrio com o ar.

Também foram criados modelos numéricos para o índice de refração da água, incluindo condições de densidade, comprimento de onda e temperatura, a partir de dados experimentais publicados [3-25, 3-26]. O modelo numérico usado pela IAPWS é a função de Lorentz-Lorenz.

Reescrevendo a formula (7) da referência [3-22], a expressão para o índice de refração da água pura é

$$n^2 = \frac{2 \cdot f(\rho, T, \lambda) + \frac{\rho_{\text{ref}}}{\rho}}{\frac{\rho_{\text{ref}}}{\rho} - f(\rho, T, \lambda)} \quad (3.1)$$

A função $f(\rho, T, \lambda)$ é dada por

$$f(\rho, T, \lambda) = a_0 + a_1 \cdot \frac{\rho}{\rho_{\text{ref}}} + a_2 \cdot \frac{T}{T_{\text{ref}}} + a_3 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{ref}}} \right)^2 \cdot \frac{T}{T_{\text{ref}}} + a_4 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{ref}}}{\lambda} \right)^2 + \frac{a_5}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{ref}}} \right)^2 - \lambda_{\text{UV}}^2} + \frac{a_6}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{ref}}} \right)^2 - \lambda_{\text{IR}}^2} + a_7 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{ref}}} \right)^2 \quad (3.2)$$

As constantes nas equações (3.1) e (3.2) foram revisadas em um trabalho posterior [3-25], como nas tabelas 3.2 e 3.3:

Tabela 3.2 – Constantes usadas na fórmula de Lorentz-Lorenz para água, nas equações (3.1) e (3.2)

Constantes para a fórmula de Lorentz-Lorenz para água [3-25]	
$\rho_{\text{ref}} = 1000 \text{ kg / m}^3$	$\lambda_{\text{UV}} = 0,2292020$
$T_{\text{ref}} = 273,15 \text{ K}$	$\lambda_{\text{IR}} = 5,432937$
$\lambda_{\text{ref}} = 589 \text{ nm}$	

Tabela 3.3 – Coeficientes usados na fórmula de Lorentz-Lorenz para água, nas equações (3.1) e (3.2)

Coeficientes para a fórmula de Lorentz-Lorenz para água [3-25]	
$a_0 = 0,244257773$	$a_1 = 9,74634476 \cdot 10^{-3}$
$a_2 = -3,73234996 \cdot 10^{-3}$	$a_3 = 2,68678472 \cdot 10^{-4}$
$a_4 = 1,58920570 \cdot 10^{-3}$	$a_5 = 2,45934259 \cdot 10^{-3}$
$a_6 = 0,900704920$	$a_7 = -1,66626219 \cdot 10^{-2}$

O modelo de Lorentz-Lorenz é válido para uma faixa de temperaturas entre -12°C e 500°C e para o intervalo de comprimentos de onda entre 200 nm a 1100 nm. As figuras 3.3

e 3.4 mostram a variação do índice de refração da água em função da temperatura e em função do comprimento de onda da luz incidente, respectivamente.

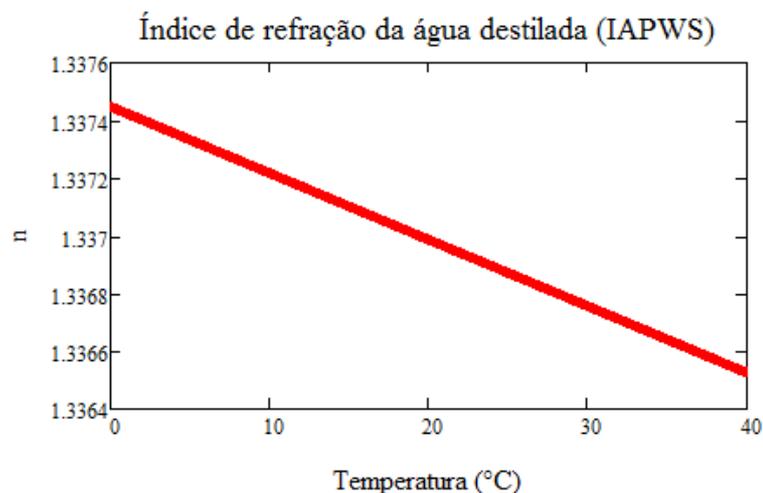


Figura 3.3 – Índice de refração da água em função de temperatura, para comprimento de onda da luz incidente igual a 532 nm

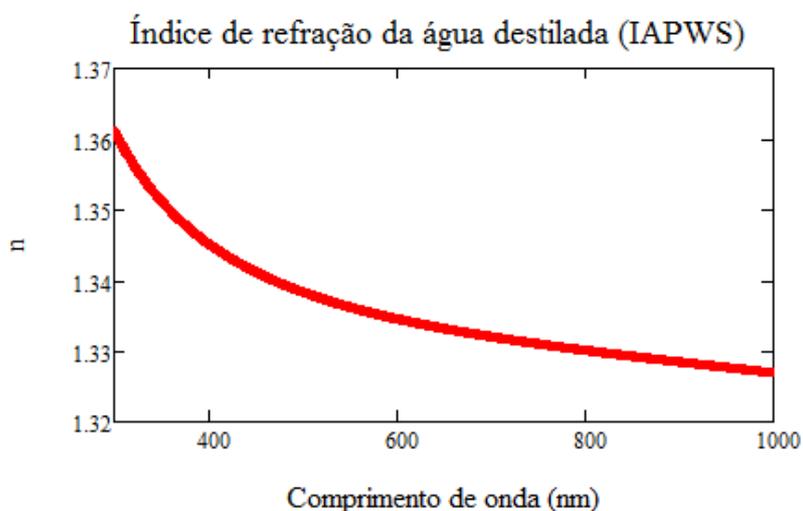


Figura 3.4 – Índice de refração da água em função de comprimento de onda, para temperatura de 23°C

A água é considerada um material de referência para índice de refração segundo a IUPAC [3-27]. As farmacopeias Brasileira e Americana impõem o uso de água destilada para a calibração e validação de refratômetros, considerando o índice de refração igual a 1,3330, a 20°C, e a 1,3325, a 25°C [3-28, 3-29], valores um pouco diferentes dos adotados pelo padrão IAPWS.

3.3 Soluções aquosas

As aplicações da água mais comuns são na forma de soluções aquosas, como reagentes químicos para produção de medicamentos, soluções condutoras de eletricidade para eletrólise, entre outros exemplos. Quantificar o teor de soluto dissolvido pode controlar velocidade de reações e garantir a qualidade de processos, por exemplo.

Substâncias hidrofóbicas são moléculas apolares e não se dissolvem em água. Ainda assim é possível a existência de misturas na forma de colóides, em que as partículas de soluto têm tamanho entre 1 e 1000 nanômetros [3-30], e não há decantação. Leite é um exemplo de colóide, com aspecto homogêneo, mas apresentando turbidez.

Materiais hidrófilos dissolvem-se em água porque também são substâncias polares, permitindo a criação de ligações de hidrogênio com a água [3-31]. No processo de dissolução, o soluto pode manter-se íntegro, como o açúcar, ou se dissociar em íons, como sais, ácidos e bases. A mistura é homogênea e transparente, e o soluto dissociado tem dimensões menores que 1 nanômetro, formando uma solução.

As moléculas de solvente envolvem as partículas do soluto, como ilustra a Figura 3.5, formando camadas de solvatação, ou de hidratação se o solvente for água. A densidade da água pode aumentar localmente devido a interações eletrostáticas com solutos dissolvidos [3-32] e com superfícies hidrófilas [3-33]. Até mesmo ar dissolvido provoca pequenas alterações na densidade e no índice de refração da água [3-34].

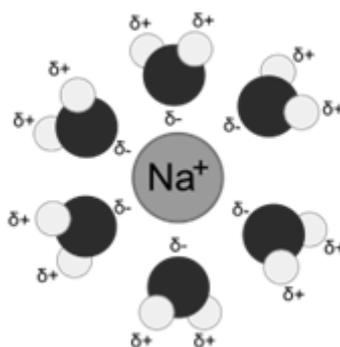


Figura 3.5 – Camada de hidratação em torno de um íon de sódio. Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Na%2BH2O.svg>

O índice de refração é função da densidade do líquido. A propagação de luz laser através de um tanque com uma solução aquosa não-homogênea de açúcar [3-35] mostra que um gradiente no índice de refração, estabelecido no líquido por decantação, é capaz de

alterar a trajetória do feixe de luz. Percebe-se a deflexão no feixe de luz antes de alcançar um espelho ao fundo do tanque, como mostra a Figura 3.6 .



Figura 3.6 – Deflexão de luz laser de 532nm em solução não-homogênea de açúcar. Fonte: <http://physicsed.buffalostate.edu/pubs/StudentIndepStudy/EURP09/Sugar/SugarB.jpg>

Soluções capazes de conduzir corrente elétrica são chamadas eletrólitos. A dissociação iônica provoca o aumento da condutividade da solução devido ao aumento da quantidade de íons presentes na solução. Sais, ácidos e bases formam diferentes tipos de eletrólitos, em função do grau de dissociação do soluto [3-36].

Eletrólitos fortes são formados quando a quantidade de íons dissociados corresponde estequiometricamente a quase todo o soluto. Substâncias como cloreto de sódio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio são solutos com essas características.

Ácido acético não se dissocia totalmente na água. Devido a um mecanismo de equilíbrio químico, quanto maior a concentração desse ácido na solução, menor é a sua dissociação [3-37]. Há a formação do eletrólito, mas é classificado como tipo fraco.

A mensuração do grau de dissociação de solutos é feita diretamente por meio de testes de condutividade. A concentração de soluto, a mobilidade iônica, e a temperatura influem diretamente na condutividade da solução. A descrição detalhada do método de medição de condutividade usado neste trabalho está no capítulo 4.

3.4 Dupla camada eletroquímica

Além do aparecimento de corrente elétrica na solução, um segundo efeito aparece nos experimentos de medição de condutividade elétrica de soluções. Ao submeter um

eletrólito a um campo elétrico, os íons solvatados movem-se em direção aos eletrodos como mostra a Figura 3.7.

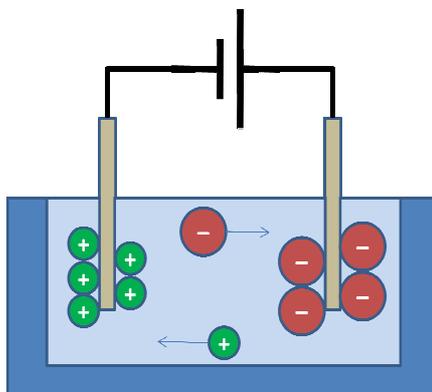


Figura 3.7 – Migração de íons no interior de um eletrólito submetido à tensão elétrica

Devido à força eletrostática criada pelo campo elétrico entre os eletrodos, os íons aderem à superfície dos eletrodos formando uma camada compacta. A migração de íons dentro do eletrólito termina quando o campo elétrico do eletrodo é neutralizado pelo campo criado pela camada de íons adsorvidos.

A estrutura formada por íons adsorvidos e pelas cargas nos eletrodos é chamada dupla camada eletroquímica (DCE). As camadas têm carga elétrica diferente, e constituem uma estrutura equivalente a placas de um capacitor.

A DCE também pode se formar sobre a superfície de substâncias hidrófilas em contato com soluções aquosas e eletrólitos. A existência de densidade de cargas na superfície é a condição necessária para a formação da estrutura de cargas na interface com o líquido.

A estrutura de cargas sobre eletrodos tornou-se um assunto de grande interesse nos estudos sobre eletroquímica, pela possível participação em reações químicas de oxidação e redução. Diversos modelos teóricos foram desenvolvidos desde 1853 [3-39], e aperfeiçoados desde então [3-40, 3-41, 3-42].

Hermann von Helmholtz propôs o primeiro modelo para a DCE em 1853, em que uma camada simples de íons neutralizaria o campo elétrico dos eletrodos [3-39]. As cargas do eletrólito seriam alinhadas à superfície do eletrodo, como em um capacitor de placas paralelas. A capacitância de um dispositivo desse tipo é dada pela conhecida expressão:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (3.3)$$

Em que A é a área das placas, d é a distância entre as mesmas, e ϵ a permissividade elétrica relativa do material entre as placas. A distância entre as duas camadas de cargas pelo modelo de Helmholtz seria da ordem de nanômetros [3-38], ilustrado na Figura 3.8, por isso a capacitância seria muito alta na interface.

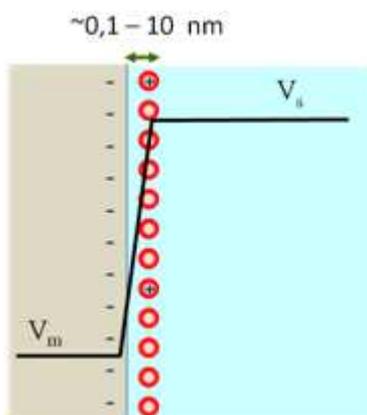


Figura 3.8 – Modelo de Helmholtz para a DCE. O potencial elétrico no metal é V_m , e o potencial na solução é V_s .

O modelo de Helmholtz implica na independência do valor da capacitância em relação ao potencial elétrico aplicado ou à concentração iônica da solução, mas experimentos indicaram a existência dessa dependência [3-38].

O modelo de Gouy-Chapman [3-40, 3-41] parte da premissa de não haver contato entre cargas da DCE e a interface solução-eletrodo. A distribuição de cargas ocorreria numa zona difusa, como ilustrado na Figura 3.9.

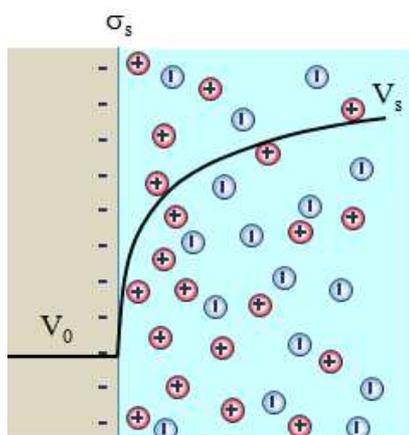


Figura 3.9 – Zona difusa do modelo de Gouy-Chapman. A curva mostra a distribuição de potencial elétrico na interface.

O aumento de capacitância em função do aumento de concentração iônica da solução é previsto pelo modelo de Gouy-Chapman, mas o valor de capacitância difere muito dos valores medidos experimentalmente quando não há aplicação de tensão.

Em 1924, Otto Stern [3-42] notou a aparente mistura das características de capacitância dos modelos de Helmholtz e de Gouy-Chapman nos resultados experimentais encontrados até então, combinando uma camada compacta de íons e uma camada difusa como numa associação em série de dois capacitores distintos, indicado na Figura 3.10. David Grahame [3-43], em 1947, confirmou a validade desse modelo para eletrodos de mercúrio.

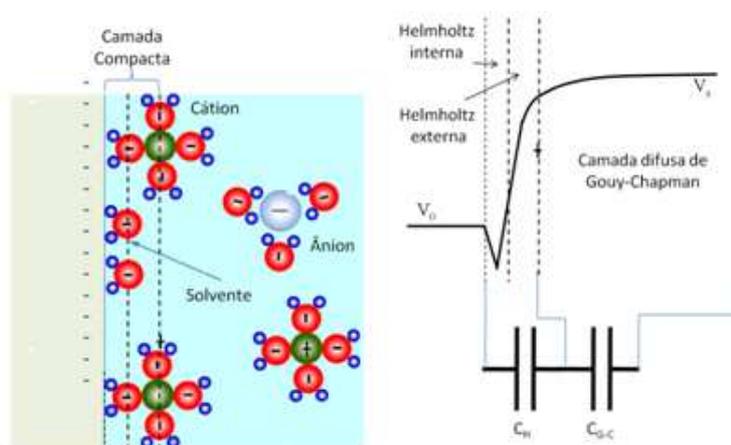


Figura 3.10 – À esquerda, o modelo de Stern para a DCE, combinando o modelo de Helmholtz e o de Gouy-Chapman como duas capacitâncias em série. À direita, Grahame classifica duas camadas de Helmholtz, a interna para moléculas do solvente e externa para íons solvatados.

No modelo de Stern, a permissividade elétrica da camada difusa é considerada ser muito próxima a da água pura, $79 \epsilon_0$. Mas a permissividade na camada compacta de íons solvatados e solvente, confinados em uma região com intenso campo elétrico, é estimada ser muito menor, cerca de $5 \epsilon_0$ [3-38].

Experimentos na área atualmente exploram novas técnicas de estudo de reações [3-44], inclusive utilizando plásmons de superfície [3-45].

3.5 Zona de exclusão

Um segundo efeito que pode ocorrer na interface entre água e alguns materiais é chamado de zona de exclusão (ZE). Um importante pesquisador na área de água e da ZE é Gerald Pollack [3-46] reuniu uma série de evidências experimentais, próprias e de outros pesquisadores, a respeito do comportamento da água em contato com materiais hidrófilos.

A descrição de como se dão as interações eletrostáticas entre as moléculas de água na forma líquida não está completamente elucidada. Os modelos atuais teorizam uma mistura de estados, em que parte das moléculas de água forma pequenas estruturas ordenadas e parte mantêm um estado desordenado [3-46].

O gelo tem uma estrutura molecular composta por estruturas hexagonais dispostas em camadas. Prótons fazem a ligação entre camadas sucessivas. Esse formato de disposição dos átomos é conhecido em física do estado sólido como um tipo “close packed”, porque comporta o maior número de átomos no menor volume possível. A Figura 3.11 mostra como flocos de neve, apesar das mais diferentes formas possíveis, sempre apresentam um formato hexagonal.

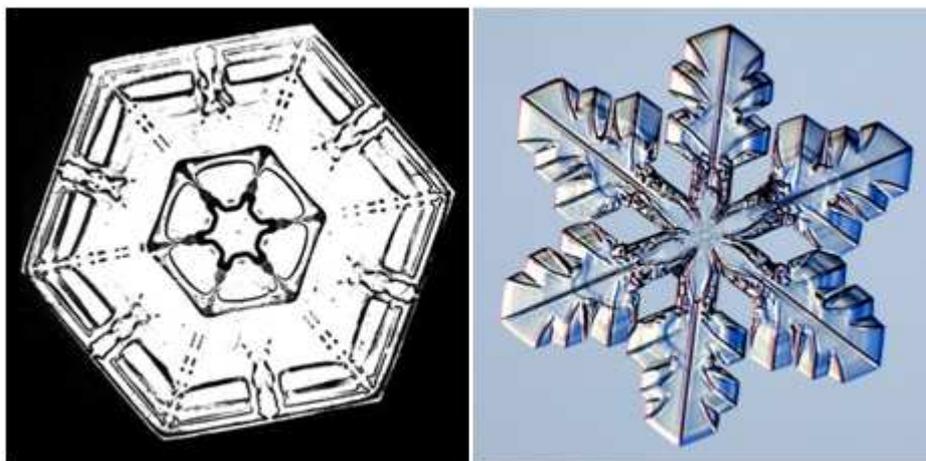


Figura 3.11 – Geometria hexagonal presente em diferentes formatos de flocos de neve.

A interação entre água e materiais hidrófilos pode ser mais forte que a existente entre as moléculas do líquido, por isso essa interação pode ser precursora de estruturas ordenadas com tamanho maior. A ZE proposta por Pollack tem estrutura molecular hexagonal, inspirada na estrutura do gelo. A diferença é que não há prótons para ligar

camadas, tornando possível o deslizamento laminar das mesmas. O modelo de como ocorre a atração entre camadas consecutivas é mostrada na Figura 3.12.

A formação da primeira camada, que serve de molde para todas as outras, ainda é assunto de discussão. Algumas moléculas de água podem servir como âncora ao substrato hidrófilo, enquanto outras se ligam às primeiras eletrostaticamente. Como forma de minimizar as forças de repulsão, as moléculas formam estruturas hexagonais espontaneamente, como ocorre no gelo. Outras camadas idênticas se formam deslocadas em relação à primeira camada, numa estrutura ilustrada na Figura 3.12.

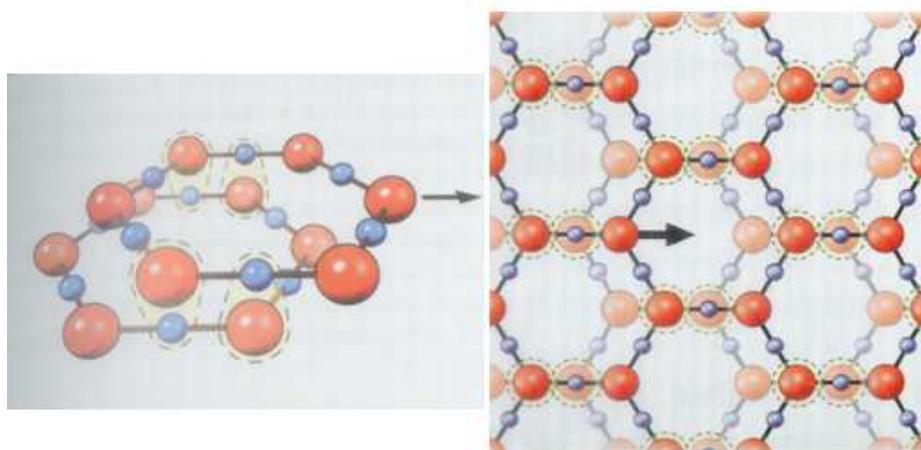


Figura 3.12 – Conformação de uma camada de estruturas hexagonais sobre uma camada precedente. Não há prótons fazendo a ligação entre camadas adjacentes como no gelo. Fonte: [3-46].

O fenômeno foi chamado de zona de exclusão devido a um experimento. Ao observar a interface entre a mistura e náfion, um polímero hidrófilo, notou-se uma região próxima em que as microesferas não estavam presentes. Elas eram expurgadas do local. Caso uma fonte de luz infravermelha ilumine a amostra, a zona sem microesferas aumenta como se fossem excluídas pela camada de água na interface, mostrando a dependência da ZE com o seu iluminamento. Fotos do experimento são mostradas na Figura 3.13.

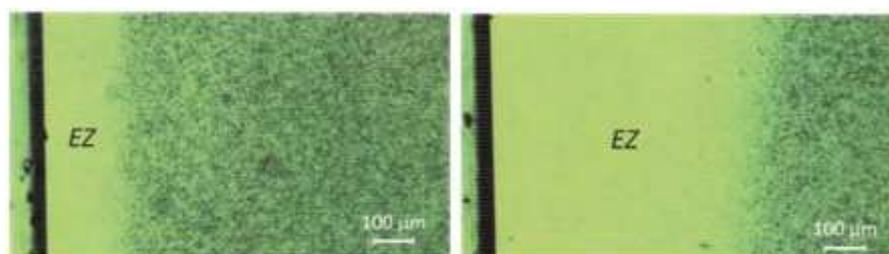


Figura 3.13 – Experimento de formação da zona de exclusão na interface com náfion, antes e depois da exposição à luz infravermelha. Fonte: [3-46].

O modelo de estrutura molecular para a ZE é corroborado por estudos de espectroscopia, que identificam um pico de absorção em 270 nm, condizente com ressonância de estruturas hexagonais [3-47].

Outro fato associado à existência da ZE é a separação de cargas que ocorre próximo à interface. Um experimento com corante indicador de pH mostrou que há uma grande concentração de íons hidrônio próximo à interface entre água e náfion ou gel de polimetilmeta-acrilato (PMMA), outro material hidrófilo. A Figura 3.14 mostra a correspondência entre o experimento e o modelo da ZE.

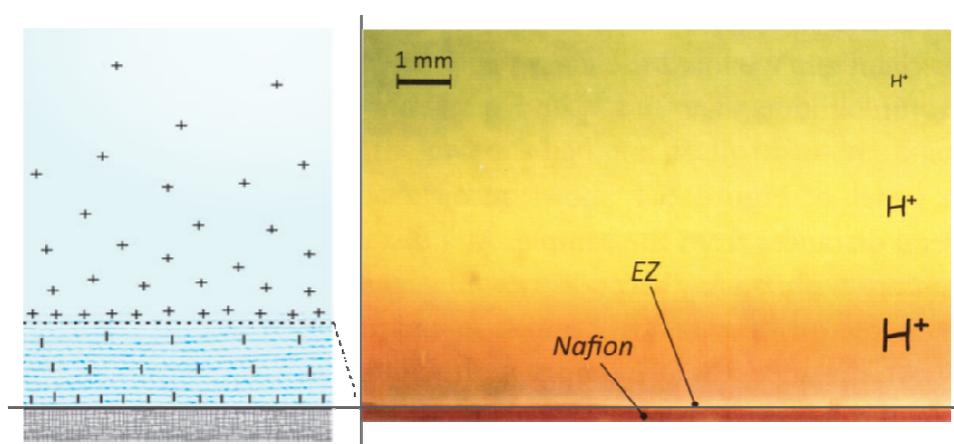


Figura 3.14 – Distribuição de pH na interface entre água e náfion. Adaptado de: [3-46].

O mecanismo de separação de cargas pode ser descrito como consequência da formação das camadas estruturadas de água e da absorção de luz infravermelha. Ao se aproximar da camada ordenada, uma molécula de água é atraída eletrostaticamente, e ligação com um dos hidrogênios da molécula se enfraquece, como mostra a Figura 3.15.

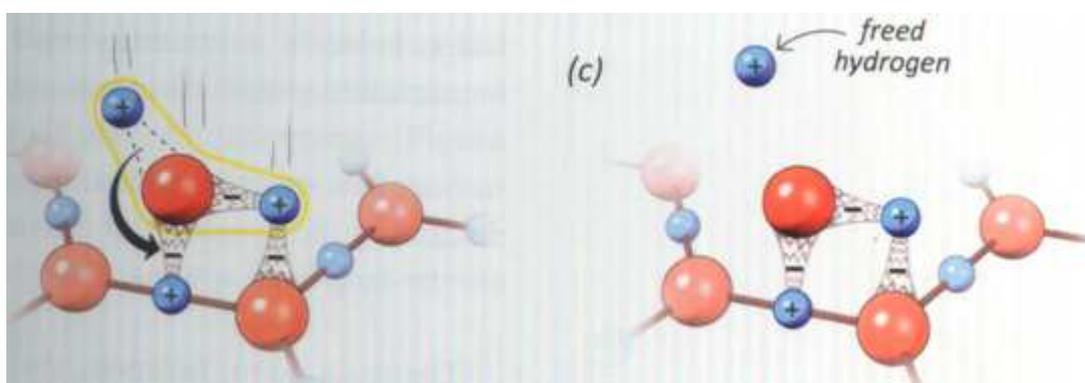


Figura 3.15 – Mecanismo de separação de cargas na ZE. Fonte: [3-46].

O comprimento de onda de absorção de um dos modos de vibração da ligação entre hidrogênio e oxigênio é de cerca de 3000 nm [3-48]. Assim, a absorção de um fóton infravermelho com tal comprimento de onda pode ser responsável pela quebra da ligação, aumentando as camadas da ZE.

Foi medido experimentalmente que a separação de cargas é suficiente para gerar correntes elétricas da ordem de micro-ampères. A medição foi feita com o uso de microeletrodos, posicionados dentro da ZE e na água distante da interface, como mostrado na Figura 3.16.

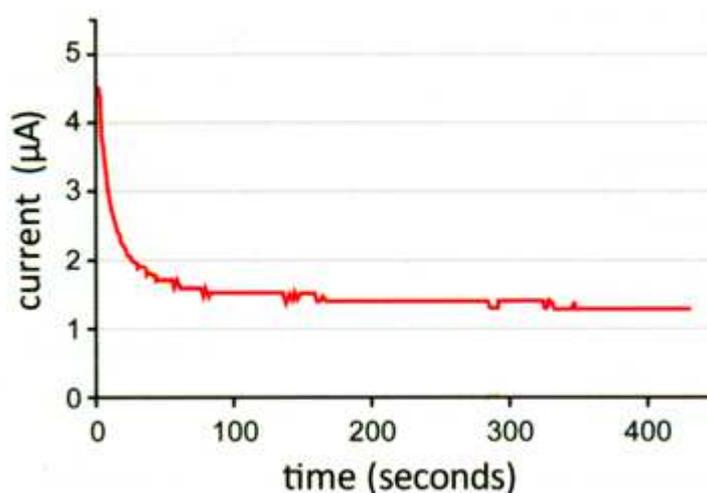


Figura 3.16 – Corrente elétrica provocada pela separação de cargas na interface entre água e náfon. Fonte: [3-46].

A organização molecular completamente distinta da água comum confere características físicas únicas à ZE. A densidade da ZE é maior que a da água comum, fato detectado com o aumento do índice de refração da água [3-49]. Também foi medido o comportamento birefringente da água na região ZE [3-48], dando suporte experimental ao modelo de formação de camadas de água estruturada.

O efeito da ZE é completamente diferente da camada dupla. A extensão do efeito também é cerca de 100 vezes maior. Além disso, os experimentos sobre zona de exclusão pesquisados tiveram a preocupação de utilizar água com alto grau de pureza, ou ao menos com baixíssimo grau de contaminação iônica, com condutividade menor que 0,5 microsiemens/cm, para garantir que efeitos como a CD não pudessem interferir nos resultados.

3.6 Referências do Capítulo.

- [3-1] INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM (IAPWS). *Introduction*. Disponível em <http://iapws.org/>. Acesso em 5 de junho de 2012.
- [3-2] MODLA, M. USP <645>: in-line measurement of water conductivity. *Innovations in Pharmaceutical Technology*. Setembro de 2003. pp 111-120. Disponível em <http://www.iptonline.com/articles/public/ipptwelve111noprnt.pdf>. Acesso em 3 de junho de 2012.
- [3-3] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Farmacopeia Brasileira, 5ª Ed, Vol. 2, 2010*. pp. 584 e 585. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/index.htm>. Acesso em 01 de junho de 2013.
- [3-4] CHEN, Y., *et al.* The detection and prevention of air bubbles in immersion liquid. Em: IEEE/ASME INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED INTELLIGENT MECHATRONICS. *Proceedings*. Cingapura, 14-17 de julho de 2009.
- [3-5] WAKAMATSU, H., KIKKA, Y., TANAKA, N. *Introduction of Ultra Pure Water Close System into Semiconductor Plant*. Oki Technical Review 160, Vol. 63, janeiro de 1998, pp. 45-48.
- [3-6] LABELLE, Brian. High Purity Water Standards. *Power Engineering*. Tulsa, Oklahoma. Penn Well Publishing. Novembro de 2006. Disponível em <http://www.power-eng.com/articles/print/volume-110/issue-11/features/high-purity-water-standards.html>. Acesso em 4 de junho de 2012.
- [3-7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard Test Method for Electrical Conductivity and Resistivity of a Flowing High Purity Water Sample*. ASTM D5391-99(2009). Disponível em http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/D5391.htm. Acesso em 4 de junho de 2012.
- [3-8] NELSON, D., COX, M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th Ed. New York. W. H. Freeman and Company, 2008.
- [3-9] PETRUCCI, R. H., *et al.* *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. 10th ed. Upper Saddle River. Pearson Education, Inc., 2010.
- [3-10] ISAACS, E. D., *et al.* Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 61, nº 3, março de 2000, pp. 403–406.
- [3-11] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC), *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*. Em:

Journal of Pure and Applied Chemistry, vol.53, pp. 1846-1862 (K. N. Marsh, ed.), Blackwell Scientific, New York, 1987.

- [3-12] BEVILACQUA, A. *The Standard for Resistivity Measurements of Ultrapure water*. Mettler-Toledo Thornton. Disponível em http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/know_how/Paper-THOR-Stand-Res-Bevilacqua-03-98/_jcr_content/download/file/file.res/Standard_for_Resistivity_Measurment_of_UPW_Oct09.pdf. Acesso em 09 de dezembro de 2011.
- [3-13] LIGHT, T., et al. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*. New Jersey, Vol. 8, n°1, 2005, pp. E16-E19.
- [3-14] PASHLEY, R.M, et al. De-Gassed Water Is a Better Cleaning Agent. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 3, n° 109, 2005, pp. 1231-1238.
- [3-15] ASTM. *Standard Specification for Reagent Water*. ASTM D1193 - 06(2011). Disponível em <http://www.astm.org/Standards/D1193.htm>. Acesso em 30 de agosto de 2012.
- [3-16] INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION (ISO). *Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods*. ISO 3696:1987. Disponível em http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=9169. Acesso em 30 de agosto de 2012.
- [3-17] MILLIPORE. *Overview of Lab Water Grades*. Em: Water in the laboratory – A tutorial. Disponível em http://www.millipore.com/lab_water/clw4/tutorial&tabno=4. Acesso em 18 de julho de 2012.
- [3-18] LIGHT, T.S., KINGMAN, B., BEVILACQUA, A.C. *The Conductivity of Low Concentrations of CO₂ Dissolved in Ultrapure Water from 0 - 100°C*. Em: 209th American Chemical Society National Meeting (209th ACSNM 1995), Anaheim, CA. Anais eletrônicos do 209th ACSNM 1995. 2 a 6 de abril de 1995. Disponível em http://my-mt.com/thornton/pdf_files/tech_pubs/cond_CO2.pdf. Acesso em 18 de julho de 2012.
- [3-19] DIAMOND, L. W., AKINFIEV, N. N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*. Volume 208, n° 1–2, junho de 2003, pp 265-290.
- [3-20] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. New York, Oxford University Press, 2001.
- [3-21] SURESH, S. J., NAIK, V. M. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *Journal of Chemical Physics*. Vol. 113, n° 21, 2000. pp. 9727-9733.
- [3-22] SCHIEBENER, P., et al. Refractive Index of Water and Steam as Function of Wavelength, Temperature and Density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 19, n° 3, 1990. pp. 677-717.

- [3-23] TILTON, L. W., TAYLOR, J. K. Refractive index and dispersion of distilled water for visible radiation, at temperatures 0 to 60°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 20, abril de 1938, pp. 420-474.
- [3-24] DAIMON, M., MASUMURA, A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. *Applied Optics*. Vol. 46, N° 18, 20 de junho de 2007, pp. 3811-3820.
- [3-25] IAPWS. *Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure*. Erlangen, Alemanha, 1997. Disponível em <http://iapws.org/reguide/rindex.pdf>. Acesso em 19 de junho de 2012.
- [3-26] HARVEY, A. H., GALLAGHER J. S. e SENGERS J. M. H. L. Revised Formulation for the Refractive Index of Water and Steam as a Function of Wavelength, Temperature and Density. *Journal of Physical Chemical Reference Data*, Vol. 27, n° 4, 1998, pp. 761-774.
- [3-27] LANE, J.E., BROWN, I. Section: Optical Refraction (Refractive Index). Em: Recommended Reference Materials for Realization of Physicochemical Properties. *IUPAC Technical Reports and Recommendations*, Vol. 40, n° 3, 1974, pp. 391-472. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/pac/40/3/0391/pdf/>. Acesso em 14 de dezembro de 2012.
- [3-28] UNITED STATES PHARMACOPEIA (USP). <831> *Refractive index*. USP29-NF24. Disponível em http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c831.html. Acesso em 05 de janeiro de 2013.
- [3-29] ANVISA. *Farmacopeia Brasileira, 5ª Ed*, Vol. 1, 2010. pp. 86-87. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/index.htm>. Acesso em 01 de junho de 2013.
- [3-30] LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed. Boston, McGraw-Hill, 2002. p. 235
- [3-31] MCNAUGHT, A. D., WILKINSON A. Hydrophobicity. Em: *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. ("IUPAC Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [3-32] DANIELEWICZ-FERCHMIN, I., FERCHMIN, A. R. Mass density in hydration shells of ions. *Physica B Condensed Matter*. Vol. 245, n° 1, janeiro de 1998, pp. 33-44.
- [3-33] ASAY, D. B., KIM, S. H. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, n° 109, pp.16760-16763.
- [3-34] HARVEY, A.H., KAPLAN, S.G., BURNETT. J.H. Effect Of Dissolved Air on the Density And Refractive Index Of Water. *International Journal of Thermophysics*. Vol. 26, n° 5, setembro de 2005. Disponível em http://www.nist.gov/mml/acmd/fluids_modeling/upload/Harvey-50167.pdf. Acesso em 14 de setembro de 2012.

- [3-35] SEGAL, J., CEDERMAN, A., MACISAAC, D.. Varying Index of Refraction Using Sugar Solution in Water. Em: *Demonstrations in Optics*. Disponível em <http://physicsed.buffalostate.edu/pubs/StudentIndepStudy/EURP09/Sugar/sugar.html>. Acesso em 14 de setembro de 2012.
- [3-36] CREAGER, S. Solvents and Supporting electrolytes. Em: ZORSKI, C. *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, pg 57.
- [3-37] WRIGHT, M. R. *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. West Sussex, Inglaterra. John Wiley & Sons Ltd. 2007.
- [3-38] OLDHAM, K. B., MYLAND, J. C., BOND, A. M. *Electrochemical Science and Technology, Fundamentals and Applications*. West Sussex, Inglaterra. John Wiley & Sons Ltd. 2012. pp. 259-286.
- [3-39] HELMHOLTZ, H. Studien uber elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys.* Vol. 7, 1879, pp. 337-382.
- [3-40] GOUY, M.G. Sur la constitution de la charge electrique à la surface d'un electrolyte. *J. Physique*, n° 9, 1910, pp. 457-468.
- [3-41] CHAPMAN, D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* n° 25, 1913, pp. 475-481.
- [3-42] STERN, O. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochemie* n° 30, 1924, pp. 508-516.
- [3-43] GRAHAME, D. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*, n°41, Vol. 3, 1947, pp 441–501.
- [3-44] MANCIU, M. and RUCKENSTEIN, E. The polarization model for hydration/double layer interactions: the role of the electrolyte ions. *Advances in Colloid and Interfacial Science*, n°112, 2004, pp. 109-128.
- [3-45] SHAN, X., et al. Imaging Local Electrochemical Current via Surface Plasmon Resonance. *Science*, Vol. 327, março de 2010, pp 1363-1366.
- [3-46] POLLACK, G. *The Fourth Phase of Water, Beyond Solid, Liquid, Vapor*. Ebner & Sons Publishers. Seattle, 2013.
- [3-47] BUNKIN, N.F., et al. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface. *Water Journal*, Vol.4, março de 2013, pp. 129 – 154.
- [3-48] *Water absorption spectrum*. Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>. Acesso em julho de 2013.
- [3-49] Tychinsky, V. High Electric Susceptibility is the Signature of Structured Water in Water-Containing Objects. *Water Journal*, Vol.3, dezembro de 2013, pp. 95-99.

4 Métodos para caracterização de soluções aquosas

4.1 Introdução

Este Capítulo descreverá brevemente duas ferramentas para o estudo de propriedades físicas em meios líquidos, como a condutividade elétrica e o índice de refração. As técnicas exploradas são a espectroscopia de impedância, usada para caracterizar a resposta elétrica, e a refratometria, para as propriedades ópticas. Alterações provocadas por dissolução de substâncias e por efeitos de interface entre sólidos e soluções aquosas podem ser detectadas, com sensibilidade suficiente, por esses métodos de medição.

A resposta elétrica de uma solução é alterada pela presença de íons na água, perturbando a condutividade do líquido. A aplicação de tensão elétrica provoca a movimentação de íons dentro da solução, além de levar à formação de uma região com características próprias formada na proximidade dos eletrodos composta por camadas compactas de íons. Esta região é denominada por camada dupla (CD). O efeito da CD pode ser detectado combinando-se medições com a aplicação de tensão DC e AC.

A resposta óptica de uma solução aquosa também sofre alterações pela dissolução de íons em decorrência da formação de uma camada de solvatação em torno do soluto [3-32], causando um aumento da densidade local do líquido. Além disso, outros efeitos de interação na interface entre líquido e superfícies, metálicas ou hidrófilas, também perturbam a densidade da água localmente.

A aplicação de tensão elétrica aumenta a força de interação entre o líquido e o eletrodo. Devido à eletronegatividade do oxigênio, a interação é mais forte quando tensão positiva é aplicada em um eletrodo. A primeira camada de água sobre o eletrodo é fortemente compactada devido à interação eletrostática, e o valor da densidade do líquido na região dobra em relação à densidade da água comum [4-1].

Além do efeito da CD, a zona de exclusão (ZE) criada na interface entre água e metais ou substâncias hidrófilas provoca um ordenamento diferenciado das moléculas de água na região. A distância entre as camadas de água ordenada é menor que a encontrada no gelo [3-46]. O aumento de densidade, medido em uma interface entre água destilada e náfion, causa o aumento o índice de refração da água em até 10% [4-2].

A importância disso para os trabalhos de sensoriamento a serem realizados está na maneira como o eletrólito, constituído em grande parte de água, se comporta na interface com um metal. Há dois efeitos a considerar: O primeiro é a mudança das propriedades ópticas do eletrólito em função do tipo e concentração dos solutos e da própria água como solvente. O segundo fato é o efeito da ZE, que pode afastar solutos da interface e do alcance do campo eletromagnético de ondas, como bactérias e moléculas orgânicas, por exemplo.

4.2 Resposta elétrica de materiais

4.2.1 Condutividade elétrica

Condutância é a propriedade de um material conduzir corrente elétrica. A medição da condutância de uma solução é uma técnica de análise química clássica, aplicada em uma variedade de estudos químicos e biológicos. Ela pode ser usada para testar a pureza de solventes, monitorar a cinética química de dissoluções ou prover dados básicos sobre concentração de eletrólitos, por exemplo.

A relação entre a tensão aplicada e a corrente que atravessa um meio material é conhecida como a lei de Ohm. A resistência elétrica R é a quantidade recíproca da condutância elétrica G :

$$V = R \cdot i \quad (4.1)$$

$$i = G \cdot V \quad (4.2)$$

Além da tensão elétrica aplicada, o valor da condutância também depende da geometria dos eletrodos em contato com o material. Por isso, medições de condutividade são padronizadas em unidades de condutividade específica, usualmente expresso em Siemens por centímetro (S/cm).

Se a geometria dos eletrodos for a de duas placas paralelas, o valor da condutância G é calculado, com boa aproximação, em função da distância entre as placas 'd', da área das placas 'A' e da condutividade específica κ :

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

A condutividade específica κ pode ser expressa em função da razão da distância entre eletrodos e a área dos mesmos, chamada constante de célula, como indicado . A geometria de placas paralelas facilita o cálculo da constante de célula por ser possível medir diretamente as suas dimensões.

$$\kappa = G \cdot \frac{d}{A} = G \cdot \varphi \quad (4.4)$$

A geometria mais simples para os eletrodos é a de duas placas paralelas, delimitando uma região cúbica com 1 cm de aresta. A constante de célula é igual a 1 cm^{-1} , como ilustrado na Figura . O valor de condutância medida com uma célula unitária é numericamente igual ao valor da condutividade específica, em S/cm.

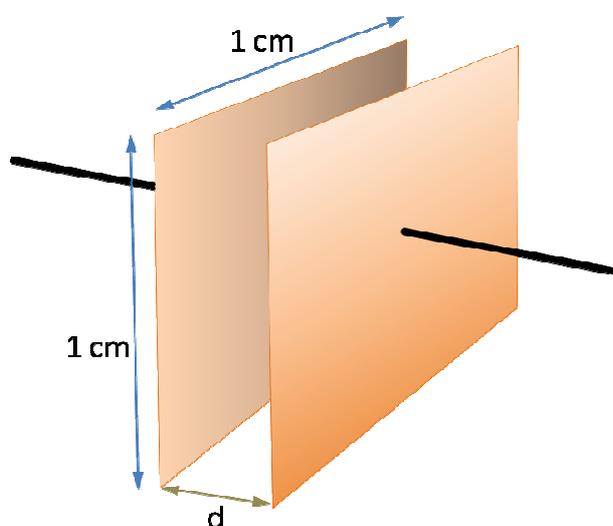


Figura 4.1 – Desenho esquemático de uma célula unitária ($d = 1 \text{ cm}$) para medição de condutividade elétrica.

Diferentes constantes de célula são usadas para facilitar a medição de condutividade específica. Constantes menores auxiliam na medição de pequenos valores de condutividade por exigir menor sensibilidade do instrumento de medição. Ao utilizar dois pares de eletrodos, em que o segundo par tem distância d dez vezes maior que o do

primeiro, um equipamento pode medir, com a mesma escala, uma faixa de condutâncias dez vezes menor ao fazer a troca dos eletrodos de medição, por exemplo.

A geometria de placas paralelas tem algumas desvantagens. A distribuição de campo elétrico é uniforme entre as placas, mas há efeitos de espalhamento de campo nas bordas, como mostrado na Figura 4.2. O volume da célula de medição pode variar caso os eletrodos não sejam corretamente alinhados. Esses fatos são algumas das fontes de erro na medição de condutividade elétrica.

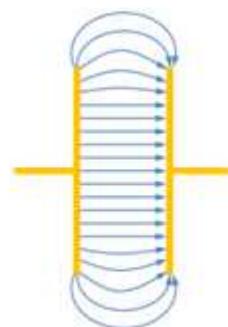


Figura 4.2 – Espalhamento de campo nas bordas de um eletrodo com placas paralelas

A geometria de condutores cilíndricos concêntricos, ilustrado na Figura 4.3, é uma alternativa bastante usada na indústria [4-3]. A influência dos efeitos de borda na célula de medição é menor, porque o espalhamento de campo nas bordas se concentra apenas nas bordas superior e inferior dos condutores. A distância entre os condutores é mantida mais facilmente devido à geometria coaxial.

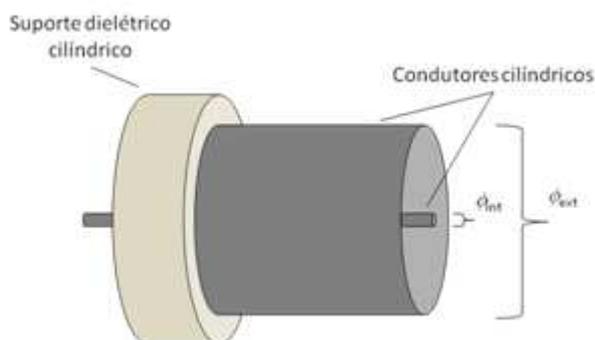


Figura 4.3 – Construção de célula com cilindros concêntricos. O diâmetro do condutor interno é ϕ_{int} e o da casca interna do condutor externo é ϕ_{ext}

A desvantagem dessa geometria é a dificuldade em se calcular a constante de célula equivalente. É possível utilizar um material de referência padrão, com condutividade conhecida, medir a condutância da amostra e calcular a constante de célula usando (4.4).

Esse procedimento é recomendado pelo NIST [4-4] para medição e validação da constante de célula do eletrodo, e na calibração periódica em qualquer tipo de célula de medição.

Os materiais de referência padrão (standard reference materials – SRM) são soluções aquosas de cloreto de potássio ou cloreto de sódio em água deionizada no mínimo Grau 2, pela classificação ISO [3-16]. A condutividade elétrica das soluções é garantida por instituições de metrologia acreditadas, como o NIST ou a IUPAC, além de outras empresas que também preparam e comercializam esse tipo de soluções.

A Tabela 4.1 mostra os valores de condutividade para algumas soluções padrão disponíveis. Com o conhecimento da concentração de soluto, é possível criar soluções com condutividade próxima das soluções padrão.

Tabela 4.1 – Valores de concentração de cloreto de potássio e cloreto de sódio e condutividade elétrica correspondente. Fonte:[LIDE Handbook of Chemistry and Physics página 5-73]

	Concentração (mg/l)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) a 25°C
KCl (NIST)	74,56	147
	745,6	1413
NaCl (IUPAC)	100	210
	500	1015

A medição de condutividade é feita ao se aplicar tensão elétrica contínua (DC) ou alternada (AC) sobre a amostra, como mostrado na Figura 4.4. Em amostras cuja condutividade esperada seja grande, como a de soluções salinas saturadas, é preferível o uso de tensão DC. A alta condutividade faz o sistema alcançar o regime estacionário rapidamente, facilitando a medição.

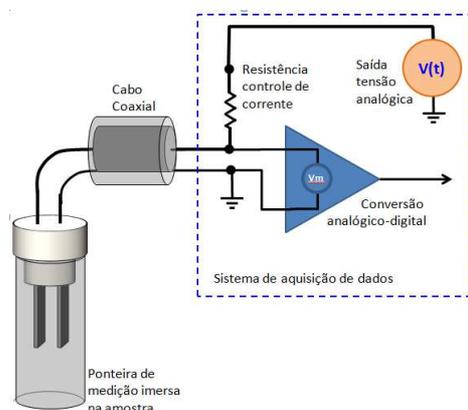


Figura 4.4 – circuito elétrico para medição de condutividade DC

Em amostras com condutividade menor, como soluções aquosas com baixa concentração de solutos, os íons dissolvidos se acumulam sobre os eletrodos gradativamente, aumentando o tempo para o sistema alcançar o regime estacionário. O uso de tensão AC deve ser feita para frequências a partir de 100 Hz, conforme recomendado pelo NIST [4-4], visando ser minimizado o efeito de mobilidade de íons dentro da solução.

Se a amplitude da tensão aplicada sobre a amostra for alta o suficiente, pode haver eletrólise do solvente [4-5] ou serem iniciadas reações eletroquímicas na superfície dos eletrodos [4-6]. Medições de condutância em meio aquoso usam no máximo 1,2 V para evitar reações químicas [4-4]. Caso seja necessária a aplicação de valores de tensão maiores, deve-se usar um resistor de controle de corrente para retardar possíveis reações eletroquímicas.

Para facilitar o estudo da condutividade de uma amostra, modelos do sistema de medição e da amostra de solução são criados usando circuitos elétricos equivalentes. Nesses tipos de circuito, os efeitos de acúmulo de íons sobre os eletrodos e de polarização elétrica da solução são modelados por capacitores. A mobilidade dos íons no líquido é representada por resistores.

Um dos primeiros modelos propostos para uma medição de condutância com eletrodos de placas paralelas foi o de Johnson e Enke, em 1970 [4-7]. O modelo simplificado leva em conta a pequena capacitância equivalente das conexões elétricas da célula, C_p , e caracteriza a solução com a capacitância da amostra, C_s , e a resistência elétrica do meio líquido, R_s . O circuito equivalente é mostrado na Figura 4.5.

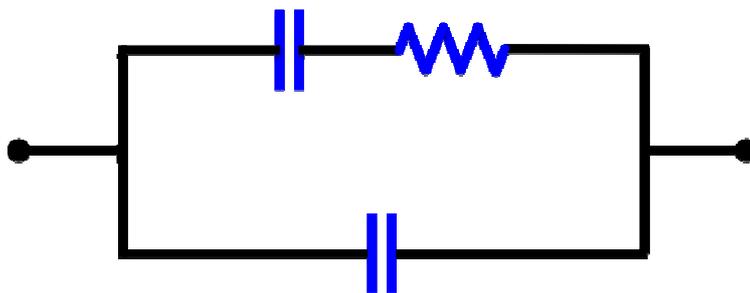


Figura 4.5 – Circuito equivalente para uma célula de medição com dois eletrodos

A capacitância equivalente C_p representa a soma de capacitâncias nos contatos elétricos dos eletrodos da célula e das paredes do recipiente próximas aos eletrodos. Esse

termo tem valor pequeno e geralmente é desconsiderado nas medições. Apesar disso, ela pode ser uma fonte de erro caso a resistência da solução seja muito alta ou se for utilizada alta frequência de tensão AC.

O capacitor C_s modela a capacitância equivalente entre a capacitância da solução e as camadas duplas eletroquímicas (CDE) em cada eletrodo. Em células de medição com placas paralelas, a CDE formada é similar nos dois eletrodos. Na geometria de cilindros concêntricos, a diferença na área superficial do eletrodo interno em relação ao eletrodo externo faz a CDE ter valores diferentes em cada eletrodo.

Em soluções aquosas, o valor da condutância é muito sensível à presença de íons dissolvidos. Em aplicações industriais que necessitam de água com baixíssima concentração iônica, a medição de condutância se torna uma medida do total de solutos dissolvidos. A medição de condutância elétrica da amostra não é capaz de diferenciar os tipos de íons dissolvidos.

Ensaio feitos em trabalhos sobre detecção de traços de espécies químicas dissolvidas em água ultra pura [4-8] mostram a possibilidade de quantificar concentrações de soluto muito diluído. Com uma constante de célula pequena, em torno de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, é possível identificar concentração de impurezas iônicas da ordem de parte por trilhão, ou nanogramas de soluto por litro de solução, como mostrado na Figura 4.6.

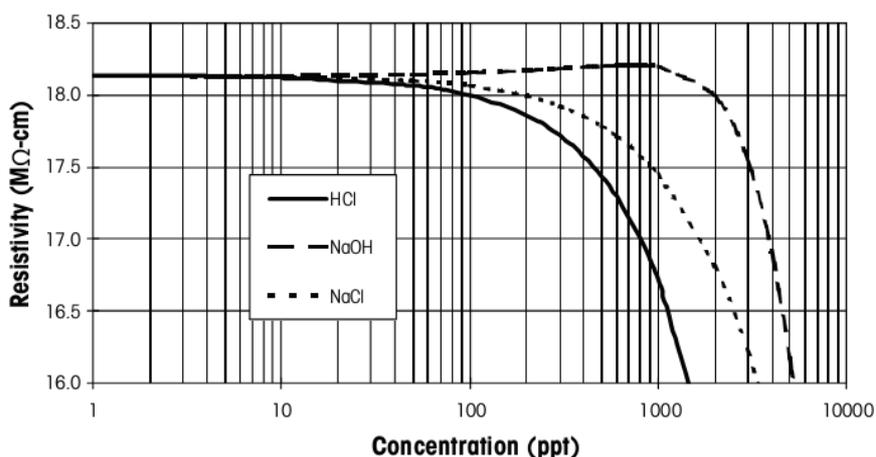


Figura 4.6 – Valores de resistividade específica, recíproco da condutividade específica, para soluções aquosas com baixíssimas concentrações de solutos, publicado na referência [4-8]. A resistividade da solução tem comportamento dependente do tipo de soluto dissolvido.

4.2.2 Espectroscopia de impedância e análise em frequência

A medição de condutância elétrica com aplicação de tensão AC pode revelar outros detalhes da composição de uma solução aquosa. Íons dissolvidos recobertos com camadas de hidratação têm mobilidades características dentro da solução. O efeito dessa mobilidade é o tipo da resposta à tensão elétrica do líquido em função da frequência de excitação, que passa a ter um comportamento com caráter capacitivo.

O circuito equivalente para a análise em frequência de uma solução aquosa precisa ser aperfeiçoado para incluir efeitos não previstos pelo modelo anterior, usado para descrever a medição de condutância elétrica. Ele permite o cálculo da resposta do circuito elétrico equivalente em simulações em computador. O primeiro modelo proposto por este trabalho para o comportamento elétrico de uma solução aquosa é mostrado na Figura 4.7.

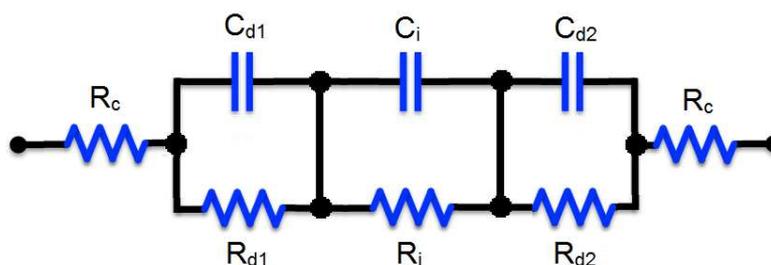


Figura 4.7 – Primeiro modelo de circuito equivalente de uma célula de medição para análise em frequência. Os capacitores distintos C_{d1} e C_{d2} representam a CDE em eletrodos diferentes.

Como é esperado haver diferenças entre a geometria dos eletrodos, as CDE's formadas sobre cada um deles também terão comportamentos distintos. Por isso foi necessário expandir o modelo do circuito equivalente, ao separar a resposta de cada CDE e do líquido mais afastado da superfície dos eletrodos.

As resistências R_c correspondem aos condutores que conectam a amostra ao sistema. As capacitâncias C_d e as resistências R_d representam as características elétricas das CDE's. O número subscrito diferencia a CDE formada em cada um dos dois eletrodos. As propriedades da solução entre os eletrodos são representadas pela capacitância C_i e pela resistência R_s .

As ressalvas para o tipo de modelo de circuito são: a frequência usada na análise seja maior que 10 kHz; e a resistência da solução tenha valor da ordem de megaohms, a impedância criada pela capacitância equivalente de conexões e cabeamento do sistema de

medição pode ser um caminho de condução de corrente elétrica. O valor medido de impedância seria menor que a resistência da solução.

Durante a aplicação de tensão elétrica, os íons dissolvidos são atraídos eletrostaticamente em direção aos eletrodos. A solução entre os eletrodos passa a ter uma concentração de soluto menor que a do líquido em contato com os eletrodos, portanto com efeito capacitivo diferente. No modelo, o líquido entre os eletrodos é representado por C_i .

A mobilidade dos íons dentro da solução diminui à medida que a frequência da tensão AC aumenta. Em frequências mais altas, a polaridade de tensão não dura o suficiente para a formação da CDE, representada por R_{d1} , R_{d2} , C_{d1} e C_{d2} . Então a amostra tem comportamento predominantemente resistivo, facilitando a medição de condutividade.

Em soluções com grande condutividade, a resistência dos eletrodos, R_c , interfere nos valores obtidos na medição. Uma solução de ácido nítrico a 31% tem condutividade de 781000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 18°C [4-9]. Com um eletrodo cuja constante de célula de 0,1 cm^{-1} , a condutância da amostra medida seria de 7,819 S, segundo a equação (4.3). A resistência elétrica seria de 0,128 Ω , valor comparável ao de resistência em condutores metálicos.

O experimento para a análise em frequência da amostra de solução é análogo ao experimento de medição de condutividade, ilustrado na Figura 4.4. A fonte de tensão, no entanto, é de tensão alternada e com controle de frequência. Ao conectar um resistor limitador de corrente à amostra, são obtidos comportamentos típicos de filtros passivos RC.

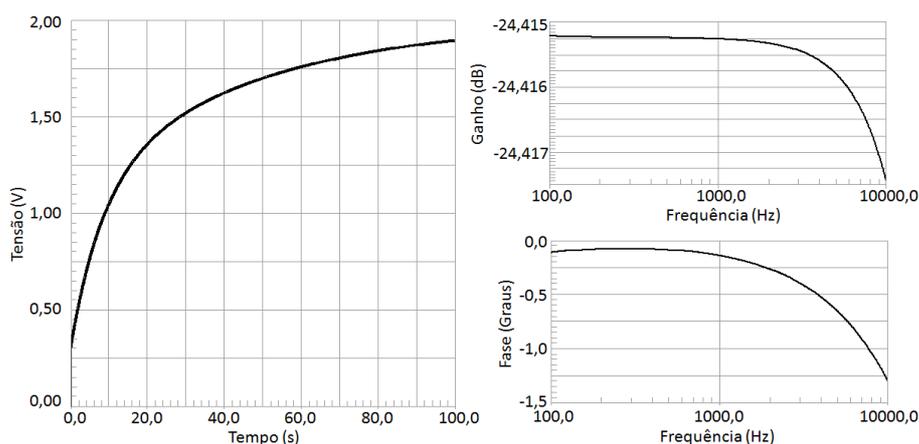


Figura 4.8 – Diagramas de resposta em função do tempo e de magnitude e fase em função da frequência de uma simulação SPICE do circuito elétrico equivalente da Figura 4.7. Os parâmetros usados para a simulação foram $R_c = 0\Omega$, $R_{d1} = 200\text{k}\Omega$, $R_{d2} = 100\text{k}\Omega$, $R_s = 32\text{k}\Omega$, $C_i = 12\text{pF}$, $C_{d1} = 300\mu\text{F}$ e $C_{d2} = 30\mu\text{F}$.

Os dados obtidos na análise em frequência são exibidos de forma mais prática usando diagramas de Bode [4-10]. Esses diagramas são bastante utilizados por engenheiros eletricitas para o estudo de circuitos, mostrando a resposta do sistema em magnitude e em fase, em função da frequência da tensão aplicada. A resposta em função do tempo também é uma ferramenta bastante útil. A Figura 4.8 ilustra como são esses diagramas:

O diagrama de magnitude é expresso como o ganho do circuito em decibéis (dB), um valor adimensional. O valor do ganho do circuito é positivo se a tensão de saída for maior que a de entrada, e negativo em caso contrário. A expressão que define o ganho do circuito é expressa por:

$$G(\text{dB}) = 20 \cdot \log \left(\frac{V_{\text{saída}}}{V_{\text{entrada}}} \right) \quad (4.5)$$

O diagrama de fase mostra a diferença entre a fase da tensão de saída e a de entrada em graus. Essa diferença indica como o circuito armazena energia. Resistores apenas dissipam energia, então esses elementos de circuito não provocam diferença de fase na saída do circuito. Em indutores, a diferença de fase é positiva, enquanto em capacitores, a diferença de fase é negativa.

O diagrama de amplitude ilustra a recomendação do NIST para o uso de frequências baixas em medições de condutividade. No diagrama de fase do circuito equivalente da Figura 4.7, a diferença de fase para a frequência de 100 Hz é quase zero, o que indica que a solução tem um comportamento predominantemente resistivo, minimizando possíveis erros na medição de condutividade

Uma das medições feitas neste trabalho foi a da resposta elétrica de uma amostra aquosa a um degrau de tensão de 5 volts. Foi usado um resistor de $1\text{k}\Omega$ para controlar a corrente conduzida por uma solução de ácido acético, com concentração de 2% em volume (1 ml de ácido acético puro dissolvidos em 49 ml de água). A formação de bolhas sobre os eletrodos durante o experimento indicou a existência da eletrolise da água, como mostrado na Figura 4.9. A corrente foi alta o suficiente para que a eletrólise iniciasse.

Como o resistor limitador de corrente usado no experimento de medição não foi o adequado, uma grande quantidade de corrente atravessou a amostra, criando reações eletroquímicas que a destruíram. Uma dessas reações é a eletrólise da água. Esse tipo de evento não é o objetivo deste estudo, já que haverá alteração da amostra.

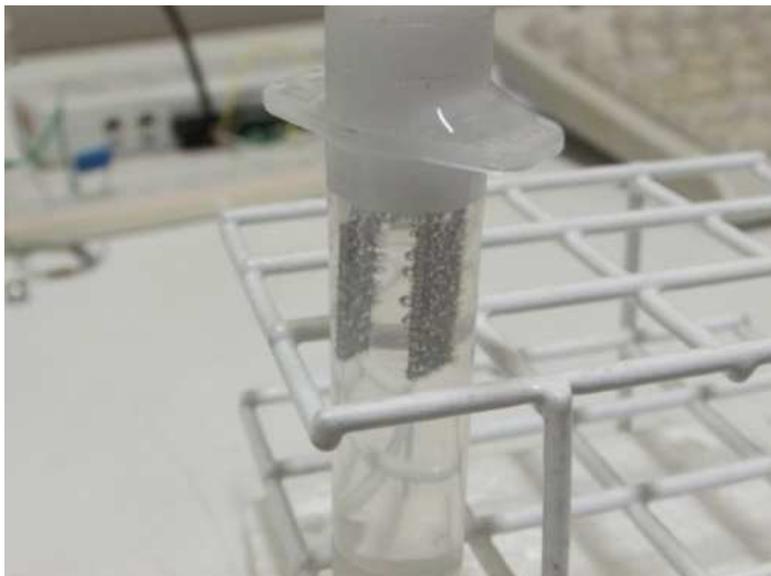


Figura 4.9 – Formação de bolhas sobre os eletrodos indicando eletrólise da amostra de solução aquosa de ácido acético a 2%. Houve reação química que alterou a composição da amostra.

Um dos campos de estudo em química analítica chamada espectroscopia de impedância eletroquímica especifica os detalhes da cinética química de reações desse tipo. O circuito equivalente inclui os efeitos da reação química na resposta elétrica da amostra por meio da impedância de Warburg [4-5], Z_f , em cada CDE sobre os eletrodos, como indicado no circuito esquemático da Figura 4.10.

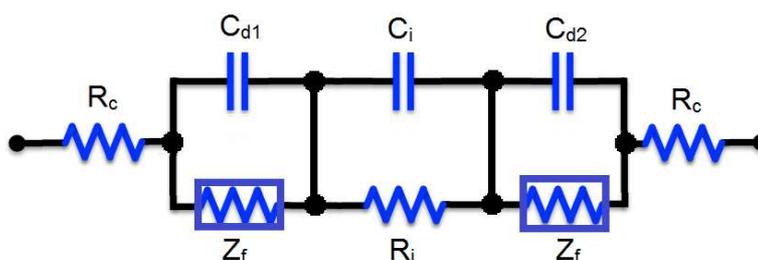


Figura 4.10 – Circuito equivalente para análise AC da amostra, considerando a impedância de Warburg das CDE's sobre os eletrodos [4-5]

O modelo para a impedância de Warburg não pode ser descrito por elementos discretos como resistores e capacitores. A análise desse tipo de elemento de circuito está além do escopo deste trabalho, porque ele tem o propósito de modelar a ocorrência de reações químicas na célula de medição. Esse fato provoca a descaracterização ou a destruição da amostra, o que não é o objetivo deste trabalho.

4.3 Resposta Óptica de materiais

4.3.1 Refratometria em Meios Transparentes

Refratometria é o método usado para determinação de pureza e composição de substâncias a partir da medição do índice de refração [4-11]. O instrumento usado para medir o índice de refração é chamado refratômetro. Em processos industriais, a técnica é usada na caracterização de líquidos e gases. Por exemplo, refratômetros são usados por produtores de frutas para testar o nível de frutose no suco industrializado [4-12].

O índice de refração de uma substância sofre grande influência da temperatura e do comprimento de onda utilizado na medição. Geralmente, as medições são feitas em uma temperatura de 20°C e usando um comprimento de onda de 589 nm como padrão. O índice de refração da água é igual a 1,33336 para as condições padrão [4-13].

A técnica de refratometria escolhida é baseada nos trabalhos de Calhoun *et al* [4-14], e de Zilio [4-15]. A medição do perfil de refletância de um feixe divergente incidindo sobre a interface entre um prisma, com índice de refração conhecido, e um meio líquido, turbido ou transparente, fornece dados sobre a parte real e imaginária do índice de refração do segundo material.

Os métodos mais simples para medição de índice de refração utilizam a reflexão interna total (RIT) [4-16], como em um experimento mostrado na Figura 4.11. Uma amostra com índice de refração a ser medida, n_a , é colocada sobre um prisma cujo índice de refração seja conhecido e que tenha um valor tal que n_p seja maior que n_a .

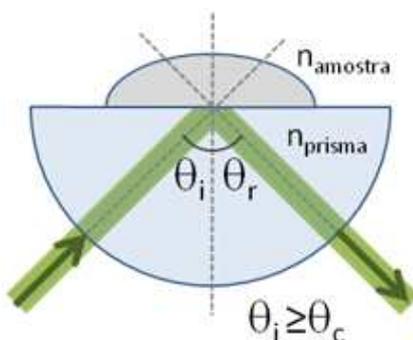


Figura 4.11 – Princípio de medição de índice de refração por reflexão interna total.

A RIT ocorre quando

$$\theta_i \geq \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_a}{n_p}\right), \quad (4.6)$$

em que o ângulo de incidência é θ_i , e o índice de refração da amostra, n_a , é maior que o índice do prisma, n_p . Na condição de RIT, em que o ângulo de incidência é maior ou igual ao ângulo crítico, θ_c , também é produzida uma onda evanescente no interior da amostra.

A polarização do campo elétrico em relação ao plano de incidência afeta a intensidade do raio refletido. A razão entre as amplitudes de campo elétrico da onda luminosa incidente e a da onda refletida é calculada pelos coeficientes de Fresnel para as polarizações TE e TM são [4-17]:

$$r_{\text{TE}} = \frac{\cos(\theta_i) - \sqrt{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}}{\cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}} \quad (4.7)$$

$$r_{\text{TM}} = \frac{-\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}}{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}} \quad (4.8)$$

A intensidade da luz refletida é calculada pela refletância. Ela é definida como a fração de energia da luz incidente que é refletida pela superfície. Como a energia de uma onda eletromagnética é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude do campo, é possível usar diretamente os coeficientes de Fresnel para o cálculo:

$$R_{\text{TE}} = |r_{\text{TE}}|^2 \quad (4.9)$$

$$R_{\text{TM}} = |r_{\text{TM}}|^2 \quad (4.10)$$

Observando os coeficientes de Fresnel para a condição de reflexão interna total, a razão entre os índices de refração é menor que 1. Para ângulos maiores que o ângulo crítico, os radicandos em (4.7) e (4.8) são menores que zero. A refletância para as duas polarizações, R_{TM} e R_{TE} , é igual a 1 na condição de RIT.

Outro fenômeno importante é o ângulo de Brewster, que influi apenas o feixe com polarização TM, expresso por

$$\theta_B = \tan^{-1} \left(\frac{n_a}{n_p} \right) \quad (4.11)$$

Se a incidência tiver ângulo maior que o de Brewster, r_{TM} muda de sinal, indicando uma mudança de fase igual a π radianos, o que também se verifica em (4.8). Se um feixe de luz contiver as polarizações TE e TM, a polarização total da onda é alterada por um fator 2γ . O valor de γ é dado pela expressão:

$$\gamma = \tan^{-1} \left(\frac{|r_{TM}|}{|r_{TE}|} \right) \quad (4.12)$$

Para ângulos de incidência maiores que o ângulo crítico, a amplitude da onda refletida é sempre igual para as duas polarizações. Mas existe uma diferença de fase Δ entre as duas polarizações [4-19] na RIT dada por:

$$\delta_{TE} = 2 \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_i) - \left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2}}{\cos(\theta_i)} \right) \quad (4.13)$$

$$\delta_{TM} = \pi + 2 \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{\sin^2(\theta_i) - \left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2}}{\left(\frac{n_a}{n_p}\right)^2 \cdot \cos(\theta_i)} \right) \quad (4.14)$$

$$\Delta = \delta_{TM} - \delta_{TE} \quad (4.15)$$

Em seu artigo [4-15], Zilio propôs um método de refratometria diferencial. Ela não mede o ângulo crítico diretamente, mas variações desse ângulo em função do índice de refração do material. O equipamento precisa ser calibrado utilizando amostras com índice de refração conhecido, determinado por outras técnicas como o refratômetro de Abbe [4-20], ou de Pulfrich [4-21].

O refratômetro proposto prepara a polarização da luz incidente com um polarizador, inclinado a 45° em relação ao plano de incidência. A amplitude de campo elétrico para as polarizações TE e TM são iguais. A inclinação corresponde ao ângulo γ como em (4.12).

Para ângulos próximos a θ_c , a luz polarizada TM sofre uma inversão de fase por estar além do ângulo de Brewster, como ilustrado na Figura 4.12. O ângulo de polarização para a luz refletida na RIT será alterado por um fator $2\gamma = 90^\circ$. Então, a polarização da luz refletida será igual a -45° .

Um segundo polarizador analisa a luz refletida. A direção de polarização está alinhada à do primeiro polarizador. A intensidade de luz refletida que atravessará o analisador diminui, à medida que o ângulo de incidência se aproxima do ângulo crítico.

Quando o ângulo de incidência é exatamente igual ao ângulo crítico da RIT, a intensidade de campo que atravessa o analisador será zero, devido à rotação de 90° da polarização da luz. Esse caso é ilustrado na Figura 4.12.

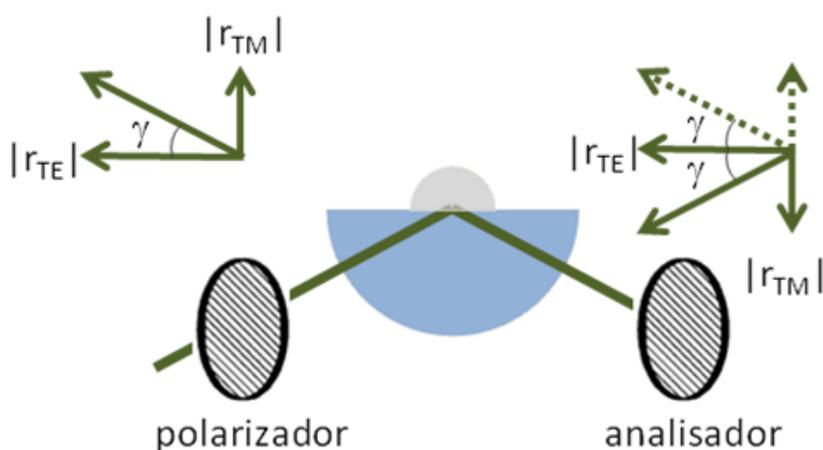


Figura 4.12 – Mudança de polarização de campo elétrico em um feixe de luz no caso de ângulo de incidência maior que o ângulo de Brewster. Os dois polarizadores estão alinhados. O segundo polarizador bloqueia a passagem da luz que sofreu rotação de polarização da ordem de 2γ .

Além disso, a diferença de fase entre a polarização TM e a TE em (4.15) será de π radianos para o ângulo crítico. Para ângulos além de θ_c , (4.15) mostra a existência de uma diferença de fase menor que π . Por isso, haverá luz para ângulos menores que o crítico, uma mancha escura no meio do feixe de luz, e luz novamente para ângulos maiores que θ_c , como mostrado na Figura 4.13.

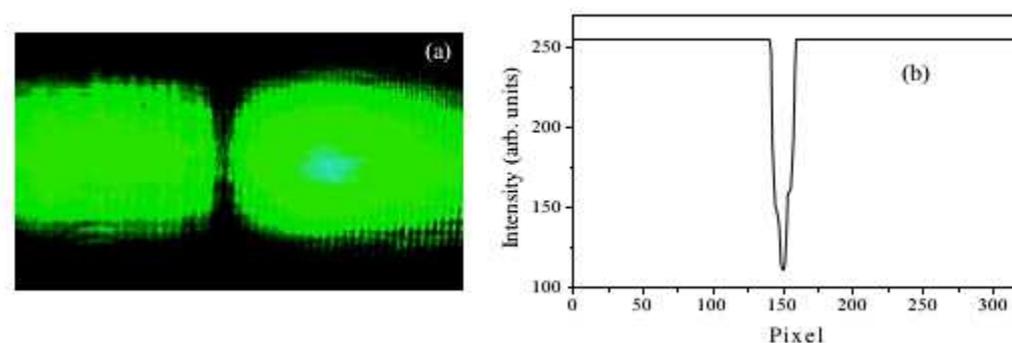


Figura 4.13 – Distribuição de luz obtida com a montagem experimental da Figura 4.12. Fonte [4-15].

A verificação da existência de uma relação linear entre o ângulo crítico e o pixel menos iluminado, e a escolha de um sensor CCD adequado, com tamanho de pixel da ordem de $15\mu\text{m}$, permite que o sistema meça variações de índice da ordem de 10^{-5} [4-15].

4.3.2 Refratometria em Meios Túrbidos

A medição do índice de refração complexo de meios túrbidos tem recebido considerável atenção pela possível aplicação na determinação de propriedades de amostras biológicas [4-22]. Esse tipo de medida é difícil de obter devido à dificuldade em manter homogeneidade da amostra e à luz espalhada por esse tipo de material.

As expressões da seção anterior supõem que o meio a ser analisado não seja túrbido. O termo ‘meio túrbido’ se refere a misturas de materiais, como líquidos coloidais, cujas partículas de soluto tenham dimensão entre 1 e 1000 nanômetros. Elas geram múltiplos processos de espalhamento da luz visível incidente porque suas dimensões são comparáveis aos comprimentos de onda do espectro visível [4-23].

O coeficiente de atenuação α é uma medida da perda de intensidade da radiação por unidade de comprimento devido à absorção pela amostra. O índice de refração de uma amostra que provoca perdas é considerado complexo:

$$\eta_a = n_r + i \cdot n_i \quad (4.21)$$

O coeficiente de atenuação é dado em função de n_i , de acordo com

$$\alpha = 2 \cdot n_i \cdot \frac{\omega}{c} \quad (4.22)$$

A variável ω é a frequência angular da luz incidente e c é a velocidade da luz no vácuo. Se o meio for transparente e não apresentar perdas, α é igual a zero, e a RIT se comporta como descrito para meios transparentes. Caso contrário, quando o ângulo de incidência for maior ou igual ao ângulo crítico, a condição de RIT sofre importantes alterações.

A luz transmitida tem a sua intensidade $I(z)$ diminuída à medida que se propaga pelo meio com perdas, como descrita pela lei de Beer-Lambert [4-24]:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (4.23)$$

Em (4.23), a propagação do feixe de luz é considerada ser na direção de um eixo z , I_0 é a intensidade em $z = 0$, e a unidade de α é cm^{-1} . Por exemplo, o valor de α para uma amostra de leite pode variar entre 40 e 125 cm^{-1} , dependendo do teor de gordura, ao ser iluminada com radiação no espectro do infravermelho próximo.

O trabalho de Calhoun *et al* mostra uma técnica de medição para meios túrbidos. Ele afirma que a condição para RIT deixa de existir caso a amostra tenha turbidez, porque o ângulo crítico não é definido para meios túrbidos. Por essa razão, métodos baseados apenas na detecção desse ângulo não funcionam corretamente para esse tipo de meio.

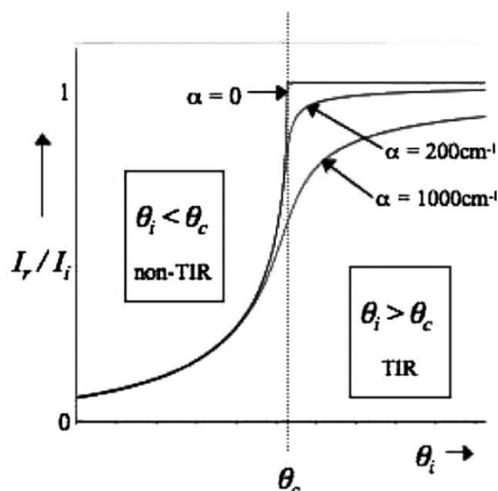


Figura 4.15 – Comparação do perfil de refletância de uma amostra transparente ($a = 0$) com amostras túrbidas ($a \neq 0$), para polarização TM para ângulos muito próximos ao ângulo crítico θ_c . A sigla TIR é o acrônimo em inglês para a RIT (Total Internal Reflection). Fonte: [4-14], p.1225.

Devido às perdas do segundo material, o perfil de refletância muda gradualmente em uma faixa de ângulos próxima ao ângulo crítico teórico, sem perdas, como ilustrado em [4-14] na Figura 4.15.

A profundidade de penetração da luz dentro do meio túrbido é definida como a profundidade em que a amplitude da onda evanescente diminui para $(1/e)$ de seu valor inicial. O coeficiente de atenuação α é o recíproco do comprimento de penetração. A absorção do meio túrbido causa a atenuação no perfil de refletância para ângulos nas vizinhanças da região RIT-não-RIT.

Os coeficientes de Fresnel foram calculados para que o índice de refração da amostra seja complexo. A abordagem feita por Calhoun foi simplesmente considerar o valor de n_a ser complexo na equação (4.9), aplicado como na equação:

$$r_{TM} = \frac{-\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 - (\sin(\theta_i))^2}}{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 - (\sin(\theta_i))^2}} \quad (4.24)$$

Como mostrado no apêndice B, a refletância, $|r_{TM}|^2$, para esse tipo de meio será igual a:

$$|r_{TM}|^2 = \frac{M + P^2 \cos^2(\theta_i) - \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \sin^2(\theta_i)] \sqrt{M+L}}{M + P^2 \cos^2(\theta_i) + \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \sin^2(\theta_i)] \sqrt{M+L}} \quad (4.25)$$

Na equação (4.25), a notação foi reduzida ao usar as definições: $P = \frac{(n_r^2 + n_i^2)}{n_p^2}$,

$$L = \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - (\sin(\theta_i))^2 \text{ e } M = \sqrt{P^2 - 2L \sin^2(\theta_i) - \sin^4(\theta_i)}.$$

O pressuposto inicial para a descrição da expressão (4.25) é que n_i e α seriam constantes, o que não é válido experimentalmente [4-14]. Calhoun detectou uma variação de profundidade de penetração em função de θ_i , indo de poucos nanômetros, em ângulos distantes da condição de RIT, a centenas de nanômetros, para ângulos nas vizinhanças da região de transição. Desse modo, existe uma dependência angular para n_i .

A expressão (4.25) é corrigida se a teoria de refração em meios condutores for aplicada [4-16]. A parte imaginária do índice de refração pode ser definida, a partir do índice para incidência normal n_i , em função do ângulo de incidência [4-14] como:

$$n_i(\theta) = n_i \frac{1}{4\pi n_p \sqrt{\frac{(M-L)}{2}}} \quad (4.26)$$

A construção do refratômetro evita a influencia de possíveis flutuações da potência do laser durante as medições porque a medição é executada na condição RIT onde a luz refletida é um mínimo, sem procedimentos complicados de regressão.

No caso de meios com absorção, o equipamento também seria capaz de identificar um valor mínimo para ângulos próximos ao ângulo crítico se o meio não tivesse perdas. A interação da luz com o meio turbido faz com que a mancha escura obtida pela montagem do refratômetro tenha um valor mínimo, mas não é igual a zero como no caso de meios transparentes, como indicado na Figura 4.16.

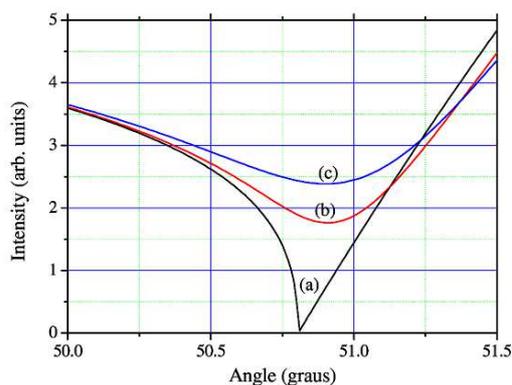


Figura 4.16 – Comparação do ponto de mínimo teórico da refletância em meios transparentes (curva (a)), com meios túrbidos (curva (b), $\alpha = 1000\text{cm}^{-1}$; curva(c), $\alpha = 2000\text{cm}^{-1}$). Fonte: [4-15], p.1864

As medições de refletância são feitas em uma faixa de ângulos em torno da região próxima da condição de reflexão interna total. Em meios absorvedores, são necessários procedimentos secundários para incluir o efeito da penetração dependente do ângulo no meio túrbido e determinar o coeficiente α . Um deles seria a regressão numérica pelo método de mínimos quadrados do perfil de refletância, como visto na Figura 4.17.

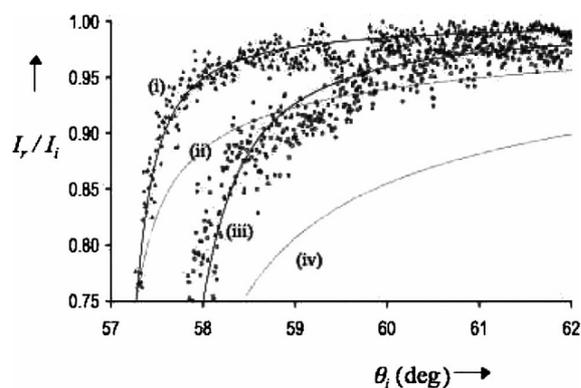


Figura 4.17 – Determinação do perfil de refletância por meio de regressão por mínimos quadrados. As curvas (i) e (iii) levam em conta a equação (4.26), enquanto (ii) e (iv) não. Fonte [4-14].

4.4 Referências do Capítulo

- [4-1] TONEY, M. F., et al. Voltage-dependent ordering of water molecules at na electrode-electrolyte interface. *Nature*, Vol. 368, março de 1994, pp. 444 a 446.
- [4-2] BUNKIN, N.F., et al. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface. *Water Journal*, Vol.4, março de 2013, pp. 129 – 154.

- [4-3] COURY, L. Conductance Measurements Part 1: Theory. 1999, *Current Separations*, Vol. 3, n° 18, 1999. Disponível em: <http://www.currentseparations.com/issues/18-3/cs18-3c.pdf>. Acesso em 19 de março de 2013.
- [4-4] SHREINER, R. H., PRATT, K. W. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity. *NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.* National Institute of Standards and Technology, Washington, maio de 2004. Disponível em <http://www.nist.gov/srm/upload/260-142-2ndVersion.pdf>. Acesso em 12 de janeiro de 2013.
- [4-5] DAUM, P.H., NELSON, D.F. Bipolar current method for determination of solution resistance. *Analytical Chemistry*. Vol.45, 1973, pp. 463-470.
- [4-6] OLDHAM, K. B., MYLAND, J. C., BOND, A. M. *Electrochemical Science and Technology, Fundamentals and Applications*. West Sussex, Inglaterra. John Wiley & Sons Ltd. 2012. pp. 71-82.
- [4-7] JOHNSON, D.E., ENKE, C.G. Bipolar Pulse Technique for Fast Conductance Measurements. *Analytical Chemistry*, vol. 42, n° 3, 1970, pp. 329-335
- [4-8] BEVILACQUA, A., *Standard for resistivity measurement of ultrapure water*. Mettler-Toledo Thornton, Inc. Disponível em <http://www.snowpure.com/docs/thornton-upw-resistivity-measurement.pdf>. Acesso em 18 de junho de 2012.
- [4-9] HEBRA, A. *The Physics of Metrology: All about Instruments : from Trundle Wheels to Atomic Clocks*. Ed. Springer, 2010, pp. 351.
- [4-10] NILSSON, J., RIEDEL, S. *Circuitos Eléctricos*. 6ª Ed. Editora LTC, 2003, pp.489-499.
- [4-11] CORDOUAN TECHNOLOGIES. *Arago™ Refractometer, Method for quality control of binary mixtures: application to phosphate salt mixtures*. Nota de aplicação NA01-ARAGO_EN_V02. Disponível em: <http://www.cordouan-tech.com/component/jdownloads/?task=finish&cid=149&catid=5>. Acesso em 19 de maio de 2013.
- [4-12] _____. Arago™ Refractometer, “A Breakthrough in refractive index measurement.” Nota técnica. Disponível em <http://www.cordouan-tech.com/component/jdownloads/?task=finish&cid=154&catid=5>. Acesso em 19 de maio de 2013.
- [4-13] DAIMON, M., MASUMURA, A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, *Applied Optics*. Vol. 46, n° 18, 2007, pp. 3811-3820.
- [4-14] CALHOUN, W.R., et al. Measurement of the refractive index of highly turbid media. *Optics Letters*, Vol. 35, n° 8, abril de 2010, pp. 1224-1226.
- [4-15] ZILIO, S.C. A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry. *Optics Express*, Vol. 20, N° 2, janeiro de 2012, pp.1862-1867.

- [4-16] HEALD, M. A., MARION, J. B., *Classical Electromagnetic Radiation*, 3^a ed. Brooks Cole, 1994, p. 211.
- [4-17] FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*, Editora Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1968, p. 44.
- [4-18] WIKIPEDIA. *Relationships between trigonometric functions and inverse trigonometric functions*. Disponível em https://en.wikipedia.org/wiki/Inverse_trigonometric_functions#Relationships_between_trigonometric_functions_and_inverse_trigonometric_functions. Acesso em 10 de junho de 2013.
- [4-19] FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*, Editora Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1968, p. 51
- [4-20] SELLA, Andrea. *Classic Kit: Abbé's refractometer*. Disponível em <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2008/November/AbbesRefractometer.asp>. Acesso em 17 de maio de 2013.
- [4-21] REFRACTOMETER.PL. *Pulfrich refractometer*. Disponível em <http://www.refractometer.pl/Pulfrich-refractometer>. Acesso em 17 de maio de 2013.
- [4-22] ZVYAGIN A., et al. Refractive index tomography of turbid media by bifocal optical coherence refractometry. *Optics Express*, Vol. 11, n° 25, 2003, pp. 3503-3517.
- [4-23] GHOSH, P. *Colloid And Interface Science*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2009, p. 6.
- [4-24] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. Oxford, New York, 2001, p.3.

5 Técnica de matriz transferência

5.1 Introdução

Os efeitos de interface entre soluções aquosas e eletrodos provocam alterações das propriedades físicas do líquido na região. As condições de propagação de PS são perturbadas por tais efeitos. Para modelar como uma onda de superfície se propaga em diferentes condições, foi utilizada uma rotina de cálculo chamada Técnica de Matriz Transferência (TMT).

O programa de cálculo da TMT foi desenvolvido em MATLAB. Ele é capaz de calcular a constante de propagação de uma estrutura multicamada, para um número arbitrário de camadas. A região correspondente ao meio líquido pode ser dividida em degraus com índices de refração distintos. Essa característica permitiu o cálculo de propriedades de estruturas com variação gradual de índice de refração, como esperado para os efeitos de interface entre eletrodos e soluções aquosas estudados neste trabalho.

O programa foi adaptado a partir de [5-1] para realizar os cálculos para estruturas nanoplasmonicas, pois é necessário o uso de polarização TM para onda que se propaga na estrutura. As relações de campo nas interfaces entre as camadas são dadas por matrizes transferência. Após o cálculo das matrizes, os valores para a constante de propagação de PS na estrutura foram calculados com métodos numéricos de aproximação.

Neste Capítulo, serão apresentados: o método de cálculo TMT, o modelo de perturbação do índice de refração adotado para as amostras aquosas, e um cálculo simples feito a partir dos resultados obtidos com a TMT para determinar a mudança de ângulo meio de extrair informações da amostra líquida.

5.2 O método TMT

A Técnica de Matriz Transferência calcula a constante de propagação complexa para modos guiados em uma estrutura planar multicamada na forma matricial. O cálculo da constante de propagação de plásmons de superfície na interface entre eletrodos e meios

aquosos não-homogêneos foi feito ao aproximar a variação de permissividade elétrica no líquido como uma série de camadas com valores distintos de permissividade.

Os coeficientes da matriz transferência são calculados com a aplicação de condições de continuidade das componentes de campo transversais à direção de propagação. Além disso, a primeira derivada dos campos precisa ser contínua na interface também.

A estrutura multicamada é descrita no programa com as coordenadas de cada interface entre os materiais, na direção transversal à propagação. É mostrada na Figura 5.1.

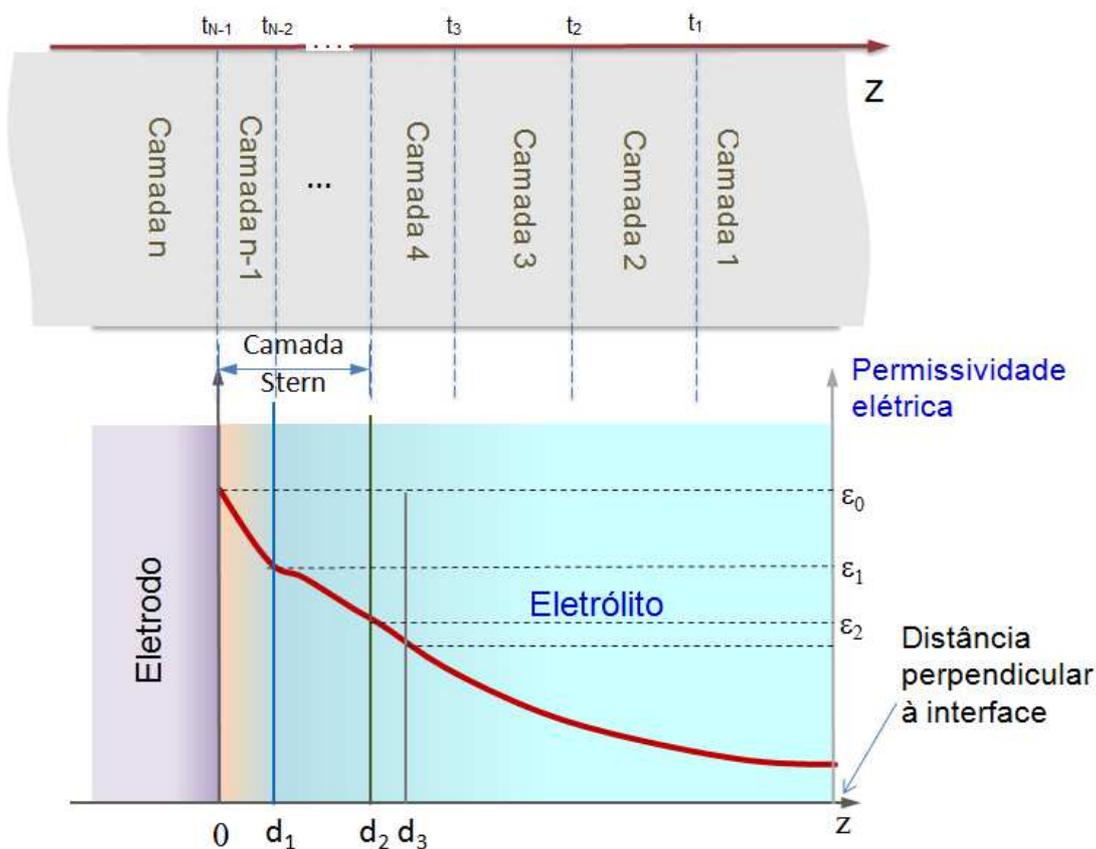


Figura 5.1 – Definição do guia multicamada a partir das coordenadas das interfaces entre materiais com permissividade elétrica diferentes.

Na i -ésima interface t_i entre camadas adjacentes, se calcula os coeficientes de amplitude de campo para as soluções das equações de onda entre a camada ‘ i ’ e a ‘ $i - 1$ ’. Para o modo TM, a solução para o campo magnético em cada camada deve ter a forma

$$H_{y,i}(x - t_i) = A_i e^{j(x-t_i)\sqrt{\beta^2 - \omega^2 \epsilon_i^2}} + B_i e^{-j(x-t_i)\sqrt{\beta^2 - \omega^2 \epsilon_i^2}}. \quad (5.1)$$

Na interface ‘ t_{i-1} ’, o campo magnético deve ser contínuo, então

$$\mathbf{A}_{i-1} + \mathbf{B}_{i-1} = \mathbf{A}_i e^{-j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} + \mathbf{B}_i e^{j\gamma_i(t_i - t_{i-1})}, \quad (5.2)$$

em que $\gamma_i = \sqrt{\beta^2 - \omega^2 \epsilon_i^2}$.

A componente de campo elétrico transversal $E_z(x)$, em cada camada, tem solução igual a

$$E_{z,i}(x - t_i) = \frac{1}{j\omega\epsilon_i} \frac{\partial}{\partial x} \left[\mathbf{A}_i e^{j(x-t_i)\sqrt{\beta^2 - \omega^2\epsilon_i^2}} + \mathbf{B}_i e^{-j(x-t_i)\sqrt{\beta^2 - \omega^2\epsilon_i^2}} \right], \quad (5.3)$$

e respeita a condição de continuidade na interface ‘ t_{i-1} ’

$$\mathbf{A}_{i-1} - \mathbf{B}_{i-1} = \frac{\gamma_i \epsilon_{i-1}}{\gamma_{i-1} \epsilon_i} \left[\mathbf{A}_i e^{-j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} - \mathbf{B}_i e^{j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} \right]. \quad (5.4)$$

As relações entre os coeficientes de campo para cada interface podem ser expressas em forma matricial. A matriz descreve a relação para modo TM entre os coeficientes de duas camadas consecutivas resolvendo o sistema de equações formado por (5.2) e (5.4)

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{i-1} \\ \mathbf{B}_{i-1} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} M_{00} & M_{01} \\ M_{10} & M_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_i \\ \mathbf{B}_i \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \mathbf{A}_{i-1} \\ \mathbf{B}_{i-1} \end{bmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left[1 + \frac{\gamma_i \epsilon_{i-1}}{\gamma_{i-1} \epsilon_i} \right] e^{-j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} & \left[1 - \frac{\gamma_i \epsilon_{i-1}}{\gamma_{i-1} \epsilon_i} \right] e^{j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} \\ \left[1 - \frac{\gamma_i \epsilon_{i-1}}{\gamma_{i-1} \epsilon_i} \right] e^{-j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} & \left[1 + \frac{\gamma_i \epsilon_{i-1}}{\gamma_{i-1} \epsilon_i} \right] e^{j\gamma_i(t_i - t_{i-1})} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{A}_i \\ \mathbf{B}_i \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.5)$$

A matriz é definida recursivamente desse modo para cada interface, entre camadas sucessivas. A matriz transferência de toda a estrutura multicamada é o produto das

matrizes correspondentes a cada interface. O cálculo do coeficiente de propagação é feito a partir das condições de guiamento impostas para o problema.

Modos guiados requerem que os campos na primeira e na última camada sejam evanescentes, para que o campo fique confinado na estrutura. O valor dos coeficientes B_1 e A_N precisam ser iguais a zero, por exemplo, para que os campos evanesçam.

Para o cálculo da técnica, as distâncias $(t_1 - t_0)$ e $(t_N - t_{N-1})$ têm valor igual a zero apenas para a realização do cálculo, para representar o comprimento semi-infinito da primeira e da última camadas da estrutura.

A definição das condições de guiamento é feita com a matriz transferência de todo o sistema. A equação transcendental usada para calcular numericamente a constante de propagação do guia. Como visto na referencia [5-1], a equação transcendental é encontrada calculando os zeros do elemento M_{11} da matriz transferência de todo o sistema.

A solução da equação transcendental precisa ser calculada numericamente. O resultado é o coeficiente de propagação para a onda que se propaga no guia.

5.3 Resultados das simulações

As estruturas de guias de onda usadas para as simulações numéricas são compostas por uma camada semi-infinita de metal e por outra camada semi-infinita de dielétrico. Para calcular o β_{SP} da estrutura foram usados: o índice de refração do metal, o comprimento de onda usado para excitar as ondas de superfície, e o perfil de índice de refração do dielétrico representando a variação de índice na solução aquosa.

A verificação do funcionamento correto do programa comparou os resultados numéricos obtidos com os teóricos para o β_{PS} em uma interface entre metal e um dielétrico homogêneo, usando (2.25). Para as combinações de metais e de dielétricos testados, o programa calculou corretamente o β_{PS} com erro da ordem de 10^{-12} .

Para avaliar como o guia de onda seria alterado pelos efeitos de interface, foram feitas três simulações para cada guia. A primeira considerou constante o índice de refração da água, ϵ_a , calculado utilizando a equação (3.1). A segunda simulação modelou o comportamento do guia caso o dielétrico apresente uma perturbação na distribuição de sua permissividade elétrica, ϵ_d , do tipo:

$$\epsilon_d = \epsilon_a \left(1 + \delta^2 \cdot e^{-(x/\sigma)} \right) \quad (5.6)$$

A perturbação é do tipo exponencial, em que δ^2 é a amplitude da diferença entre o valor máximo e o valor mínimo e σ é o parâmetro da profundidade da perturbação no líquido a partir da interface. Para simular o efeito da camada dupla eletroquímica, o parâmetro δ^2 é igual a 0,1, como encontrado experimentalmente em [4-2]. O parâmetro σ escolhido é igual a 50 nm, pois a CDE se estende a algumas camadas atômicas.

A terceira simulação modelou a perturbação do tipo zona de exclusão. A extensão da perturbação é cerca de 1000 vezes maior que a esperada para a CDE [4-2]. Ao calcular o coeficiente de transmissão usando σ igual a 8000 nm, o processamento tornou-se excessivamente longo. Decidiu-se para esse caso considerar o índice de refração do líquido como constante, com valor igual a 1,1 vezes o valor ϵ_a .

Os metais escolhidos para as simulações foram alumínio, cobre, ouro e prata. As simulações para os guias usaram dois comprimentos de onda, 532 nm e 632 nm. A Figura 5.2 mostra como seria a distribuição de índices de refração pela estrutura do guia multicamada. A permissividade elétrica do metal é expressa por ϵ_m , e a da água por ϵ_a :

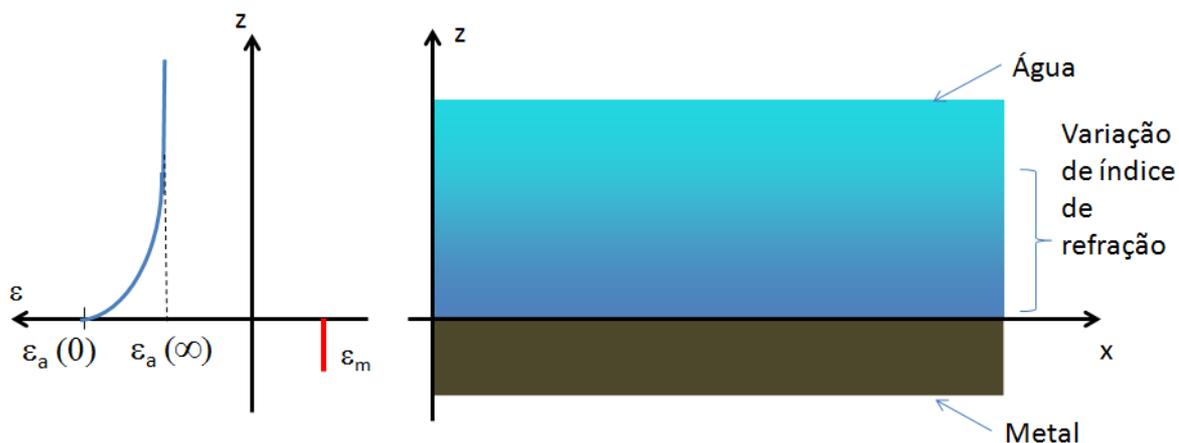


Figura 5.2 – Modelo de distribuição de índices de refração para a técnica de matriz transferência.

Para o caso do alumínio, é esperada a formação de uma camada de óxido de alumínio sobre o metal, em um dispositivo real. Estimou-se para o modelo uma espessura de 15 nanômetros para o óxido. A partir dessa primeira camada, o perfil de índices de refração do líquido foi acrescentado ao modelo.

Para a realização dos cálculos, a região do líquido foi dividida em camadas com 1 nanômetro de espessura ao longo da direção z. Cada camada tem índice de refração constante, com valor igual ao calculado por (5.1) para a coordenada de sua fronteira superior. A onda se propaga na direção x.

Os parâmetros de comparação entre os dois tipos de guia são as constantes de propagação. Para facilitar o trabalho, é possível definir um índice de refração efetivo, característico do guia de onda, a partir de (2.25), como:

$$n_{ps} = \frac{\beta_{ps}}{k_0} \quad (5.7)$$

As simulações calcularam o coeficiente de propagação e o índice de refração efetivo do guia. Foi utilizado um método iterativo de cálculo de zeros de funções, com a função de MATLAB chamada `fminsearch()`, baseado em [5-2].

A convergência para a solução em métodos numéricos depende do valor inicial usado na primeira iteração do cálculo. Caso o valor inicial seja próximo de um mínimo local da função transcendental, o método pode não convergir.

Os valores de índice de refração efetivo obtidos nas simulações são listados. A Tabela 5.1 mostra os resultados para os guias excitados com comprimento de onda de 532 nm. A parte imaginária dos índices tem valor negativo porque o programa desenvolvido considerou a dependência temporal dos campos como $e^{+j\omega t}$, seguindo a notação da referência [5-1].

Tabela 5.1 – Resultados obtidos para os índices de refração efetivos calculados para 532 nm.

Coefficientes n_{ps} para comprimento de onda 532 nm.			
Metal	Sem perturbação	Com perturbação CD	Com perturbação ZE
Prata	1,470051 - 0,012578 i	Não convergiu	1,558281 - 0,014982 i
Alumínio	1,363476 - 0,008554 i	1,375716 - 0,009866 i	1,425853 - 0,008695 i
Ouro	1,555821 - 0,118422 i	Não convergiu	1,659297 - 0,144158 i
Cobre	1,439772 - 0,135857 i	Não convergiu	1,519696 - 0,160473 i

Os resultados da Tabela 5.2 foram calculados usando 632 nm. O método de cálculo convergiu para todos os tipos de guia.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos para os índices de refração efetivos calculados para 632 nm.

Coefficientes n_{ps} para comprimento de onda 632 nm.			
Metal	Sem perturbação	Com perturbação CD	Com perturbação ZE
Prata	1,414079 - 0,006012 i	1,440472 - 0,007005 i	1,492507 - 0,007069 i
Alumínio	1,351555 - 0,007720 i	1,361015 - 0,009105 i	1,414563 - 0,007851 i
Ouro	1,474955 - 0,021462 i	1,510973 - 0,024792 i	1,564561 - 0,025618 i
Cobre	1,446231 - 0,019083 i	1,477794 - 0,022072 i	1,530413 - 0,022614 i

A diferença entre os n_{ps} calculados poderia ser medido indiretamente. O ângulo de incidência da luz usada para excitar plásmons depende do índice de refração efetivo do guia plasmônico é função da constante de propagação da onda guiada. A expressão (2.26) faz o cálculo.

Os ângulos de incidência dos feixes de excitação foram calculados usando (5.8), o índice de refração de um prisma com vidro com óxido de chumbo SF5 ($n_{prisma} = 1,66855$, a 632 nm) e a parte real dos índices efetivos obtidos para o comprimento de onda de 632 nm. Os resultados estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Resultados obtidos para os ângulos de incidência calculados para 632 nm.

Ângulos de incidência em graus, para comprimento de onda 632 nm.			
Metal	Sem perturbação	Com perturbação CD	Com perturbação ZE
Prata	57,940	59,690	63,443
Alumínio	54,098	54,655	57,971
Ouro	62,126	64,899	69,665
Cobre	60,084	62,335	66,522

Os resultados encontrados tiveram como critério de verificação conferir se o campo magnético tangencial à interface, H_y , é contínuo em todas as interfaces entre as camadas. Os campos E_x e E_z são descontínuos na interface com o metal devido à distribuição local de cargas, de acordo com as condições de contorno para o modo TM.

A Figura 5.3 mostra o resultado da distribuição de campo magnético a partir do cálculo da constante de propagação de um guia com alumínio, óxido de alumínio e água. O comprimento de onda da luz para a onda usado na simulação desse guia é 532 nm.

A Figura 5.3 mostra os campos nos casos de guia de plásmons (PS) com o líquido sem perturbação, com permissividade constante, e o guia com perturbação exponencial do índice. No segundo caso, a maior interação dos campos com o dielétrico é devido ao maior valor de índice de refração do guia com perturbação exponencial.

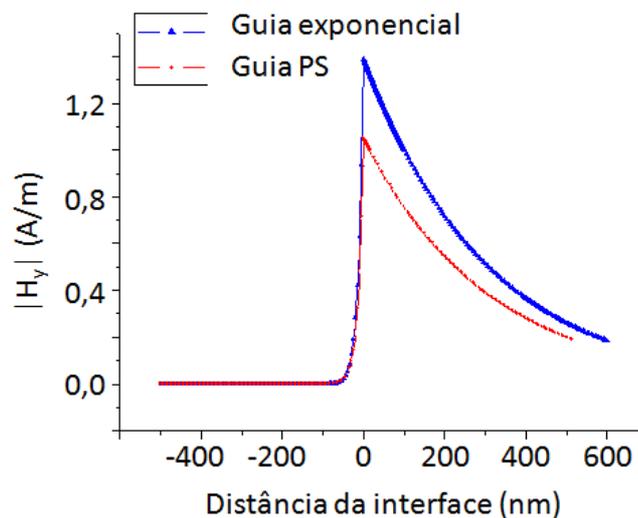


Figura 5.3 - Amplitude do campo magnético transversal à direção de propagação no guia com alumínio. O campo para o guia exponencial está em azul e o campo para o guia PS em vermelho.

A profundidade de interação da onda de superfície com o dielétrico é determinada como a distância em que a intensidade dos campos é menor ou igual a 37% da intensidade inicial. Para os guias iluminados com 532 nanômetros, a profundidade calculada nas simulações é entre 130 nm e 400 nm. Caso seja utilizado comprimento de onda de 632 nanômetros, a profundidade aumenta para a faixa entre 270 nm e 500 nm.

Como o índice de refração efetivo para o guia com alumínio tem valor próximo ao da água, de acordo com as Tabelas 5.1 e 5.2, concluiu-se que o modo de propagação desse guia é um modo guiado entre a camada de óxido e do líquido, como mostrado na Figura 5.4, e não se trata de uma onda PS

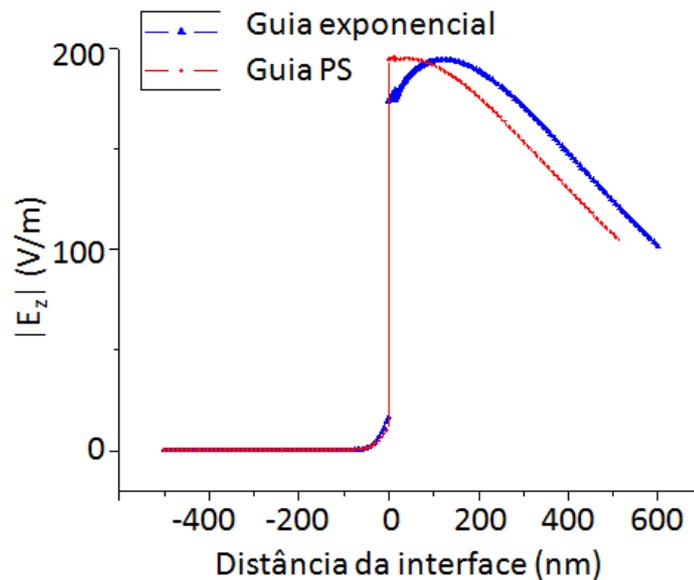


Figura 5.4 - Amplitude do campo elétrico na direção de propagação no guia com alumínio. O campo para o guia exponencial está em azul e o campo para o guia PS em vermelho.

Em um experimento de excitação de plásmons, é possível obter informações observando o feixe de luz refletido pelo prisma. A linha escura presente no feixe refletido corresponde à luz que atendeu às condições de acoplamento e não é refletida. Se as condições de acoplamento mudam, o ângulo de incidência ou o ângulo da faixa escura no feixe refletido translada.

Como as diferenças entre os índices de refração efetivos estão na segunda casa decimal, as condições de excitação de ondas de superfície podem ser medidas com as técnicas de excitação de Otto ou de Kretschmann.

A alteração de ângulo é tão evidente porque a perturbação de permissividade usada no modelo para o dielétrico é de 10%, um valor muito grande em experimentos de óptica.

5.4 Referências do Capítulo

- [5-1] SCHLERETH, K. -H; TACKE, M., The complex propagation constant of multilayer waveguides: an algorithm for a personal computer. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. Vol.26, n°.4, 1990, pp.627-630.

- [5-3] LAGARIAS, J.C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H., WRIGHT, P. E. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, Vol. 9 N° 1, 1998, pp. 112-147.

6 Resultados experimentais – Espectroscopia de impedância

6.1 Introdução

Uma das primeiras motivações para elaborar essa estrutura de trabalho foi a de verificar se seria possível obter, em amostras biológicas, informações sobre: quantidade e tipo de células, ou bactérias. Além disso, é desejável para sistemas de medição de amostras biológicas a utilização do menor volume possível e a preservação das mesmas ao final do processo.

Como esse tipo de amostra contém diversas substâncias, decidiu-se estudar amostras mais simples, como água destilada e soluções binárias, com apenas um tipo de soluto, para fundamentar a escolha de sensores apropriados.

A espectroscopia de impedância e a refratometria foram os métodos de medição escolhidos por dois motivos: a construção dos experimentos não dependeria de equipamentos muito caros; e os experimentos poderiam ser não-destrutivos, evitando a descaracterização de amostras.

Além disso, os resultados obtidos com as duas técnicas são relacionados a importantes características para o projeto de um sensor baseado em PS, a saber: o índice de refração e a condutividade do meio líquido. A condutividade permite o cálculo o índice de extinção. Assim, seria criada uma primeira abordagem para determinar a aplicabilidade de um sensor por ondas de plásmons de superfície para esse tipo de amostra.

Com o aprofundamento no estudo sobre efeitos de interface entre metais e soluções aquosas, o enfoque do trabalho passou a tentar determinar o quanto eles poderiam interferir nos valores obtidos com as técnicas escolhidas, e como esses fenômenos poderiam ser úteis para um sensor baseado em ondas de superfície.

Serão apresentados neste Capítulo: os detalhes da construção dos experimentos de espectroscopia de impedância, os problemas enfrentados no desenvolvimento do sistema, os dados adquiridos e os métodos de análise escolhidos para interpretação das informações obtidas.

6.2 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um método de análise que caracteriza materiais por sua resposta à aplicação de tensão elétrica em diferentes frequências. A aplicação de tensão contínua (DC) e em uma faixa de frequências (AC) fornece informações sobre a função transferência do sistema.

A técnica é apropriada para estudar efeitos de interface que dependem da polarização elétrica do meio líquido e do acúmulo de cargas sobre os eletrodos, como ocorre na formação da camada dupla eletroquímica.

O efeito de zona de exclusão também poderia ocorrer durante os experimentos. Devido aos problemas de contaminação das amostras utilizadas, não há certeza se circuito de medição construído seria capaz de diferenciar os dois fenômenos.

O sistema construído foi desenvolvido com uma plataforma de aquisição de dados LabVIEW, permitindo simplificar o circuito de medição, automatizar o controle e armazenar os dados dos experimentos para posterior análise.

A construção das células de medição e a preparação das amostras têm papel importante nos resultados obtidos. O conhecimento da geometria e das dimensões dos eletrodos permite utilizar fórmulas apropriadas para o cálculo de parâmetros básicos, como sua capacitância, por exemplo.

O parâmetro de condutividade medido para amostras de água destilada tem valor muito pequeno, por isso foi muito difícil conseguir uma medição confiável. O procedimento de medição teve um peso muito maior sobre os resultados devido à contaminação de amostras. Após algumas revisões de procedimento, os valores obtidos para condutividade elétrica são próximos aos publicados na literatura.

Por fim, os dados obtidos na resposta ao degrau de tensão e na resposta em frequência permitiram diferenciar amostras, ficando para estudos posteriores se estimar os parâmetros do circuito equivalente proposto no Capítulo 4.

6.2.1 Sistema de aquisição de dados e circuito de medição

Durante a elaboração deste trabalho, foram construídos dois sistemas para medição de espectroscopia de impedância. Os equipamentos são capazes de realizar dois tipos de

medição, a partir de programas desenvolvidos especificamente para a medição DC e para a AC. Isso é possível porque o sistema LabVIEW é programável e capaz de acessar os recursos dos diferentes equipamentos produzidos pela National Instruments (NI).

Esse tipo de sistema foi escolhido porque torna possível o controle e a automação de detalhes dos experimentos via programação, tais como: tempo de execução, forma onda de tensão aplicada, definição dos controles dos experimentos, e visualização e armazenamento dos dados obtidos, por exemplo.

Foram construídos dois sistemas de medição com equipamentos da plataforma de aquisição de dados da NI. O primeiro sistema de medição de EI foi construído no Laboratório de Biofotônica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo, em uma placa de aquisição PCI-MIO-16-E4 e o software LabVIEW versão 7 profissional. O sistema construído é mostrado na Figura 6.1 .



Figura 6.1 – Equipamento de espectroscopia de impedância construído no IFSC em São Carlos, SP.

O programa de controle desenvolvido para o sistema fez medições de resposta ao degrau de tensão em amostras líquidas. A interface criada para o programa permitiu o controle de até 8 circuitos de medição, como mostra Figura 6.2. Além disso, o programa gera relatórios com tabelas dos dados obtidos.

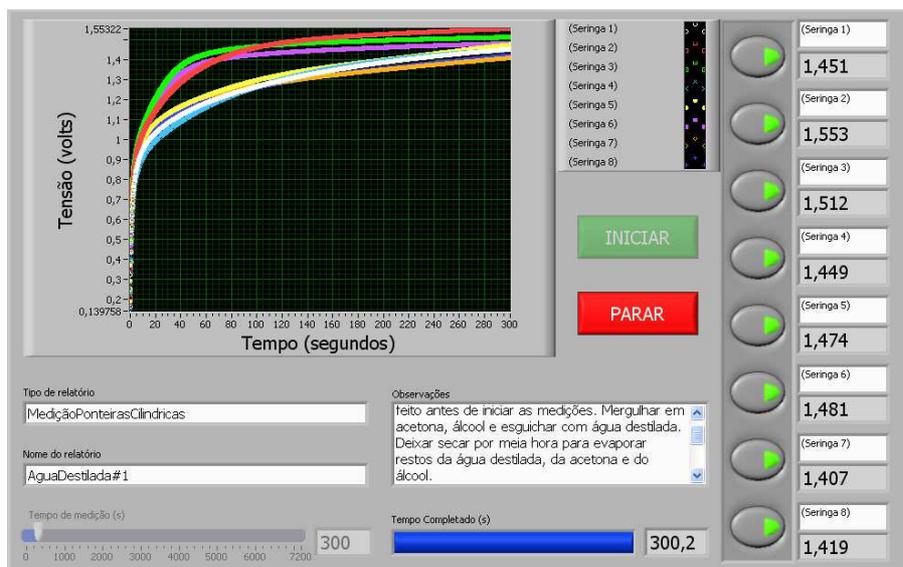


Figura 6.2 – Interface de controle do primeiro equipamento construído.

O segundo sistema foi construído no Departamento de Eletrônica e Sistemas (DES) da UFPE com um módulo de aquisição MyDAQ e o software LabVIEW versão 2012 para estudantes. A Figura 6.3 mostra o segundo sistema em funcionamento.



Figura 6.3 – Equipamento de espectroscopia de impedância construído no DES em Recife, PE

O programa de controle para o segundo sistema foi o de análise em frequência. A interface do segundo programa é mostrada na Figura 6.4.

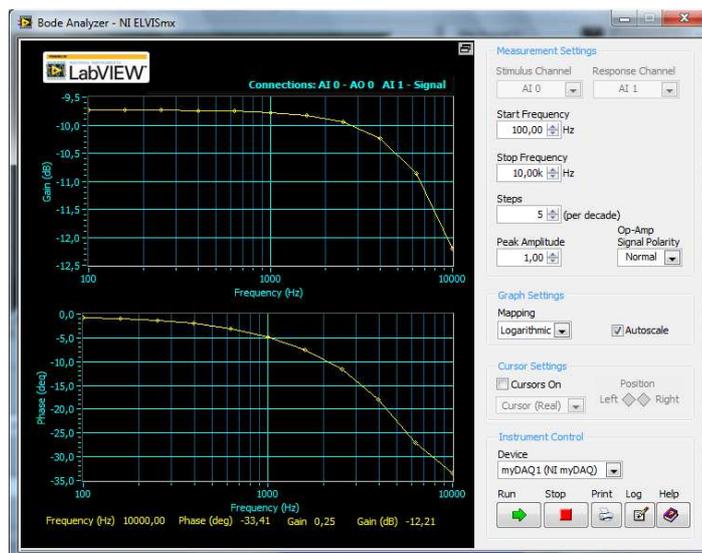


Figura 6.4 – Interface do programa do segundo sistema de medição.

Apesar de algumas diferenças nas especificações técnicas entre os dois equipamentos, como mostrado na Tabela 6.1, não houve influência nos resultados experimentais. A programação dos sistemas usou recursos abaixo das especificações limite dos equipamentos, como taxa de amostragem, amplitude de tensão para as entradas e saídas analógicas, e resolução da aquisição de sinais de cada dispositivo, tornando essas diferenças irrelevantes.

Tabela 6.1 – Especificações técnicas dos equipamentos utilizados

	PCI-MIO-16-E4 [6-1]	MyDAQ [6-2]
Taxa máxima de amostragem	500000 amostras/seg	200000 amostras/seg
Número de entradas analógicas	8	2
Número de saídas analógicas	2	2
Impedância de entrada	100 G Ω em paralelo com 100 pF	100 G Ω em paralelo com 100 pF
Resolução conversão analógico-digital	12 bits	16 bits

O primeiro programa foi adaptado com sucesso para a utilização no sistema construído no DES. Essa é uma vantagem da arquitetura modular do sistema LabVIEW. A adaptação necessária foi adequar o número de controles do programa ao menor número de entradas analógicas do dispositivo MyDAQ.

A proposta da plataforma LabVIEW é ser compatível com qualquer tipo de equipamento de medição, inclusive os não fabricados pela NI. Por isso, as maiores

dificuldades no desenvolvimento foram a grande quantidade de opções de configuração disponíveis nos blocos de programação. No ambiente de programação, boa parte dos blocos foram desenvolvidos para suprir aplicações muito específicas.

Além disso, houve problemas para se entender com clareza os recursos técnicos dos equipamentos e dos blocos de programação. Por isso o desenvolvimento do sistema requereu um longo tempo de estudo da documentação do sistema disponibilizada pela empresa e de outras fontes de informação, bem como extensivos testes de funcionamento.

6.2.2 Circuito de medição

Os dois programas desenvolvidos fizeram o controle do mesmo circuito de medição. Como a resposta elétrica da amostra depende de movimentação de cargas dentro do líquido, o comportamento esperado para a amostra seria similar a de um capacitor. Por isso, foi escolhido um circuito divisor de tensão para medir a resposta elétrica das amostras. O circuito tem construção muito simples, como mostrado na Figura 6.5.

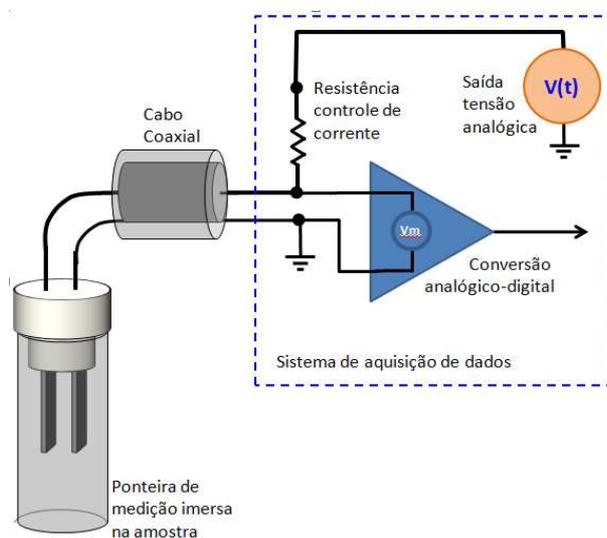


Figura 6.5 – Diagrama esquemático do circuito de medição

A segunda razão para a escolha desse circuito é a necessidade de controlar a corrente elétrica que atravessa a amostra. Caso o resistor do divisor de tensão seja pequeno, uma corrente elétrica considerável atravessaria a amostra, causando a eletrólise da água, como ilustrado na Figura 6.6. A formação de bolhas é sinal de alteração química da amostra, o que não é a intenção deste estudo.

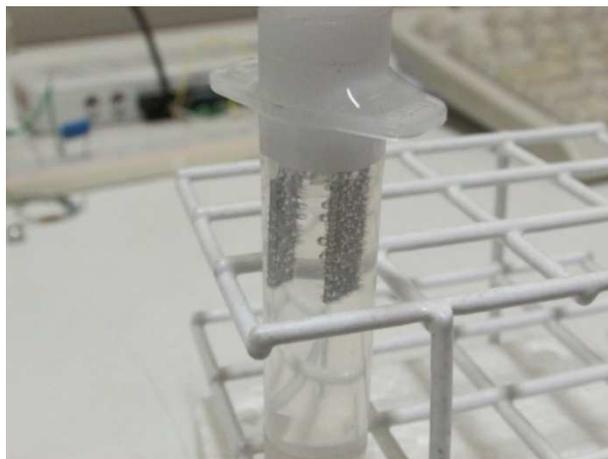


Figura 6.6 – Experimento realizado com resistor limitador de corrente inadequado ($1\text{ k}\Omega$), causando a formação de bolhas devido à eletrólise da água na amostra.

O resistor escolhido para o resistor do divisor de tensão usado nas medições de resposta ao degrau de tensão foi de $499\text{ k}\Omega$, tipo fio metálico, com precisão de 1% e coeficiente de temperatura de $50\text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Para resistores a partir desse valor não se detectava mudanças na tensão medida sobre as amostras provocadas por formação de bolhas.

O principal problema causado pela construção do circuito foi a captação de ruído elétrico, especialmente o ruído 60 Hz . A minimização do ruído determinou algumas escolhas para a construção do circuito e para a programação de alguns recursos nos programas de controle desenvolvidos para os experimentos.

A primeira delas foi a escolha do resistor de controle de corrente. Resistores com valores maiores que $500\text{ k}\Omega$ aumentavam a captação de ruído elétrico pelo sistema. Também foram testados diferentes tipos de cabeamento. Inicialmente foram usados cabos flexíveis como pares trançados, mas esse tipo de blindagem não diminuiu perceptivelmente a captação de ruído. Depois foram utilizados cabos coaxiais, que resultaram em melhor rejeição ao ruído.

Para evitar o acréscimo de circuitos de filtragem de sinal ao sistema, o programa desenvolvido em LabVIEW fez um tratamento matemático básico dos sinais adquiridos. A técnica de sobre-amostragem foi escolhida como método de tratamento de ruído.

A técnica de sobre-amostragem calcula a média aritmética de conjuntos de 100 pontos para criar um valor de medição. A taxa de amostragem escolhida para o sistema foi

de 600 pontos por segundo. Dessa forma, o sistema calcula um valor de medição a cada 1/6 de segundo nos experimentos de resposta ao degrau de tensão.

A taxa de amostragem escolhida é um múltiplo inteiro do ruído 60 Hz. O número de 100 medições consecutivas é o suficiente para fazer a janela de tempo da sobre-amostragem ter duração de dez períodos do ruído. Como ruído 60 Hz é aproximadamente senoidal, e a média da função seno é zero, o cálculo da média aritmética em cada medição filtra a influência do ruído.

Foram feitos ensaios com componentes eletrônicos discretos para verificar a acurácia e precisão do sistema. Os circuitos de teste foram aplicados a todas as entradas analógicas dos equipamentos de aquisição. As condições são as mesmas usadas nos experimentos, como a aplicação de um degrau de tensão igual a 5 volts e com duração do experimento igual a 300 segundos.

No lugar da célula de medição foi usado um resistor de fio metálico de 56 k Ω , precisão de 1% e coeficiente de temperatura de 50ppm/ $^{\circ}$ C. Com a aplicação de 4,95 volts sobre o divisor de tensão, fez-se a medição da tensão entre os resistores do divisor durante 30 segundos. Em comparação com o valor teórico, igual a 4,451 volts, o erro para o valor da medição foi de 40mV. A amplitude do ruído captado foi de 5mV, dado pela amplitude das barras de erro, como mostra a Figura 6.7.

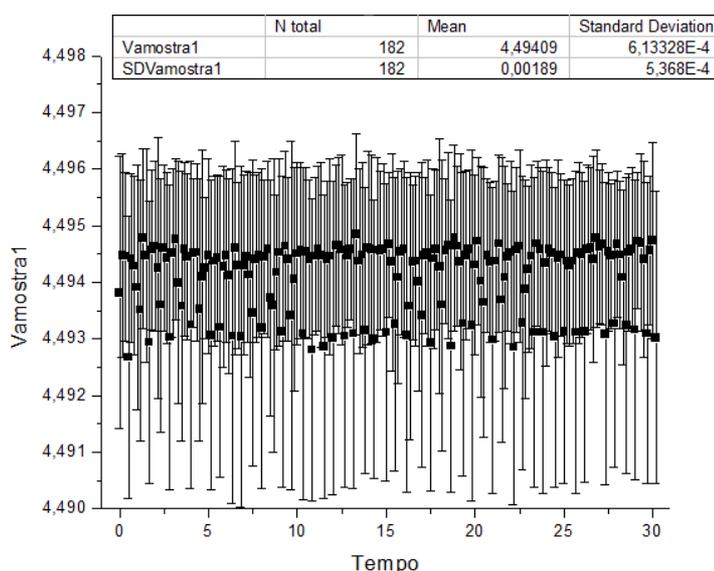


Figura 6.7 – Medição de tensão durante 30 segundos sobre o resistor de 499 k Ω em um divisor de tensão entre resistores de 56 k Ω e de 499 k Ω . As barras de erro são função do ruído captado pelo sistema.

Para avaliar como seria a medição de resposta ao degrau de uma amostra, foi usado um capacitor eletrolítico com valor nominal de $22\mu\text{F}$. Utilizando regressão não-linear, mostrada na Figura 6.8, calculou-se a constante “a”, igual à tensão aplicada, e a constante “b”, igual ao recíproco da constante de tempo RC do circuito. O valor calculado para o capacitor a partir dos dados da regressão foi de $22,39\mu\text{F}$, dentro da faixa de tolerância de 20% do componente.

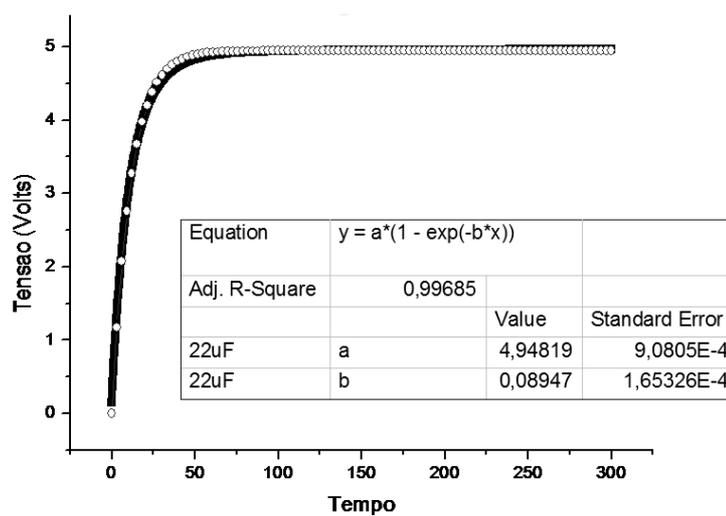


Figura 6.8 – Resposta ao degrau do circuito RC com resistor de $499\text{ k}\Omega$ e capacitor de $22\mu\text{F}$, comparando dados experimentais (quadrados sólidos) e a função com os parâmetros de regressão calculados (linha contínua com círculos). A magnitude das barras de erro é muito pequena para a escala de tensão.

O último teste, feito apenas no circuito construído em Recife, foi a de resposta em frequência de um filtro RC, com R igual a $1\text{ k}\Omega$ e C igual a 100 nF . Os valores foram escolhidos para que a frequência de corte seja visível no espectro de medição do programa de controle, entre 100 Hz e 10 kHz , como mostra a Figura 6.9. A amplitude de tensão aplicada é de 1 volt . Com o uso de regressão não-linear, o valor calculado para o capacitor a partir da resposta em frequência foi de $110,22\text{ nF}$.

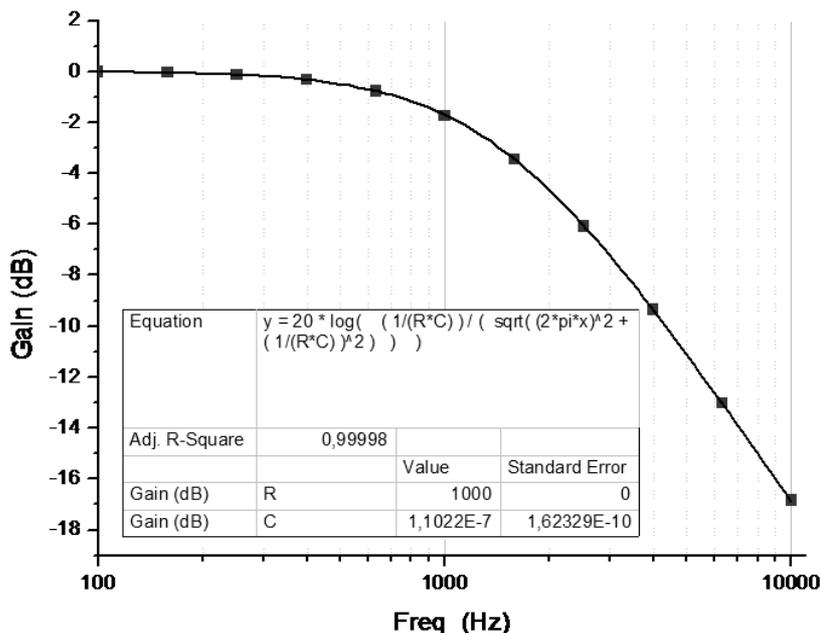


Figura 6.9 – Resposta em frequência de um circuito RC medido pelo sistema, comparando dados experimentais (quadrados) e a função com os parâmetros de regressão (linha contínua). O programa utilizado não faz repetições das medidas, por isso não há barras de erro no gráfico.

6.2.2 Células de medição

A geometria das células influencia o valor de grandezas físicas como a condutância elétrica e a capacitância em cada célula de medição, pois dependem de razões de aspecto entre área e distância dos eletrodos. A condutividade elétrica, calculada a partir da condutância, também. Como se espera detectar efeitos de interface entre a superfície dos eletrodos e as soluções aquosas, diferenças nas dimensões das células de medição são uma das fontes de variações nos valores medidos.

A escolha dos materiais para a construção das células também é muito importante. O material dos eletrodos não poderia sofrer reações químicas durante as medições, quando em contato com soluções ácidas, por exemplo. O material selecionado para os condutores das células foi o aço cirúrgico tipo 316L, por sua grande resistência à corrosão [6-3], e pela facilidade em obter formas usinadas como agulhas de injeção, placas finas para a confecção de lâminas, entre outros.

Os materiais plásticos usados como suporte mecânico para os eletrodos são polímeros que apresentam boa estabilidade química quando expostos a meios ácidos. Os polímeros testados foram nylon, teflon e DelRin.

Em particular, o DelRin é mais adequado para a construção de uma célula de medição completa, recipiente da amostra e eletrodo, para futuros trabalhos de medições de amostras biológicas. O polímero funde à temperatura de 178°C [6-4], sendo, portanto, capaz suportar processos de esterilização físicos, como o aquecimento em fornos autoclaves a 120°C.

Os recipientes escolhidos para acondicionamento das soluções durante os experimentos foram seringas de 10 ml. Elas têm baixo custo, são descartáveis e já existem protocolos apropriados de descarte de material caso sejam utilizadas amostras biológicas.

As dimensões das seringas usadas tinham tamanho próximo ao das peças metálicas de aço 316L disponíveis, como mostra a Figura 6.10. As peças plásticas dos eletrodos foram construídas para que o encaixe nas seringas evitasse a movimentação dos condutores dentro da solução durante as medições.

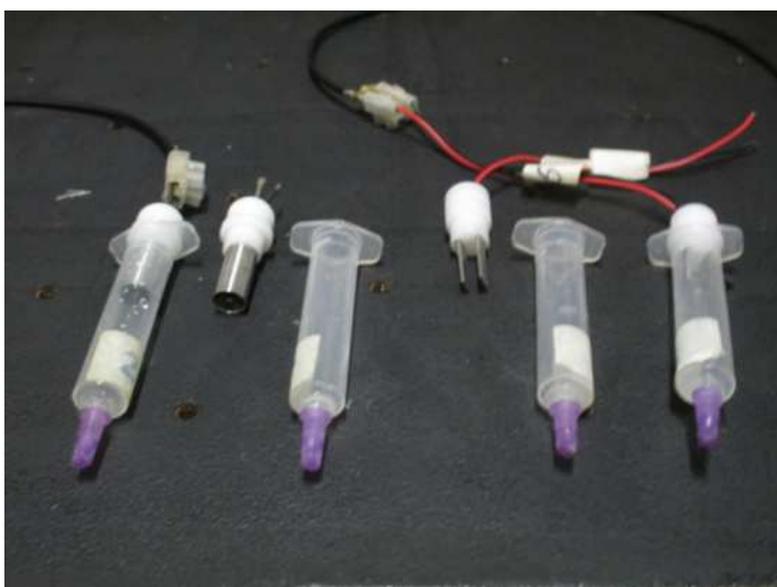


Figura 6.10 – Células de medição usadas nos experimentos de espectroscopia de impedância.

Para avaliar as possíveis variações na geometria dos eletrodos, como descrito no Capítulo 3, foram medidas as dimensões de todos os eletrodos construídos, como mostrado na tabelas 6.2 e 6.3 . O diâmetro da haste central dos eletrodos em cilindros concêntricos é bastante regular porque foi usada uma agulha veterinária, fabricada industrialmente. As cascas externas foram usinadas na oficina mecânica do IFSC, por isso a maior variação nos valores de altura dos cilindros.

Tabela 6.2 – Dimensões dos eletrodos com geometria de cilindros concêntricos, em milímetros.

Eletrodo	Diâmetro haste central	Diâmetro interno casca	Altura do cilindro
1	1,8	8,76	14,12
2	1,8	8,66	14,22
3	1,8	8,68	14,16
4	1,8	8,70	14,20
5	1,8	8,78	14,08
6	1,8	8,74	14,50
7	1,8	8,70	14,94
8	1,8	8,70	13,66

As ponteiros de placas paralelas foram feitas posteriormente, com maior dificuldade para a construção. Os desafios foram conseguir o correto alinhamento das placas e cortar a chapa de aço em placas pequenas, com largura de 5 mm. Os eletrodos construídos têm as dimensões de área de placas e distância entre eletrodos mostrados na Tabela 6.3 .

Tabela 6.3 – Dimensões dos eletrodos com geometria de placas paralelas, em milímetros

Eletrodo	Área da placa 1 (mm ²)	Área da placa 2 (mm ²)	Distancia entre placas
0	84,058	81,848	5,20
1	83,062	85,958	4,70
2	90,072	93,408	5,30
3	88,440	84,000	5,00
4	87,174	87,048	5,18
5	81,004	77,600	5,10
6	101,693	102,184	5,68
7	87,508	84,660	5,30
8	83,028	79,870	5,4
9	93,024	83,900	5,08
10	98,800	95,000	5,50

6.2.3 O aprendizado com os primeiros resultados

As primeiras medições de resposta ao degrau de tensão, feitas com o primeiro sistema construído, continham variações consideráveis nos valores. Apesar de se utilizar a

mesma geometria de eletrodo e das amostras de líquido serem extraídas de uma mesma fonte, houve problemas de dispersão dos dados durante as medições.

Os maiores problemas de dispersão dos dados medidos ocorreram nas medições com água destilada, como mostrado na Figura 6.11.

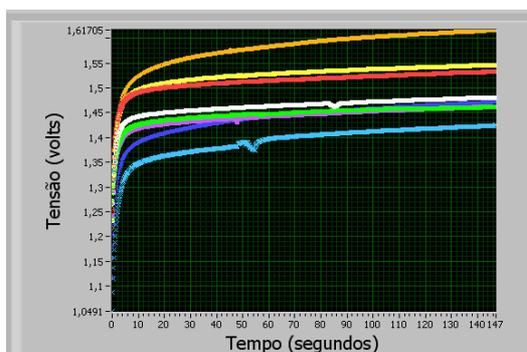


Figura 6.11 – Variações nos dados obtidos durante as primeiras medições com água destilada, apesar do uso da mesma geometria de eletrodos e da mesma fonte de amostras de água.

Medições com soluções de ácido acético também sofreram os mesmos problemas. Apesar de ter condutividade maior que a da água destilada, a concentração usada nas amostras era baixa, 2% em volume, como mostrado na Figura 6.12.

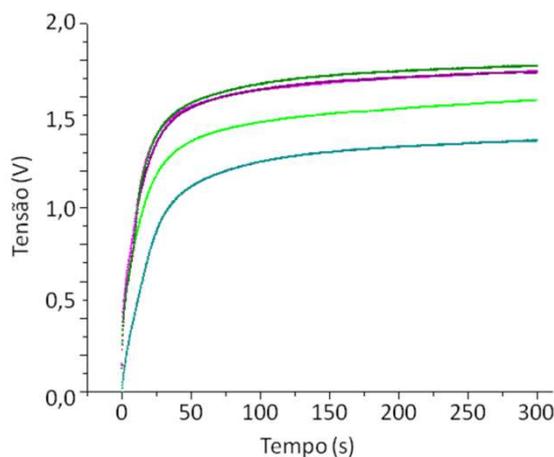


Figura 6.12 – Variações nos dados obtidos durante as primeiras medições com solução de ácido acético a 2% em volume, apesar do uso da mesma geometria de eletrodos e da mesma fonte de amostras de solução.

A água é um poderoso solvente, por isso é muito difícil evitar a contaminação de água destilada por substâncias iônicas. As medições com ácido acético e com água destilada foram realizadas com as mesmas células de medição. Ranhuras e sulcos presentes

no interior das seringas e na superfície das peças plásticas dos eletrodos provavelmente continham resíduos de soluções e contaminavam amostras de água destilada. Os problemas só foram minimizados quando se decidiu revisar o procedimento de medição e preparação dos experimentos.

O procedimento de limpeza dos eletrodos antes de cada medição pode ter influenciado os primeiros resultados. O primeiro método de medição foi baseado nos procedimentos usados na limpeza de instrumentos de microbiologia estabelecidos pelo Laboratório de Biofotônica. A limpeza era feita com gaze embebida em acetona, para remover resíduos apolares, em seguida gaze embebida em álcool, e por último com esguichos de água destilada em abundância.

O novo procedimento adotado seguiu o recomendado pelo NIST [6-5]: manter os eletrodos de medição imersos em água destilada quando não estiverem em uso; e executar limpeza dos eletrodos com ao menos cinco ciclos de enxágue em abundância, com água destilada ou com a solução que se pretende medir antes de qualquer medição. Além disso, foram feitas várias medições consecutivas apenas com água destilada para ajudar na progressiva descontaminação.

6.2.4 Dados experimentais de espectroscopia de impedância

Os experimentos de resposta em frequência e de resposta ao degrau de tensão compuseram uma análise que cobriu um espectro de frequências entre DC e 10 kHz. Para as medições de resposta ao degrau, a análise dos dados com o uso de regressão não-linear mostra que há três constantes de tempo regulando o comportamento da amostra. Esse é o mesmo número de constantes de tempo no modelo equivalente com três capacitores.

As medições de espectroscopia de impedância realizadas com melhor controle sobre contaminação, após a revisão dos procedimentos de medição, utilizaram amostras de água destilada e de solução de ácido acético a 2% em volume, ou 4,2% em massa.

A partir dos dados de geometria dos eletrodos de placas paralelas, é possível calcular a constante de célula de cada eletrodo. Como as áreas das placas em um mesmo eletrodo são diferentes, foi calculada a média aritmética da área das placas em um eletrodo. A Tabela 6.4 mostra os valores de constante de célula calculados.

Tabela 6.4 – Constantes de célula dos eletrodos de placas paralelas, em unidades de cm^{-1} .

Eletrodo	Constante de célula (cm^{-1})
0	0.627
1	0.556
2	0.578
3	0.580
4	0.595
5	0.643
6	0.557
7	0.616
8	0.663
9	0.574
10	0,568

As medições de resposta ao degrau indicaram também que o efeito capacitivo dos eletrodos imersos nas amostras líquidas é diferente do esperado. A capacitância dos eletrodos é função de sua geometria e do material existente entre os mesmos. Para um capacitor de placas paralelas, com área “A” e separação “d”, a capacitância é dada por:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6.1)$$

Para um capacitor de cilindros concêntricos, com comprimento “L”, raio do condutor interno “a” e raio interno da casca cilíndrica “b”, o valor de capacitância é:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (6.2)$$

**Figura 6.13** – Foto das geometrias de célula de medição usadas para medição de espectroscopia de impedância.

A expressão (6.1) é adequada quando a área das placas é significativamente maior que a distância que as separa. E (6.2) é válida quando o comprimento dos cilindros é muito maior que o raio interno da casca cilíndrica. As dimensões dos eletrodos construídos não

seguem essas razões de aspecto, como se observa na Figura 6.13 , portanto as expressões serão consideradas apenas como aproximações.

A permissividade elétrica relativa da água destilada, para baixas frequências, é igual a 80, e a do ácido acético puro é 6,2 [6-6]. Para o caso da solução de ácido acético em água, a permissividade da solução, ϵ_s , o cálculo foi realizado de forma semelhante ao do índice de refração em misturas binárias com a equação de Arago-Biot [6-7], :

$$\sqrt{\epsilon_s} = \frac{\sqrt{\epsilon_1} \cdot V_1 + \sqrt{\epsilon_2} \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (6.3)$$

A fórmula pode ser descrita como uma média ponderada das permissividades. O cálculo é em função do volume de soluto, V_1 , do solvente, V_2 , e das permissividades dos materiais. O valor calculado de permissividade da solução de ácido a 2% é igual a 77,70.

Os valores calculados com (6.1) para as capacitâncias dos eletrodos de placas paralelas têm valor médio de 11,9 pF, se a amostra for água destilada, e 11,6 pF, para solução de ácido acético a 2%. Para as capacitâncias dos eletrodos de cilindros concêntricos, os valores calculados com (6.2) são 40,1 pF e 38,9 pF, respectivamente.

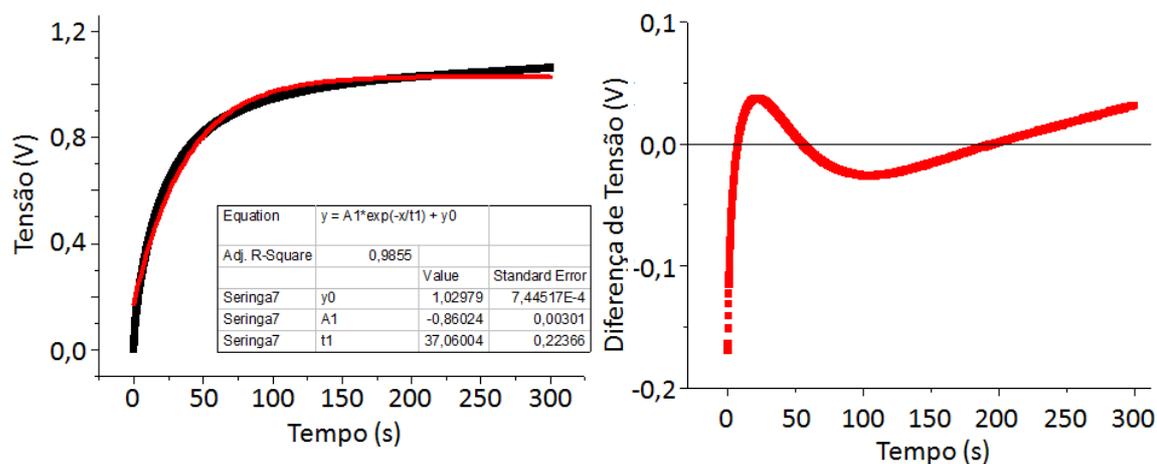


Figura 6.14 – Curva de resposta ao degrau de tensão com eletrodo de cilindros concêntricos para amostra de solução de ácido acético a 2% (esquerda), e diferença entre valores da função de regressão calculada e dados obtidos (direita).

A resposta esperada do circuito deveria ter apenas uma constante de tempo RC, que é o produto entre resistência do circuito e capacitância dos eletrodos, se os meios líquidos são considerados homogêneos. Mesmo com resistor limitador de corrente igual a 499 k Ω , a

constante de tempo RC seria de 20 μ s para água destilada e 19,41 μ s para a solução de ácido a 2%. A curva de resposta ao degrau de tensão do circuito saturaria rapidamente.

As medições realizadas mostraram que o mecanismo de acúmulo de cargas nas amostras é bem diferente. As curvas obtidas não correspondem exatamente ao formato de uma função exponencial com apenas uma constante de tempo. A primeira análise dos dados usou regressão não-linear para calcular o parâmetro equivalente à constante de tempo, considerando a amostra homogênea.

A diferença entre a função encontrada por regressão e os dados experimentais sugeriu que seria necessário acrescentar mais constantes de tempo na função de regressão, como ilustrado pela Figura 6.14. O uso de uma função com três exponenciais diminuiu em cerca de 16 vezes a amplitude da diferença entre os dados obtidos e os valores da função de regressão calculada, como mostrado na Figura 6.15.

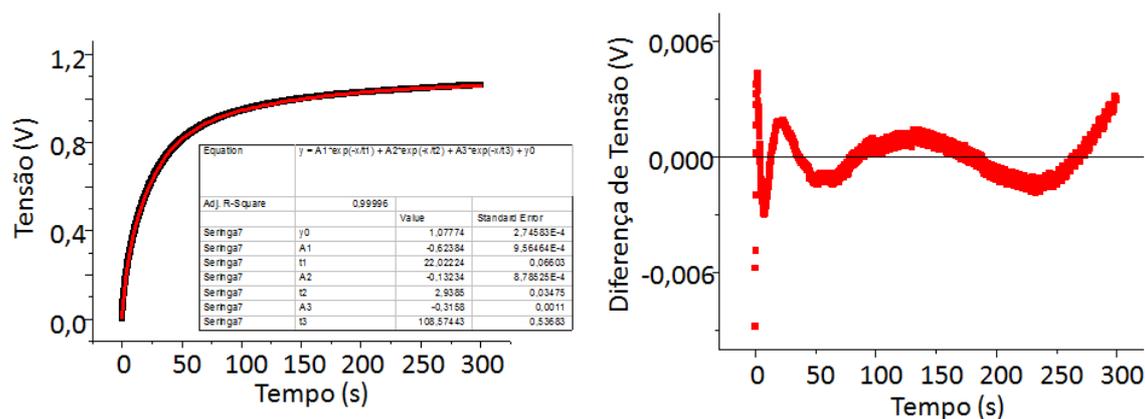


Figura 6.15 – Curva de resposta ao degrau de tensão com eletrodos de cilindros concêntricos para amostra de solução de ácido acético a 2% (esquerda), e diferença entre os valores da função de regressão calculada e os dados obtidos (direita).

No modelo de circuito proposto no Capítulo 4, as capacitâncias para as camadas duplas formadas em cada eletrodo e a capacitância da solução distante dos eletrodos conferem ao sistema três constantes de tempo. Com a boa aproximação obtida na regressão não-linear dos dados usando três funções exponenciais, verificou-se que o circuito equivalente proposto neste trabalho para as amostras de soluções aquosas poderia ser aplicado.

Após a adoção do novo procedimento de medição, foram obtidos dados com menor dispersão. Foram consolidados os dados obtidos em todas as células de medição de um mesmo experimento, formando uma nuvem de dados para o cálculo da função de

regressão. Assim, a variabilidade do comportamento das amostras devido a diferenças nas dimensões das células de medição e à presença de possíveis contaminantes é contemplada.

A Figura 6.16 mostra os dados da resposta a um degrau de tensão de 5V em uma célula de cilindros concêntricos preenchida com água destilada. A função de regressão usada foi:

$$Y(x) = A_0 + A_1 e^{-\left(\frac{x}{t_1}\right)} + A_2 e^{-\left(\frac{x}{t_2}\right)} + A_3 e^{-\left(\frac{x}{t_3}\right)} \quad (6.4)$$

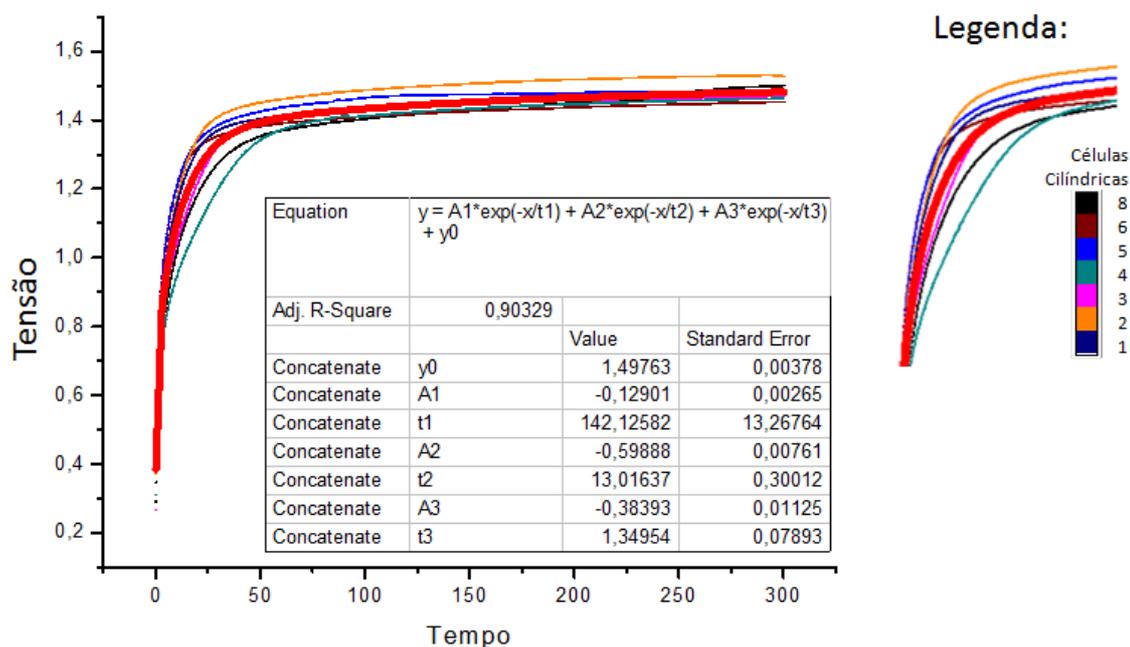


Figura 6.16 – Curvas de resposta ao degrau de tensão, com eletrodos de cilindros concêntricos, obtidas para amostra de água destilada. A curva obtida com os parâmetros da regressão linear é a curva mais espessa (em vermelho, a cores).

Como as parcelas de (6.4) são comutáveis, as constantes de tempo e os coeficientes correspondentes, A_1 , A_2 e A_3 , serão reordenados na ordem crescente das constantes de tempo calculadas. A Tabela 6.5 mostra os parâmetros da função de regressão da medição de uma célula de cilindros concêntricos preenchida com água destilada.

O parâmetro A_0 corresponde ao nível de tensão sobre a amostra após um longo tempo de tensão aplicada. Ela é relacionada à resistência da amostra após todos os íons migrarem para os eletrodos. Os parâmetros t_{menor} , t_{meio} e t_{maior} correspondem às constantes de tempo do circuito. Elas são proporcionais ao produto entre a capacitância de cada capacitor e resistências equivalentes do modelo proposto.

Tabela 6.5 – Constantes de calculadas para a resposta ao degrau de tensão com eletrodos de cilindros concêntricos, obtidas para amostras de água destilada.

Parâmetro	Valor	Erro Padrão
A_0	1,49763	0,00378
A_{menor}	-0,38393	0,01125
t_{menor}	1,34954	0,07893
A_{meio}	-0,59888	0,00761
t_{meio}	13,01637	0,30012
A_{maior}	-0,12901	0,00265
t_{maior}	145,12582	13,26764

Numa primeira análise, o valor das constantes de tempo calculadas pode ser associado às características de construção da célula de cilindros concêntricos. As duas maiores constantes de tempo podem ser atribuídas à existência de efeitos de interface do tipo camada dupla. O maior valor corresponderia à CD sobre o eletrodo externo, com área muito maior que a haste central. A menor constante de tempo corresponderia à solução longe dos eletrodos, com valor capacitância mais próximo ao da água.

O mesmo procedimento pode ser feito para amostras de solução de ácido acético, como ilustrado na Figura 6.17 . Como há uma maior quantidade de íons na solução, era esperado que a resistência da solução fosse menor que a da água destilada. Além disso, também era esperado que o valor das constantes de tempo associadas à CD em cada eletrodo tivessem valor superior aos encontrados para as amostras de água.

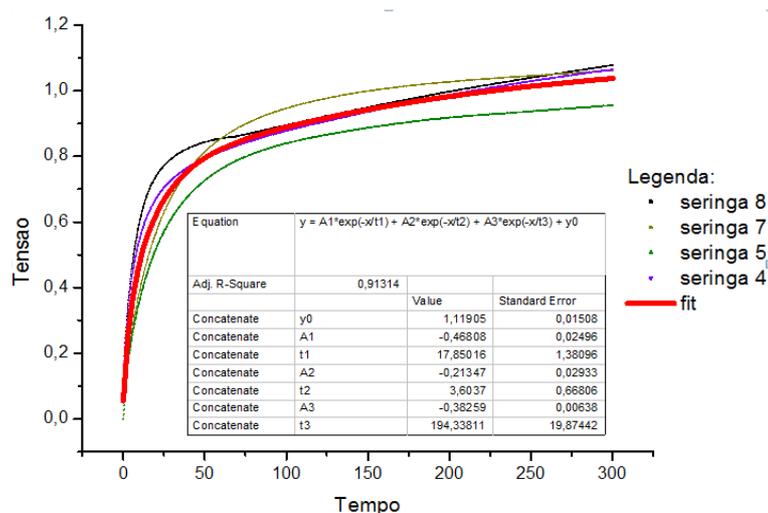


Figura 6.17 – Curvas de resposta ao degrau de tensão obtidas para amostras de solução de ácido acético a 2%, com eletrodos de cilindros concêntricos. A curva obtida com os parâmetros da regressão é a curva mais espessa (em vermelho, a cores).

Observando os dados da medição da solução na Tabela 6.6, o comportamento esperado para a amostra de solução de ácido acético a 2% aconteceu:

Tabela 6.6 – Constantes de calculadas para a resposta ao degrau de tensão com eletrodos de cilindros concêntricos, obtidas para amostras de água destilada.

Parâmetro	Valor	Erro Padrão
A_0	1,1905	0,01508
A_{menor}	-0,21347	0,02496
t_{menor}	3,6037	0,66806
A_{meio}	-0,46808	0,01508
t_{meio}	17,85016	1,38096
A_{maior}	-0,38259	0,00638
t_{maior}	194,33811	19,87442

Desse modo, o sistema é capaz de diferenciar as amostras de água destilada e de soluções de ácido acético ao comparar as maiores constantes de tempo. Os valores encontrados para as constantes foram iguais a 142,12 s para a água destilada, e 194,33 s para a solução de ácido. Os valores muito altos de constante de tempo medidos indicam a existência de efeitos de interface, como a camada dupla.

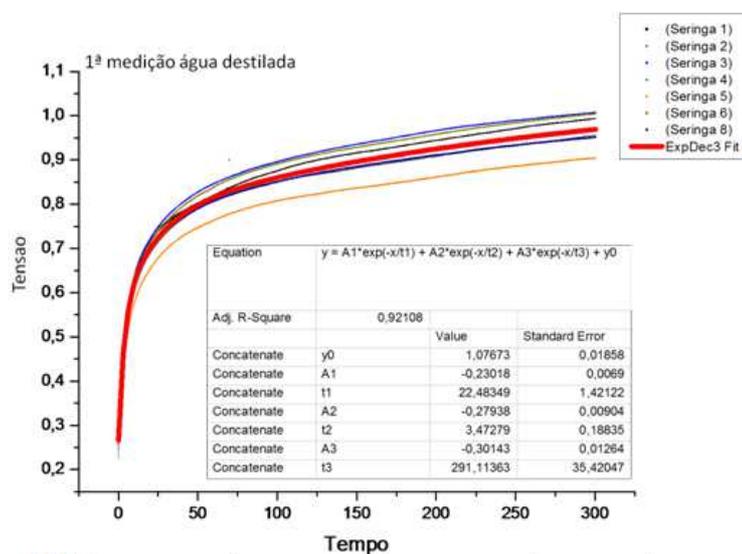


Figura 6.18 – Curvas de resposta ao degrau de tensão do primeiro experimento com eletrodos de placas paralelas para amostras de água destilada. A curva obtida com os parâmetros da regressão é a curva mais espessa (em vermelho, a cores).

A medição com células de medição com placas paralelas ainda tiveram problemas com contaminação. As figuras 6.18 a 6.20 mostram uma sequência de medições feitas no mesmo dia, apenas trocando a amostra de água destilada, obedecendo ao novo procedimento de medição.

A Figura 6.18 mostra a primeira medição da sequência. A linha vermelha espessa do gráfico indica a função de regressão calculada, com o mesmo processo usado para as amostras medidas com eletrodos de cilindros concêntricos.

Na Tabela inserida na Figura 6.19, é possível ver que o valor da constante y_0 aumenta em relação à primeira medição. Ele indica que a resistência da amostra aumentou, pois há uma maior queda de tensão sobre a amostra. Além disso, duas das constantes de tempo tiveram diminuição de seu valor, sugerindo uma menor quantidade de íons envolvidos na formação da CD.

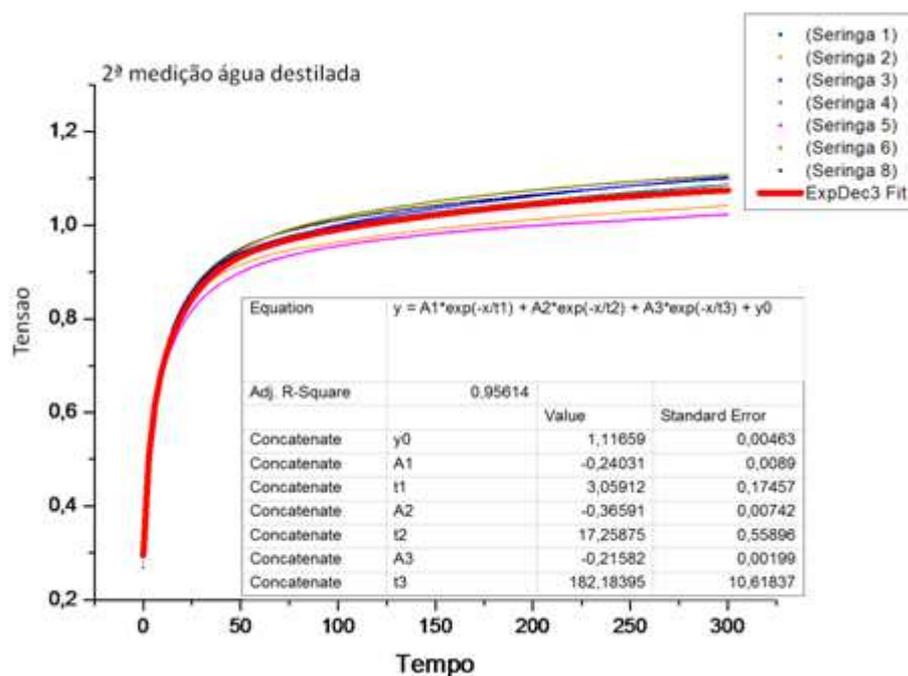


Figura 6.19 – Curvas de resposta ao degrau de tensão do segundo experimento com eletrodos de placas paralelas para amostras de água destilada. A curva obtida com os parâmetros da regressão é a curva mais espessa (em vermelho, a cores).

A terceira medição mostrou mais uma mudança de valores, ilustrado na Figura 6.20.

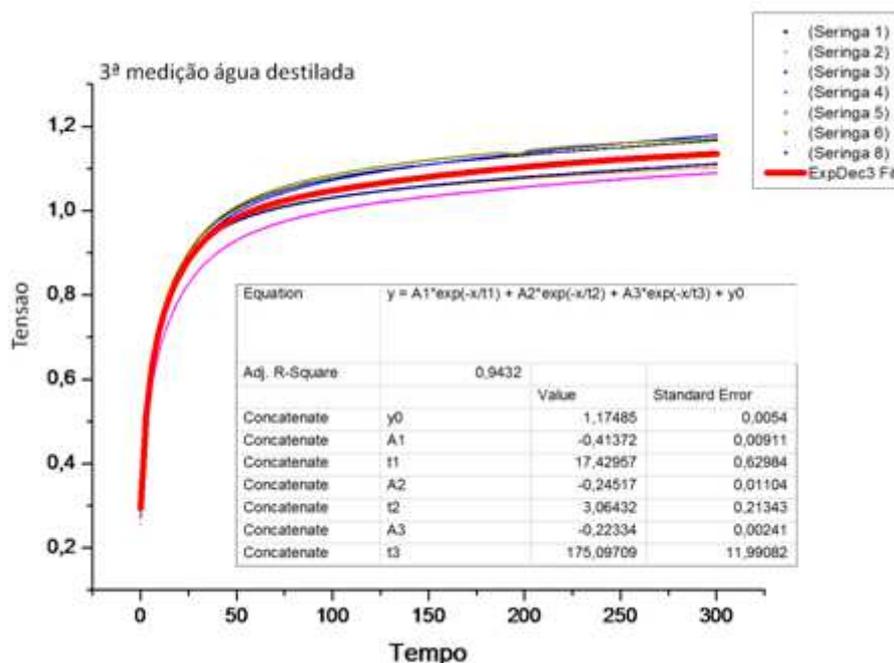


Figura 6.20 – Curvas de resposta ao degrau de tensão do terceiro experimento com eletrodos de placas paralelas para amostras de água destilada. A curva obtida com os parâmetros da regressão é a curva mais espessa (em vermelho, a cores).

A Tabela 6.7 mostra os valores obtidos para a última medição da sequência. As constantes de tempo t_{menor} e t_{meio} não tiveram significativa alteração de valores desde a segunda medição. A diminuição de t_{maior} mostra que a troca de amostra de água destilada na medição anterior extraiu mais íons da célula de medição.

Tabela 6.7 – Constantes de calculadas para a resposta ao degrau de tensão no terceiro experimento com eletrodos de placas paralelas, obtidas para amostras de água destilada.

Parâmetro	Valor	Erro Padrão
A_0	1,17485	0,0054
A_{menor}	-0,24517	0,01104
t_{menor}	3,06432	0,21343
A_{meio}	-0,41372	0,00911
t_{meio}	17,42957	0,62984
A_{maior}	-0,22334	0,00241
t_{maior}	175,09709	11,99082

As constantes de tempo t_{menor} e t_{meio} encontradas nas medições com eletrodos de cilindros concêntricos são muito parecidos com os valores das medições com eletrodos de placas paralelas. Com os dados das tabelas 6.2 e 6.3, a área lateral da haste central tem

valor comparável ao das placas, em torno de $75,5 \text{ mm}^2$. Por isso os valores de t_{meio} nos dois experimentos podem estar relacionados.

O valor de t_{menor} nos dois experimentos também pode corresponder à capacitância esperada para a água, no caso da maioria dos íons dissolvidos migrarem para a superfície dos eletrodos.

A diferença de valor para t_{maior} nos experimentos não corresponde à grande diferença entre a área das placas paralelas e a da casca interna do eletrodo maior na célula de cilindros concêntricos. O claro sinal que houve contaminação da amostra de água para o experimento com placas paralelas não permite tirar conclusões mais contundentes.

Infelizmente, não foi possível, até o momento da conclusão da dissertação, obter os valores para os componentes do circuito equivalente a partir dos parâmetros de regressão, para que mais comparações e conclusões pudessem ser obtidas.

A solução analítica da resposta ao degrau do circuito equivalente requer a criação de um sistema com seis equações, uma para cada elemento do circuito equivalente. Também foi tentada a aplicação de programas de computador como MATLAB e Mathematica para resolver um sistema de equações formado ao igualar os coeficientes da transformada de Laplace do circuito equivalente aos respectivos coeficientes da transformada da função de regressão. Apenas expressões implícitas foram obtidas.

O segundo estágio de medições, feito em Recife, foram os experimentos de resposta em frequência. Os dados obtidos foram expressos pelo programa de controle do sistema de medição como ganho de tensão em decibéis (dB). O ganho é calculado em relação à amplitude de tensão aplicada ao circuito de medição. A resposta em fase indica se a amostra tem comportamento predominantemente resistivo, caso seja próximo de zero, ou capacitivo, se a fase for próxima a 90 graus.

Os primeiros dados obtidos na resposta em frequência de amostras de água destilada foram feitas com um resistor de $1 \text{ M}\Omega$, 1% de precisão, como resistor limitador de corrente. A célula de medição de placas paralelas número 4 foi usada durante duas semanas para medir exclusivamente amostras de água destilada, para que a sequência de utilizações auxiliasse na diluição de possíveis contaminantes.

A Figura 6.21 mostra os dados de resposta em frequência de uma célula de medição com eletrodos de placas paralelas. Nos diagramas de Bode, o ganho de tensão em decibéis (dB) foi medido em relação à tensão aplicada com amplitude de 1 V.

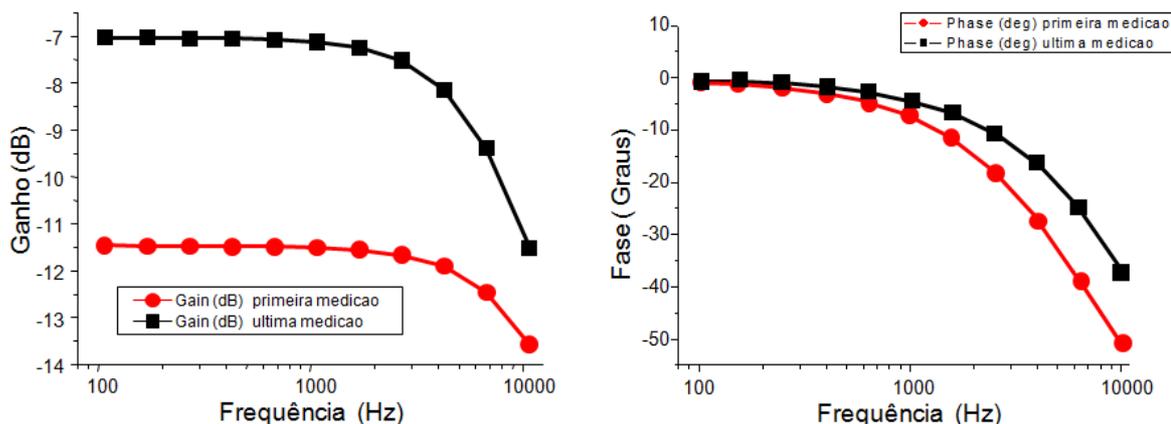


Figura 6.21 – Medição de ganho de tensão da amostra de água destilada em função de frequência para um eletrodo de placas paralelas.

Partindo da equação (4.5), a expressão para a tensão medida sobre a amostra, V_s , em função da tensão aplicada sobre o circuito, V_i , e do ganho de tensão sobre a amostra, $G(\text{dB})$, é igual a:

$$V_s = V_i \cdot 10^{\frac{G(\text{dB})}{20}} \quad (6.5)$$

A partir do esquema elétrico do circuito de medição mostrado na Figura 6.5, foi calculada a expressão do valor da resistência equivalente da amostra, R_a , em função das informações de tensão medida sobre a amostra, V_s , e do resistor limitador de corrente usado no circuito divisor de tensão, R_m .

$$R_a = \frac{V_s}{1 - V_s} \cdot R_m \quad (6.6)$$

Do diagrama de Bode para a fase, a amostra tem um comportamento predominantemente resistivo para a frequência de 100 Hz. Com o valor de ganho de tensão da amostra para essa frequência, igual a -7,139 dB, foi calculado o valor de resistência equivalente da amostra. O valor correspondente para essa medição foi de 784415 Ω , a maior resistência elétrica medida entre todas as amostras de água destilada obtidas.

Ao usar valores de constante de célula do eletrodo de placas paralelas número 4, o da resistência medida e do resistor limitador na equação (4.4), a condutância específica para a amostra de água destilada foi de 0,76 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esse valor é muito próximo ao encontrado na referência [3-19], para água destilada em equilíbrio com ar.

Para medir a resistência equivalente da solução de ácido acético a 2% em volume, o resistor limitador de corrente foi mudado para 499 k Ω , com precisão de 1%. A tensão aplicada foi de 1 volt. Também foi usada a célula de medição de placas paralelas número 4, após a conclusão das medições com água destilada.

Os dados de duas medições consecutivas, com a troca da solução e enxágue da célula com um pouco de solução entre as medições, são mostrados na Figura 6.22:

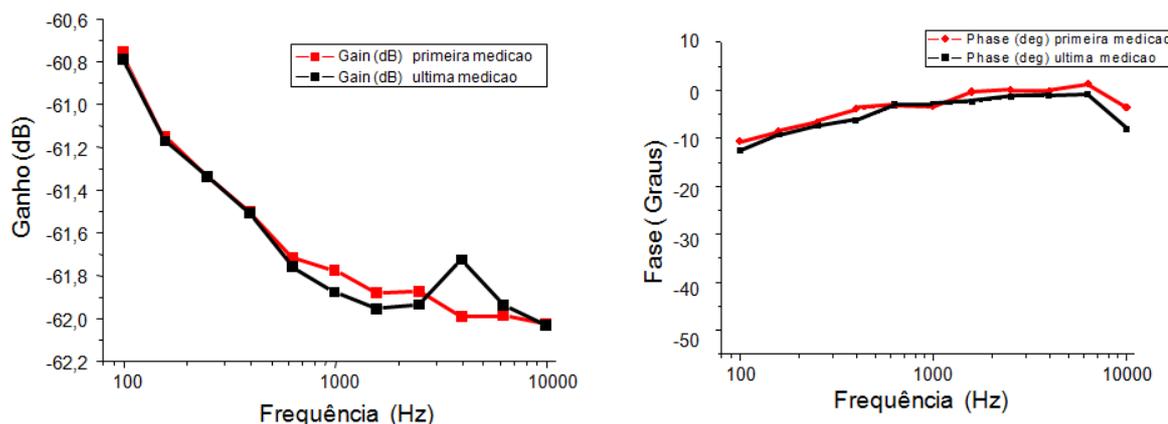


Figura 6.22 – Medição de ganho de tensão de amostras de solução de ácido acético, a 2% em volume, para um eletrodo de placas paralelas.

A condutividade da solução é muito maior que a da água destilada, por isso o ganho em tensão na amostra é tão pequeno. Para a frequência de 1 kHz, a diferença de fase entre a tensão de entrada e a tensão sobre a amostra é menor que 10 graus. O valor de ganho em 1 kHz para a primeira medição é de -61,775 dB e de -61,879 dB para a segunda. O cálculo da resistência da solução usando (6.5) e (6.6) resulta em 407,1 Ω e 402,3 Ω para as respectivas medições.

Novamente, usando os valores de constante de célula do eletrodo número 4, da resistência medida e do resistor limitador na equação (4.4), a condutância específica para a primeira amostra de solução de ácido acético foi de 1,461 mS/cm, e a segunda, 1,478 mS/cm.

Os valores encontrados são diferentes dos publicados na referência [6-6]. Para uma solução de ácido a concentração de 5% em massa, a condutividade medida deveria ser de 1,2 mS/cm, enquanto para solução a 10% em massa, o valor seria 1,5 mS/cm.

O erro relativo entre o valor medido e o valor de referência, para a solução a 5% em massa [6-6], é de 21% para a primeira amostra, e de 23% para a segunda. Esses valores mostram que os cuidados necessários para a elaboração das amostras ainda precisam ser

melhorados. A concentração baixa de ácido acético usada dificultou o controle de erro na preparação e da contaminação com outras amostras.

Portanto, a solução utilizada provavelmente tem algum erro na concentração. Ou houve contaminação por alguma outra fonte que pudesse liberar íons, como a corrosão dos fios que fazem o contato elétrico com os eletrodos de aço inox, por exemplo.

Para investigar a influência da contaminação de amostras de água destilada por restos de soluções medidas em processos anteriores, foi testado o novo processo de limpeza. Logo após o término da medição com solução de ácido acético, foram feitos cinco enxágues com água destilada. Em seguida, foi feita uma sequência de sete medições, com água destilada com a troca da água a cada nova medição. O ganho de tensão sobre a amostra aumentou até estabilizar nas últimas 4 medições, como mostra a Figura 6.23.

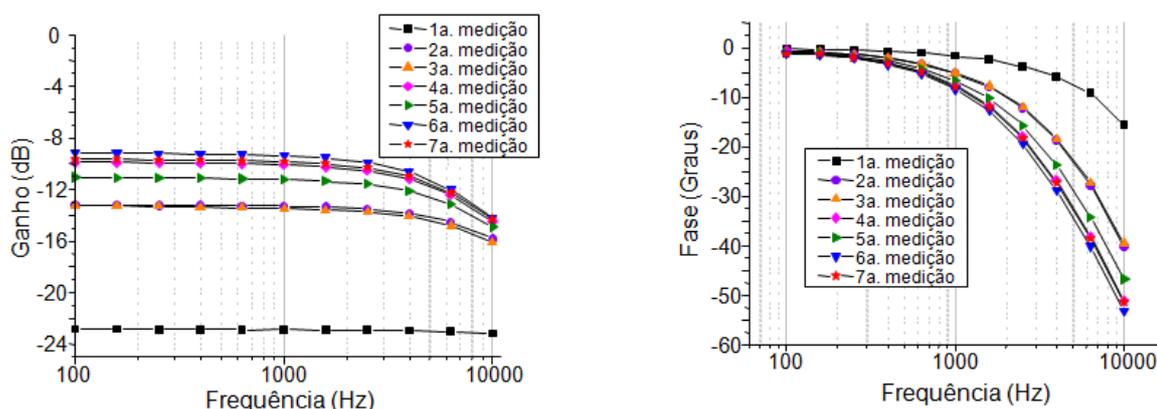


Figura 6.23 – Sequência de medições de ganho de tensão em amostras água destilada, após o uso de solução de ácido acético, a 2% em volume. O eletrodo é de placas paralelas.

O maior valor de condutividade ocorreu na primeira medição, igual a $15,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ para a frequência de 100 Hz, apesar dos repetidos enxágues. A condutividade da quarta, sexta e sétima medições estabeleceu-se na faixa entre $2,228 \mu\text{S}/\text{cm}$ e $2,428 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Com o valor de condutividade específica de uma solução e com a medição de resistência elétrica do mesmo líquido, é possível calcular a constante de célula equivalente para um eletrodo de cilindros concêntricos.

Para o cálculo de constante de célula no eletrodo cilíndrico número 1, foram usados os valores de condutividade calculados com o eletrodo de placas paralelas na frequência de 1 kHz, e os valores medidos ganho de tensão sobre a amostra de solução de ácido acético da mesma fonte, mostrados na Figura 6.24.

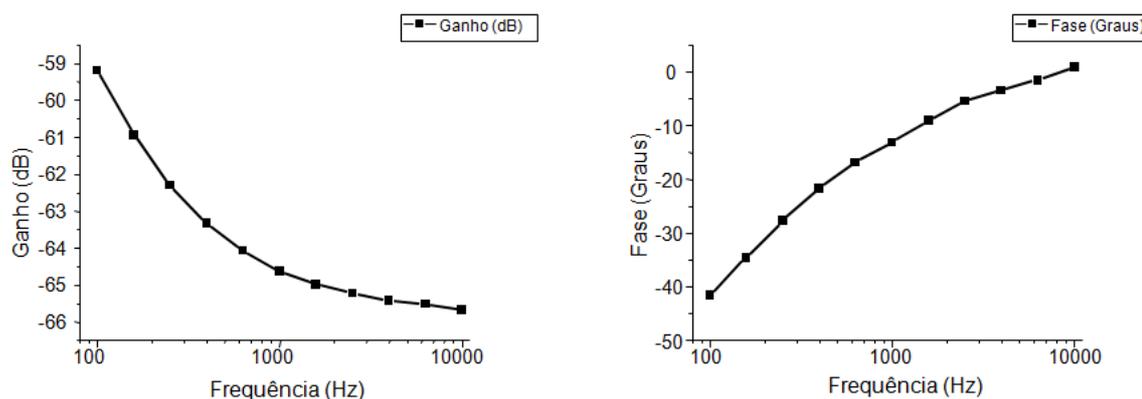


Figura 6.24 – Medição de ganho de tensão de amostras de solução de ácido acético, a 2% em volume, para um eletrodo de cilindros concêntricos.

Deve-se notar que a fase da tensão sobre a amostra é maior que 10 graus para a frequência de 1 kHz, portanto pode haver a interferência de algum efeito de impedância do circuito no valor de resistência medido. Nessa frequência, o ganho medido foi de -64,636 dB. Combinando as equações (6.5), (6.6) e (4.4), os valores calculados para a constante de célula do eletrodo foram $0,427 \text{ cm}^{-1}$ e $0,432 \text{ cm}^{-1}$, caso a condutividade da solução seja de $1,461 \text{ mS/cm}$ e $1,478 \text{ mS/cm}$, respectivamente.

Em resumo, o processo de análise feito na segunda etapa de medições mostrou que o sistema foi capaz de diferenciar amostras com concentrações iônicas distintas. A sensibilidade do equipamento foi capaz de identificar a contaminação de traços de ácido acético, o que dá confiança para utilizar o sistema para estudar novos tipos de amostras.

A diferença encontrada entre os valores medidos e os da referência [6-6] pode ser resultado da temperatura em que foram feitas as medições. O sistema construído não dispunha de um controle de temperatura. A temperatura altera a solubilidade da água [6-6].

Além disso, será necessário verificar com bastante critério o procedimento de medição e de preparação de amostras em futuros experimentos. A presença de contaminação iônica nas amostras pode perturbar consideravelmente os resultados obtidos.

6.4 Referências do Capítulo

- [6-1] NATIONAL INSTRUMENTS. *NI 6040E Family Specifications*. Disponível em: <http://digital.ni.com/manuals.nsf/websearch/939508BA6D420074862570A80065DFC6>. Acesso em 14 de novembro de 2011.

- [6-2] _____. NI myDAQ User Guide and Specifications . Disponível em <http://www.ni.com/pdf/manuals/373060e.pdf>. Acesso em 10 de dezembro de 2012.
- [6-3] 316 - AK Steel. Disponível em: http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/316_316L_Data_Sheet.pdf. Acesso em 8 de novembro de 2011.
- [6-4] DUPONT. *Delrin® SC655 NC010*. Disponível em: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=95947&U=0&FMT=PDF&E=148680>. Acesso em 30 de março de 2012
- [6-5] SHREINER, R. H., PRATT, K. W. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity. Em: *NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.* National Institute of Standards and Technology, Washington, maio de 2004.
- [6-6] LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87ª edição. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 2007, página 5-71.

7 Resultados experimentais – Refratometria

7.1 Introdução

Este Capítulo apresenta resultados experimentais obtidos com um refratômetro, com o intuito de se adquirir experiência no uso do equipamento em medição de propriedades ópticas de líquidos. Teve também como objetivo a compreensão do funcionamento do dispositivo, a fim de se projetar e construir um refratômetro próprio. Ele foi construído junto ao Departamento de Física da UFPE.

Os dados de índice de refração de amostras de água destilada e de soluções de ácido acético foram obtidos com um protótipo do refratômetro descrito em [4-15], pelo professor Sergio Carlos Zílio no IFSC-São Carlos.

Apesar do esforço para a construção do equipamento em Recife, ocorreram dificuldades na construção que levaram ao atraso na fabricação da estrutura metálica do equipamento. Ficou para a continuidade dos trabalhos o seu término.

Restaram duas etapas para a conclusão do equipamento: A implantação da sua parte eletrônica, dedicada à mensuração dos dados com a detecção da luz via um CCD linear; e os programas de controle do equipamento, que serão desenvolvidos com os ajustes do funcionamento do circuito

Os estudos sobre os efeitos de interface entre soluções e metais indicaram que o efeito de zona de exclusão poderia ser medido com maior facilidade utilizando um método óptico. A extensão da ZE a partir da interface é da ordem de dezenas de micrometros, portanto está na escala de tamanho ideal para medições ópticas com luz visível, com dimensão maior que o comprimento de onda da luz a ser utilizada nos experimentos.

7.2 Dados experimentais

O protótipo de refratômetro utilizado funcionou como descrito na referência [4-15]. O circuito da CCD linear rastreia o ponto onde a intensidade luminosa é mínima. O sistema, a priori, só é capaz de determinar quais pixels da CCD são iluminados ou não.

Para converter essa informação para índice de refração medido, é necessário fazer uma calibração diferencial. São necessárias duas amostras distintas, com índices de refração previamente medidos com um refratômetro tipo Abbe.

Os materiais de referência escolhidos foram a água destilada e o composto dimetil sulfóxido (DMSO). Os índices de refração medidos são iguais a 1,3344 e 1,4790, respectivamente, para o comprimento de onda de 532 nm,

Com os dois índices de refração, se calcula a excursão do ponto de mínimo em relação aos pixels da CCD linear. A variação do pixel de mínimo em função dos índices de refração dos materiais de referência é calculada como uma função linear. O programa de controle do protótipo no computador recebe os dados de índice de refração dos materiais de referência e calcula a função da excursão do ponto de mínimo usando regra de três.

As amostras usadas para o teste do equipamento eram soluções de ácido acético com concentrações nominais iguais a 0,97%, 1,94% e 4,85%. A Tabela 7.1 mostra os resultados obtidos e os calculados com as fórmulas teóricas de índice de refração de misturas binárias:

Tabela 7.1 – Resultados dos índices de refração medidos e os valores teóricos calculados

Concentração Nominal (%)	Índice medido	Arago-Biot	Gladstone-Dale	Lorentz-Lorenz	Weiner	Heller	Newton	Eyring-John
0	1,3344	1,3344	1,3344	1,3344	1,3344	1,3344	1,3344	1,3344
0,97	1,335	1,33483	1,33483	1,33482	1,33485	1,33483	1,33484	1,33483
1,94	1,3357	1,33526	1,33526	1,33525	1,3353	1,33526	1,33528	1,33525
4,85	1,338	1,33655	1,33655	1,33652	1,33664	1,33654	1,33659	1,33654

Das informações da Tabela, se concluiu que as concentrações das soluções não foram determinadas corretamente. O desvio entre os valores teóricos e os medidos indica que a concentração de ácido sempre foi maior que o valor nominal indicado nas amostras.

7.2.1 Determinação de índice de refração em misturas binárias

Foi feita uma pesquisa básica sobre como é feita a determinação de índice de refração em misturas com apenas duas substâncias, chamadas misturas binárias. Foram encontradas na literatura [7-1] sete equações que fazem esse cálculo:

Equação de Arago-Biot:

$$n = n_1\phi_1 + n_2\phi_2 \quad (7.6)$$

Equação de Gladstone-Dale:

$$n - 1 = (n_1 - 1)\phi_1 + (n_2 - 1)\phi_2 \quad (7.7)$$

Equação de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \phi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \phi_2 \quad (7.8)$$

Equação de Weiner:

$$\frac{n^2 - n_1^2}{n^2 + 2n_2^2} = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \phi_2 \quad (7.9)$$

Equação de Heller:

$$\frac{n - n_1}{n_1} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 - 1}{\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 + 2} \phi_2 \quad (7.10)$$

Equação de Newton:

$$n^2 - 1 = (n_1^2 - 1)\phi_1 + (n_2^2 - 1)\phi_2 \quad (7.11)$$

Equação de Eyring-John:

$$n = n_1\phi_1^2 + n_2\phi_2^2 + 2\sqrt{n_1 \cdot n_2} \cdot \phi_1\phi_2 \quad (7.12)$$

Em todas as expressões, os índices de refração dos meios são indicados por n_1 e n_2 , e as frações percentuais em volume são indicadas por ϕ_1 e ϕ_2 . As expressões serão usadas

no programa de controle no computador, para comparação dos valores máximos e mínimos teóricos com os valores medidos pelo sistema.

7.3 Desenvolvimento do equipamento

A construção do dispositivo é feita com três componentes: a estrutura mecânica em alumínio, que serve de suporte para a lente e para os outros componentes; os circuitos de controle de potencia do laser e de medição de intensidade de luz com uma CCD linear; e os programas de controle do computador e do circuito de medição, desenvolvidos nos ambientes C18 e LabVIEW.

A construção do refratômetro envolveu algumas escolhas. Uma delas foi o uso de uma lente semicilíndrica. O objetivo foi simplificar o experimento, pois a incidência de luz seria sempre perpendicular na interface do meio externo com o vidro. Não seria necessário o ajuste do equipamento para corrigir possíveis desvios devido à refração.

O comprimento de onda do laser utilizado teve como parâmetro de escolha o baixo custo e a facilidade de acesso. Equipamentos tipo *laser pointers* são bastante comuns. O comprimento de onda dos lasers adquiridos é de 532 nm.

A última das escolhas foi o uso da CCD linear como transdutor de intensidade de luz. A referência [4-15] utiliza uma *webcam*, e necessita de um pacote de programação extra do sistema LabVIEW, chamado NI-IMAQ. A CCD linear ILX-554B tem apenas uma coluna de células fotoelétricas, e o seu circuito de controle, feito com um microcontrolador permite o desenvolvimento do programa de controle com LabVIEW sem o pacote extra.

A CCD linear utilizada é a ILX-554B, com 2048 pixels em linha. Cada pixel tem área de $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$. O tempo de integração é dado pelo circuito de controle.

A estrutura metálica do dispositivo ficou pronta apenas ao final do período de redação da dissertação. Ela é mostrada na Figura 7.1.

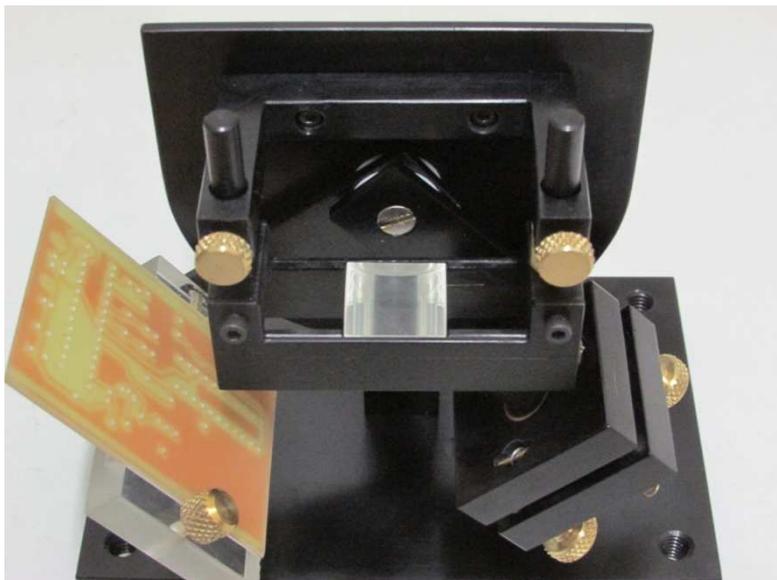


Figura 7.1 – Estrutura metálica do refratômetro construído em Recife.

Durante o tempo de construção do suporte, os circuitos eletrônicos também foram projetados, baseados na referência [7-2]. A placa de circuito impresso à esquerda da Figura 7.1 foi construída para o circuito ilustrado nas figuras 7.2 e 7.3.

O maior bloco horizontal do diagrama é a CCD linear. Os dados de medição fornecidos pela CCD são valores de tensão proporcionais à quantidade de fótons absorvidos em cada fotocélula.

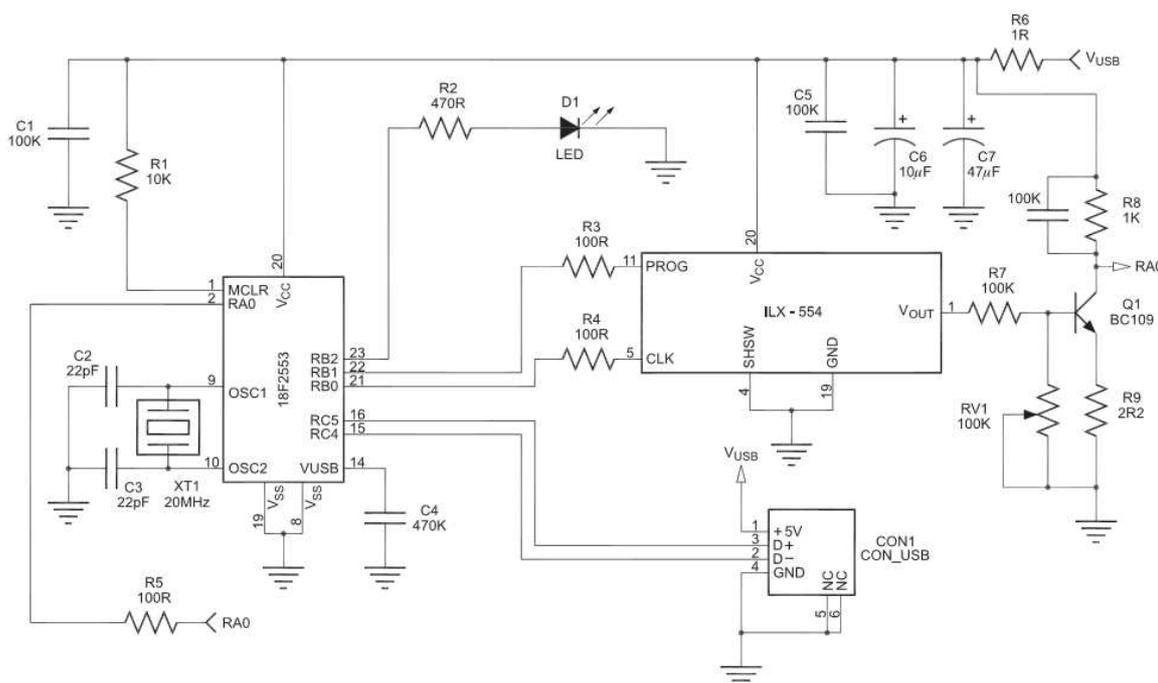


Figura 7.2 – Diagrama do circuito de medição de intensidade de luz. Fonte: [7-2]

Os valores de tensão de cada célula da CCD são amplificados com um circuito amplificador simples, com ganho ajustável, para facilitar a conversão analógico-digital a ser feita. O ganho proporcionado pelo amplificador também pode ser ajustado com referência a um processo de calibração, caso sejam necessárias medições com valores absolutos de intensidade luminosa.

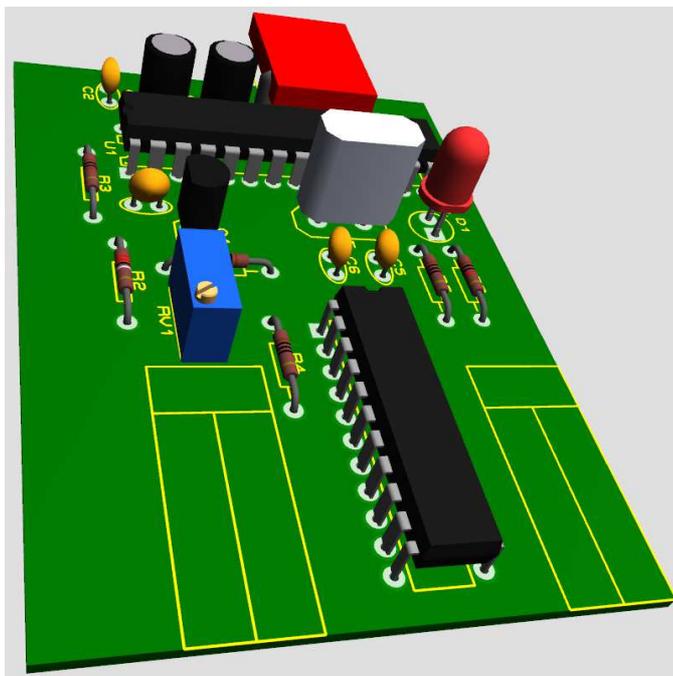


Figura 7.3 – Representação em 3D do circuito de medição de intensidade de luz.

O bloco à esquerda do diagrama é um microcontrolador programável, modelo PIC18F2550, responsável por controlar todas as tarefas do circuito de medição, como: o funcionamento da CCD linear, a conversão analógico-digital dos valores de tensão obtidos, e a comunicação com o computador via conexão USB. É programado com a plataforma C18, da Microchip. Uma representação em 3D do circuito construído é mostrada na Figura 7.3.

Restou concluir os programas de controle do dispositivo, pois é necessário verificar o comportamento do circuito de medição para ajustar adequadamente o funcionamento do programa.

Como citado no Capítulo 6, o sistema LabVIEW também é capaz de interagir com equipamentos que não foram construídos pela National Instruments. Então, o processo de construção do refratômetro mostrou a segunda opção no desenvolvimento de sistemas de aquisição.

O projeto de todos os detalhes do dispositivo de medição, ao invés da utilização e adaptação de soluções prontas, se tornou uma excelente oportunidade para aplicar e

ampliar os conhecimentos em engenharia adquiridos até o momento. Por isso, a gama de opções para a criação de futuros sistemas de medição aumentou vastamente.

7.4 Referências do Capítulo

- [7-1] SHARMA, S., PATEL, P. B., PATEL, R. S., VORA, J. J.. Density and Comparative Refractive Index Study on Mixing Properties of Binary Liquid Mixtures of Eucalyptol with Hydrocarbons at 303.15, 308.15 and 313.15K. *E-Journal of Chemistry*. Vol. 4, n° 3, julho de 2007, pp. 343-349.
- [7-2] ASSIRATI, L., TERRA, I. A. A., e NUNES, L. A. O. Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica. *Química Nova*, Vol. 35, N°. 1, 2011, pp. 213-217,

8 Considerações finais

8.1 Conclusões

Este trabalho conseguiu reunir os elementos necessários para a constituição de uma estrutura de trabalho para a análise de amostras de soluções aquosas.

O embasamento teórico acumulado durante o desenvolvimento deste trabalho evidenciou vários aspectos a respeito da interação entre materiais e soluções aquosas não eram esperados no início do trabalho.

O efeito da camada dupla eletroquímica é intenso, a ponto de uma pequena concentração de ácido acético, que não se ioniza completamente em água, é capaz de alterar perceptivelmente o comportamento elétrico de uma amostra aquosa.

O efeito da zona de exclusão não foi estudado experimentalmente, mas mostrou a possibilidade de interferir nos resultados em medições de amostras. A organização diferenciada da água nas vizinhanças de um material hidrófilo ou um eletrodo pode afastar o soluto da interface. Isso pode inviabilizar o uso de plasmons como técnica de medição.

Os experimentos de espectroscopia de impedância foram concluídos e os equipamentos de medição estão prontos para novos estudos. As medições feitas permitem afirmar que os fenômenos encontrados são função da concentração de íons nas amostras.

O sistema de medição de refratometria está em estágio avançado de conclusão, e estará pronto para fornecer dados experimentais em pouco tempo. O equipamento será usado no estudo do comportamento de soluções nas vizinhanças de eletrodos e de materiais hidrófilos para investigar o fenômeno da zona de exclusão.

A rotina de simulação para calcular o coeficiente de propagação de ondas em estruturas multicamadas encontrou valores para alguns tipos de estruturas corretamente. Os valores de coeficiente de propagação de plásmons calculados para estruturas com dois materiais coincidem com os valores teóricos. Ela inicia a primeira etapa da estrutura de análise focada no uso de plásmons de superfície.

8.2 Perspectivas para futuros trabalhos

Esta dissertação abre boas possibilidades para o desenvolvimento de trabalhos futuros a partir do que foi desenvolvido até o momento. Os efeitos de interface estudados neste trabalho não têm seus mecanismos de funcionamento completamente elucidados.

O fenômeno da zona de exclusão é um efeito de interface extremamente interessante, com possibilidade de abrir uma vasta área de aplicações. O equipamento de refratometria construído pode ser adaptado para novos experimentos, apropriados para explorar esse assunto.

A camada dupla eletroquímica é precursora de outros fenômenos eletroquímicos: as reações faradaicas. Essas reações não-espontâneas só ocorrem com a presença de uma fonte de elétrons, como o processo de redução da bauxita em alumínio metálico, por exemplo. Há a possibilidade de se utilizar a resposta elétrica durante esse tipo de reação como forma de caracterização de materiais, caso haja a possibilidade de o ensaio destruir a amostra.

O refratômetro construído também pode ser adaptado para experimentos com plásmons de superfície. A região de interação dos campos eletromagnéticos da onda de superfície se estende a algumas centenas de nanômetros da interface. Então, uma técnica de medição baseada nessa tecnologia é bastante apropriada para estudar efeitos na região em escala nanométrica, como seria esperado nos fenômenos estudados até o momento.

A integração das três técnicas apresentadas neste trabalho também é uma excelente perspectiva. Caso a resposta elétrica de duas amostras distintas seja muito parecida, talvez elas não tenham as mesmas características ópticas ou não provoquem os mesmos efeitos de interface. Desse modo, a técnica de caracterização de amostras seria muito mais robusta e confiável.

Uma última sugestão seria aplicar o sistema no estudo e caracterização de amostras biológicas. Esse tipo de amostra apresenta uma grande variedade de substâncias dissolvidas, além de outros efeitos devido à presença de moléculas orgânicas e células vivas.

8.3 Trabalhos publicados relacionados ao tema do trabalho

Durante o desenvolvimento do trabalho, também foram feitas medições exploratórias de estruturas nanométricas. O intuito foi estudar a possibilidade de excitar ondas de plásmons de superfície em estruturas como fendas lineares e fendas circulares concêntricas utilizando um microscópio confocal.

Esse tipo de microscópio é muito utilizado para observação de amostras biológicas. A possibilidade de utilização de tal equipamento para excitação de plásmons de superfície e medição de seus efeitos pode ser extremamente útil para o desenvolvimento de novos tipos de sensores biomédicos baseados na tecnologia.

Os resultados experimentais obtidos na observação de dois tipos de estruturas nanométricas diferentes foram apresentados nos trabalhos referenciados .

- [8-1] CARVALHO, M., et al. A confocal microscopy study on the transmission of light through a single sub-wavelength slit. Em: LATIN AMERICA OPTICS AND PHOTONICS CONFERENCE, (novembro, 2012). *Proceedings*. São Sebastião, Brasil, 2012. Paper LT4B.4.
- [8-2] CARVALHO, M., et al. Using confocal microscopy to characterize nanoplasmonic structures responsible for light transmission. Em: QUANTUM DOTS AND NANOSTRUCTURES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND MODELING X, (março, 2013); *Proceedings SPIE 8634*. San Francisco, EUA, 2013. Paper 86340G.

Apêndice A – Dedução de condições de existência de plásmos de superfície

As leis de Faraday e de Ampère-Maxwell mostram como variações de campo provocadas por uma onda eletromagnética incidente pode induzir novos campos na interface, mesmo na ausência de fontes de campo eletromagnético:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} \quad (\text{A.2})$$

Detalhando os termos dos rotacionais, se tem:

$$\frac{\partial}{\partial y} E_z - \frac{\partial}{\partial z} E_y = -(\mu\mu_0) \frac{\partial}{\partial t} H_x \quad (\text{A.3}) \quad \frac{\partial}{\partial y} H_z - \frac{\partial}{\partial z} H_y = (\epsilon\epsilon_0) \frac{\partial}{\partial t} E_x \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} E_x - \frac{\partial}{\partial x} E_z = -(\mu\mu_0) \frac{\partial}{\partial t} H_y \quad (\text{A.4}) \quad \frac{\partial}{\partial z} H_x - \frac{\partial}{\partial x} H_z = (\epsilon\epsilon_0) \frac{\partial}{\partial t} E_y \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} E_y - \frac{\partial}{\partial y} E_x = -(\mu\mu_0) \frac{\partial}{\partial t} H_z \quad (\text{A.5}) \quad \frac{\partial}{\partial x} H_y - \frac{\partial}{\partial y} H_x = (\epsilon\epsilon_0) \frac{\partial}{\partial t} E_z \quad (\text{A.8})$$

A dependência harmônica dos campos \mathbf{E} e \mathbf{H} são definidos com vetores do tipo:

$$A(x, z, t) = A(z)e^{j(-\beta x + \omega t)} \quad (\text{A.9})$$

Os campos não variam ao longo da direção y porque eles formam uma onda plana, então as derivadas podem ser calculadas como:

$$\frac{\partial}{\partial x} A = -j\beta A ; \frac{\partial}{\partial y} A = 0 ; e \frac{\partial}{\partial t} A = j\omega A \quad (\text{A.10})$$

Dois casos especiais de polarização da onda eletromagnética serão tratados: o modo de polarização transversal elétrica (modo TE) e o modo de polarização transversal magnética (modo TM). A polarização da onda em relação à interface terá um papel importante na formação das ondas de superfície.

O modo de propagação TE tem campo elétrico apenas na direção y , enquanto as componentes do campo magnético estão nas direções z e x . Desse modo as componentes dos rotacionais mostradas acima, incluindo a condição dos campos serem harmônicos, são reescritos da seguinte forma:

$$-\frac{\partial}{\partial z} E_y = -(\mu_0)(j\omega)H_x \quad (\text{A.11})$$

$$(-j\beta)E_y = -(\mu_0)(j\omega)H_z \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} H_x - (-j\beta)H_z = (\epsilon\epsilon_0)(j\omega)E_y \quad (\text{A.13})$$

Isolando os campos em (A.11) e (A.12) tem-se:

$$H_x = \frac{1}{j\omega\mu_0} \frac{\partial}{\partial z} E_y \quad (\text{A.14})$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \quad (\text{A.15})$$

Substituindo a derivada da equação (A.14) em relação à z e a equação (A.15) em (A.13), tem-se uma equação de onda

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_y - (\omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \epsilon - \beta^2) E_y = 0 \quad (\text{A.16})$$

Para simplificar a constante da equação de onda, são úteis as relações:

$$k_0 = \frac{\omega}{c} \quad (\text{A.17})$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad (\text{A.18})$$

Então a equação de onda tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_y + (\beta^2 - k_0^2 \epsilon_{d,m}) \cdot E_y = 0 \quad (\text{A.19})$$

A constante dielétrica $\epsilon_{d,m}$ é uma constante utilizada de acordo com o meio em que a onda eletromagnética se propaga.

A partir de agora é conveniente igualar o termo entre os parênteses da equação (A.19) a uma constante, de acordo com o meio de propagação em que essa equação será considerada, para solucionar a equação de onda mais facilmente.

Para o dielétrico:

$$k_d^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_d \quad (\text{A.20})$$

Para o metal:

$$k_m^2 = \beta^2 - k_0^2 \epsilon_m \quad (\text{A.21})$$

A solução da equação de onda, na coordenada z , será evanescente:

$$E_y = A \cdot e^{\pm k_{d,m} z} \quad (\text{A.22})$$

A constante de frequência espacial $k_{d,m}$ é utilizada de acordo com o meio onde se aplicou a equação de onda, se no dielétrico ou se no metal. O sinal do expoente da função exponencial deve ser escolhido convenientemente, de modo que o campo seja zero quando z tender a $\pm \infty$.

Como E_y é uma onda harmônica em x e em t , a solução completa é:

$$E_y = A \cdot e^{\pm k_{d,m}z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.23})$$

A partir dessa componente, as relações entre as componentes dos campos, calculadas nas equações (A.14) e (A.15), que definem os campos magnéticos nas direções x e z serão:

$$H_x = \pm \frac{k_{d,m}}{j\omega\mu_0} A e^{\pm k_{d,m}z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.24})$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega\mu_0} A e^{\pm k_{d,m}z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.25})$$

Observando as direções dos eixos coordenados adotados nas figuras acima, para o modo TE, os campos no dielétrico e no metal são:

Dielétrico ($z < 0$)

$$E_{y,d} = A \cdot e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.26})$$

$$H_{x,d} = \frac{k_d}{j\omega\mu_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.27})$$

$$H_{z,d} = \frac{\beta}{\omega\mu_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.28})$$

Metal ($z > 0$)

$$E_{y,m} = B \cdot e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.29})$$

$$H_{x,m} = -\frac{k_m}{j\omega\mu_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.30})$$

$$H_{z,m} = \frac{\beta}{\omega\mu_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.31})$$

A condição de existência das ondas de superfície é a de respeitar as condições de contorno dos campos eletromagnéticos na interface entre os meios, descritas no capítulo dois. Com o pressuposto de que não há fontes de campo eletromagnético presentes na interface dos materiais, as condições de contorno para as componentes paralelas se tornam:

$$(\mathbf{H}_{2\parallel} - \mathbf{H}_{1\parallel}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.32})$$

$$(\mathbf{E}_{2\parallel} - \mathbf{E}_{1\parallel}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.33})$$

Então igualando as componentes dos campos em $z = 0$, têm-se as condições:

$$H_{y,d} = H_{y,m} \rightarrow A = B \quad (\text{A.34})$$

$$H_{x,d} = H_{x,m} \rightarrow A \left(\frac{k_d}{j\omega\mu_0} \right) = B \left(\frac{-k_m}{j\omega\mu_0} \right) \quad (\text{A.35})$$

As condições acima, para o modo TE, levam ao resultado:

$$A(k_d + k_m) = 0 \quad (\text{A.36})$$

Como k_d e k_m são constantes positivas, por exigência da condição de convergência dos campos ao longo da direção z , a única solução para a equação acima é $A = 0$. Desse modo, não é possível a existência de ondas de superfície na interface dos materiais caso a onda incidente tenha polarização modo TE.

O caso seguinte é o de a onda eletromagnética incidente ter polarização modo TM. O resultado do rotacional dos campos é diferente em relação ao modo TE, devido à orientação das componentes de campo, como mostradas na Figura 2.6 e nas equações (A.4), (A.6) e (A.8).

O resultado das substituições mostradas em (A.10) é o seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial z} E_x - (-j\beta)E_z = -(\mu\mu_0)(j\omega)H_y \quad (\text{A.37})$$

$$E_x = \frac{-1}{j\omega\epsilon\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z} H_y \quad (\text{A.38})$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega\epsilon\epsilon_0} H_y \quad (\text{A.39})$$

De maneira análoga ao modo TE, as equações acima formam uma equação de onda após efetuar as substituições apropriadas:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} H_y + (\beta^2 - k_0^2 \epsilon_{d,m}) \cdot H_y = 0 \quad (\text{A.40})$$

A solução completa para a equação de onda é similar à solução para o caso TM:

$$H_y = A \cdot e^{\pm k_{d,m} z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.41})$$

Usando as relações entre os campos, as componentes dos campos no metal e no dielétrico são:

Dielétrico ($z < 0$)

$$H_{y,d} = A \cdot e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.42})$$

$$E_{x,d} = -\frac{k_d}{j\omega\epsilon_d\epsilon_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.43})$$

$$E_{z,d} = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_d\epsilon_0} A e^{k_d z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.44})$$

Metal ($z > 0$)

$$H_{y,m} = B \cdot e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.45})$$

$$E_{x,m} = \frac{k_m}{j\omega\epsilon_m\epsilon_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.46})$$

$$E_{z,m} = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_m\epsilon_0} B e^{-k_m z} e^{j(\omega t - \beta x)} \quad (\text{A.47})$$

Usando as condições de contorno para meios sem fontes de campo eletromagnético, em $z = 0$, para as componentes paralelas à interface:

$$H_{y,d} = H_{y,m} \rightarrow A = B \quad (\text{A.48})$$

$$E_{x,d} = E_{x,m} \rightarrow A \left(-\frac{k_d}{j\omega\epsilon_d\epsilon_0} \right) = B \left(\frac{k_m}{j\omega\epsilon_m\epsilon_0} \right) \quad (\text{A.49})$$

As duas condições levam à relação:

$$\frac{k_d}{\epsilon_d} = -\frac{k_m}{\epsilon_m} \quad (\text{A.50})$$

Esse resultado é bem diferente do encontrado para a situação em que a onda eletromagnética era polarizada no modo TE. Como k_d e k_m são constantes positivas por imposição da solução escolhida, a existência de ondas de superfície depende dos sinais de ϵ_d e ϵ_m .

Apêndice B – Refletância em meios túrbidos

O calculo da refletância em meios túrbidos foi feita a partir de (4.24), repetida :

$$r_{TM} = \frac{-\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}}{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r + i \cdot n_i}{n_p}\right)^2 - (\text{sen}(\theta_i))^2}} \quad (4.24)$$

A refletância é definida como o quadrado do módulo do coeficiente de Fresnel para a reflexão da onda:

$$|r_{TM}|^2 = \frac{\left| -\left(\frac{n_r^2 - n_i^2 + i \cdot 2n_r n_i}{n_p^2}\right) \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2}\right) - (\text{sen}(\theta_i))^2} + i \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \right|^2}{\left| \left(\frac{n_r^2 - n_i^2 + i \cdot 2n_r n_i}{n_p^2}\right) \cos(\theta_i) + \sqrt{\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2}\right) - (\text{sen}(\theta_i))^2} + i \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \right|^2} \quad (B.1)$$

Como uma maneira de simplificar a notação, será usada a definição:

$$L = \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - (\text{sen}(\theta_i))^2 \quad (B.2)$$

Substituindo (B.2) em (B.1):

$$|r_{TM}|^2 = \frac{\left| -\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2}\right) \cos(\theta_i) - i \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) + \frac{1}{n_p} \sqrt{n_p^2 L + i \cdot 2n_r n_i} \right|^2}{\left| \left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2}\right) \cos(\theta_i) + i \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) + \frac{1}{n_p} \sqrt{n_p^2 L + i \cdot 2n_r n_i} \right|^2} \quad (B.3)$$

Calculando a parte real e imaginária do radical:

$$\begin{aligned} \sqrt{n_p^2 L + i \cdot 2n_r n_i} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(n_p^2 L)^2 + (2n_r n_i)^2} + (n_p^2 L) \right]^{\frac{1}{2}} \\ &+ i \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(n_p^2 L)^2 + (2n_r n_i)^2} - (n_p^2 L) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Para reduzir a notação em (B.4), reescreve-se o radical da seguinte maneira:

$$\sqrt{n_p^4 \left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - \text{sen}^2(\theta_i) \right)^2 + \frac{n_p^4}{n_p^4} (2n_r n_i)^2} \quad (\text{B.5})$$

Ao calcular o quadrado da diferença do termo entre parênteses:

$$n_p^2 \sqrt{\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \right)^2 - 2 \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \text{sen}^2(\theta_i) + \text{sen}^4(\theta_i) + \left(\frac{2n_r n_i}{n_p^2} \right)^2} \quad (\text{B.6})$$

Agrupando os termos em função de $\text{sen}(\theta_i)$:

$$n_p^2 \sqrt{\frac{(n_r^2 - n_i^2)^2 + (2n_r n_i)^2}{n_p^2} - \left(2 \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - 2\text{sen}^2(\theta_i) \right) \text{sen}^2(\theta_i) - \text{sen}^4(\theta_i)} \quad (\text{B.7})$$

Ao reconhecer o produto notável na primeira parcela, e usando a definição (B.2):

$$n_p^2 \sqrt{\frac{(n_r^2 + n_i^2)^2}{n_p^2} - 2L \text{sen}^2(\theta_i) - \text{sen}^4(\theta_i)} \quad (\text{B.8})$$

Simplificando mais uma vez a notação ao definir,

$$P = \left(\frac{n_r^2 + n_i^2}{n_p^2} \right) \quad (\text{B.9})$$

O radical será definido como M como a expressão:

$$M = \sqrt{\frac{(n_r^2 + n_i^2)^2}{n_p^2} - 2L \sin^2(\theta_i) - \sin^4(\theta_i)} \quad (\text{B.10})$$

Ao substituir (B.10) em (B.4):

$$\sqrt{n_p^2 L + i \cdot 2n_r n_i} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[n_p^2 M + n_p^2 L \right]^{\frac{1}{2}} + i \frac{1}{\sqrt{2}} \left[n_p^2 M - n_p^2 L \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.11})$$

Então (B.4) é simplificado para:

$$\sqrt{n_p^2 L + i \cdot 2n_r n_i} = \frac{n_p}{\sqrt{2}} \left[M + L \right]^{\frac{1}{2}} + i \frac{n_p}{\sqrt{2}} \left[M - L \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.12})$$

Substituindo (B.11) em (B.3):

$$|r_{TM}|^2 = \frac{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left[M + L \right]^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \right) \cos(\theta_i) + i \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left[M - L \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right) \right|^2}{\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left[M + L \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \right) \cos(\theta_i) + i \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left[M - L \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right) \right|^2} \quad (\text{B.13})$$

Calculando o quadrado do módulo em (4.31):

$$|r_{TM}|^2 = \frac{\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(M+L)^{\frac{1}{2}} - \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(M-L)^{\frac{1}{2}} - \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right]^2}{\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(M+L)^{\frac{1}{2}} + \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(M-L)^{\frac{1}{2}} + \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right]^2} \quad (\text{B.14})$$

O numerador de (B.14) será igual a:

$$N = \frac{1}{2}(M+L) + \frac{1}{2}(M-L) + \left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \right)^2 \cos^2(\theta_i) + \left(\frac{2n_r n_i}{n_p^2} \right)^2 \cos^2(\theta_i) + (-1) \left[\frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{M-L} \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) + \frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{M+L} \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right] \quad (\text{B.15})$$

Ao multiplicar as duas últimas parcelas de (B.15) por $\frac{\sqrt{M+L}}{\sqrt{M+L}}$, tem-se:

$$N = M + \left[\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \right)^2 + \left(\frac{2n_r n_i}{n_p^2} \right)^2 \right] \cos^2(\theta_i) + \sqrt{2} \left[-\frac{\sqrt{M^2 - L^2}}{\sqrt{M+L}} \frac{2n_r n_i}{n_p^2} \cos(\theta_i) - \frac{(\sqrt{M+L})^2}{\sqrt{M+L}} \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} \cos(\theta_i) \right] \quad (\text{B.16})$$

Ao utilizar as definições (B.2) e ao considerar que as expressões (B.4) e (B.10) são equivalentes, substitui-se o valor de M e de L em (B.16), resultando em:

$$\sqrt{M^2 - L^2} = \sqrt{\left[\sqrt{\left(\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - \sin^2(\theta_i) \right)^2 + \frac{(2n_r n_i)^2}{n_p^4}} \right]^2 - \left[\frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - (\sin(\theta_i))^2 \right]^2} \quad (\text{B.17})$$

Assim, o valor de $\sqrt{M^2 - L^2}$ é igual a:

$$\sqrt{M^2 - L^2} = \frac{(2n_r n_i)}{n_p^2} \quad (\text{B.18})$$

Simplificando mais uma vez a notação substituir (B.2), (B.9) e (B.18) em (B.16):

$$\begin{aligned} N = M + & \left(\frac{n_r^2 + n_i^2}{n_p^2} \right)^2 \cos^2(\theta_i) + \\ & + \sqrt{2} \left[-\frac{\sqrt{M^2 - L^2}}{\sqrt{M+L}} \sqrt{M^2 - L^2} \cos(\theta_i) - \frac{(\sqrt{M+L})^2}{\sqrt{M+L}} [L + \text{sen}^2(\theta_i)] \cos(\theta_i) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Ao calcular as raízes quadradas, tem-se:

$$N = M + P^2 \cos^2(\theta_i) + \frac{\sqrt{2} \cos(\theta_i)}{\sqrt{M+L}} \left[-(M^2 - L^2) - (M+L) [L + \text{sen}^2(\theta_i)] \right] \quad (\text{B.20})$$

Com a fatoração de termos semelhantes, o numerador será igual a:

$$N = M + P^2 \cos^2(\theta_i) + \frac{\sqrt{2} \cos(\theta_i)(M+L)}{\sqrt{M+L}} \left[-(M-L) - [L + \text{sen}^2(\theta_i)] \right] \quad (\text{B.21})$$

Por fim, calculando a fração, o numerador geral de (B.14) será:

$$N = M + P^2 \cos^2(\theta_i) - \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \text{sen}^2(\theta_i)] \sqrt{M+L} \quad (\text{B.22})$$

Após um procedimento de cálculo análogo, o denominador de $|r_{TM}|^2$ é igual a:

$$D = M + P^2 \cos^2(\theta_i) + \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \sin^2(\theta_i)] \sqrt{M+L} \quad (\text{B.23})$$

Combinando (B.26) e (B.27), a refletância encontrada por Calhoun é igual a:

$$|r_{TM}|^2 = \frac{M + P^2 \cos^2(\theta_i) - \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \sin^2(\theta_i)] \sqrt{M+L}}{M + P^2 \cos^2(\theta_i) + \sqrt{2} \cos(\theta_i) [M + \sin^2(\theta_i)] \sqrt{M+L}} \quad (\text{B.24})$$

Resumindo os coeficientes de (B.24), para melhor compreensão:

$$L = \frac{n_r^2 - n_i^2}{n_p^2} - (\sin(\theta_i))^2 \quad (\text{B.2})$$

$$P = \left(\frac{n_r^2 + n_i^2}{n_p^2} \right) \quad (\text{B.9})$$

$$M = \sqrt{\frac{(n_r^2 + n_i^2)^2}{n_p^2} - 2L \sin^2(\theta_i) - \sin^4(\theta_i)} \quad (\text{B.10})$$

Apêndice C – Programa TMT

Este apêndice mostra o programa em MATLAB desenvolvido para realizar o cálculo da técnica de matriz transferência. O programa foi dividido em duas seções. O programa principal e as funções de cálculo das matrizes transferência para o modo TM.

C.1 Programa transmatTM.m

```
function out = transmatTM (beta,eps,W,lambda)

%help da função - linha H1
%continuação do help

% se os vetores de entrada forem de tamanhos diferentes, sair do
% programa
if (length(eps)~=length(W))
    error('Tamanho dos vetores de permitividade [eps] e de comprimento
[W] não são iguais')
end
%constantes
c0 = 299792458;      %velocidade da luz no espaço livre
Ttm = eye(2);      %Matriz transferencia entre substrato e superestrato
                    %para N camadas. Tem tamanho 2x2. Modo TM
                    %equações

omeg = 2*pi*c0/(lambda);
k0 = omeg/c0;
N = length(eps);
gama = sqrt((beta(1)+1i*beta(2)).^2 - k0^2.*eps);
theta = (1e-9*W).*gama;
for k = 2:N
    Ttm = Ttm * [
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(eps(k-1)/eps(k)))*exp(-1*theta(k))*(1/2) ...
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(eps(k-1)/eps(k)))*exp(theta(k))*(1/2); ...
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(eps(k-1)/eps(k)))*exp(-1*theta(k))*(1/2) ...
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(eps(k-1)/eps(k)))*exp(theta(k))*(1/2)];
end
out = abs(Ttm(2,2))^2;
end
```

C.2 Programa TMT.m

```

%%      Propagação em meios multicamadas
%      Calcular os coeficientes de campo e o beta de propagação do modo %em
uma estrutura multicamada, segundo o artigo "The Complex %Propagation
Constant of Multilayer Waveguides: An Algorithm for a %Personal
Computer", de K.-H. SCHLERETH AND M. TACKE
%%      Dados de entrada da TMT
%definindo estado inicial do programa.
clc
clear
echo off
format compact %formata numero de casas decimais dos numeros
format long e
close all %Fecha todas as figuras
tic
%constantes
c0 = 299792458;
mi0 = 4 * pi * 1e-7;
eps0 = 1 / ( mi0 * c0^2 );
lambda = 632e-9; %comprimento de onda em metros
%lambda = 532e-9; %segundo comprimento de onda em metros
k0 = 2*pi/lambda;
omega = 2*pi*c0/(lambda);

%-----
%Trabalho Guias Meios Líquidos
%coordenadas das películas de solução
%em relação à interface com o metal.
%em nanometros

d = 0:1:200;
%d = 0;
%índice de refração água eq de Clausius-Mossotti (ou Lorentz-Lorenz)
a0 = 0.244257733;
a1 = 9.74634476*1e-3;
a2 = -3.73234996*1e-3;
a3 = 2.68678472*1e-4;
a4 = 1.58920570*1e-3;
a5 = 2.45934259*1e-3;
a6 = 0.90704920;
a7 = -1.66626219*1e-2;
lUV = 0.2292020;
lIR = 5.432937;
rho0 = 1000;
temp = 273.15 + 0;
rhoT = 1000;
T = temp/273.15;
rho = rhoT/rho0;
lambdas = (lambda.*1e6)./(0.589); %microns
A = a0 + a1.*rho + a2.*T + (a3.*(lambdas.^2).*T) +
(a4./(lambdas.^2)) + a5./((lambdas.^2)-lUV^2) + a6./((lambdas.^2) -
lIR^2) + a7*rho^2;
epsAgua = ((1/rho) + 2.*A)./((1/rho) - A);
sigma = d(end)./10;
delta = 0.10;
%modelos modificação indice de refração água em 10% na interface

```

```

%epsd = epsAgua;
epsd = (epsAgua + delta*epsAgua*exp(-(d)/sigma));
epsAl2O3 = 1.76641; %632nm
%epsAl2O3 = 1.77225; %532nm
%SOPRA N&K Database (from
%Palik)http://www.sopra-sa.com/index2.php?goto=dl&rub=4

%   epsd = (epsAgua*exp(-(d./2)/sigma));
%   epsd = (epsAgua + delta*sech(-(d./2).^2/sigma));

%=====
%epsilon metais -- ativar um por vez
%dados do site refractiveindex.info
%o site diz usar referencias. estão ao lado do nome do metal
%usando as formulas: epsr = n.^2 - k.^2 e epsi = 2*n*k

%aluminio -- Aleksandar D. Raki?. Algorithm for the determination of
%intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum,
%Appl. Opt. 34, 4755-4767 (1995) doi:10.1364/AO.34.004755
%   epsm = (1.44308^2 - 7.5285^2) + 1i * 2 * 1.44308 * 7.5285;
%632nm
%   epsm = (0.938777^2 - 6.4195^2) + 1i * 2 * 0.938777 * 6.4195;
%532nm

%ouro -- Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik.
%Academic Press, Boston, 1985
%   epsm = (0.1984^2 - 3.0875^2) + 1i * 2 * 0.1984 * 3.0875;%632nm
%   epsm = (0.467^2 - 2.4075^2) + 1i * 2 * 0.467 * 2.4075;%532nm

%cobre -- Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik.
%Academic Press, Boston, 1985
%   epsm = (0.25047^2 - 3.3996^2) + 1i * 2 * 0.25047 * 3.3996;%632nm
%   epsm = (1.065^2 - 2.5931^2) + 1i * 2 * 1.065 * 2.5931;%532nm

%prata -- Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik.
%Academic Press, Boston, 1985
%   epsm = (0.13433^2 - 3.9799^2) + 1i * 2 * 0.13433 * 3.9799;%632nm
%   epsm = (0.12932^2 - 3.1932^2) + 1i * 2 * 0.12932 * 3.1932;%532nm
%=====
%
%   %estrutura com d+1 camadas, apenas aluminio
%   epsr = [real(epsm) epsAl2O3 epsd];
%   epsi = [imag(epsm) 0 zeros(1,length(epsd))];
%   %espessura d camadas, qquer metal
%   epsr = [real(epsm) epsd];
%   epsi = [imag(epsm) zeros(1,length(epsd))];
%
%   % espessuras das camadas de solução
%   % primeira e ultima semiinfinitas igual a 0
%   %W = [0 0]; %caso guia SPP
%   W = [0 10 diff(d) 0]; %caso do aluminio com 10nm de oxido
%   %W = [0 diff(d) 0]; %caso guia multicamada geral
%   %10nm para Al2O3 pq é espessura típica em anodização espontanea
%   %fórmula do beta de propagação:
%   betapropag = k0*sqrt((conj(epsm)*max(epsd))/(conj(epsm)+max(epsd)))
%-----
%   epsil = epsr - 1i*epsi;%os campos são definidos no artigo como
%   %E = E0.exp(j.omega.t-j.beta.z)
%   %+j.omega.t exige que a parte imaginária de

```

```

                                %epsilon seja negativa

% Cálculo do Beta de propagação do guia
% O índice de refração efetivo só pode ter uma faixa de valores
% possível, entre o maior valor de índice de refração
% e o segundo maior índice dentre os meios do guia multicamada
% A parte imaginária, referente às perdas do guia, se supõe que o
pior
% caso corresponde à soma das perdas de cada uma das camadas do guia.
% Usar as seguintes conversões:
nrefRe = sqrt(( sqrt(epsr.^2 + epsi.^2) + epsr ) / 2);
nrefIm = sqrt(( sqrt(epsr.^2 + epsi.^2) - epsr ) / 2);
%determinando os chutes iniciais para o n efetivo. só os dois índices
%de maior parte real importam para determinar o n efetivo
sortedRe = sort(nrefRe,'descend');
chuteRe = sortedRe(logical([1 diff(sortedRe)]));
                                % usando índices lógicos para armazenar
                                % apenas os elementos distintos
chuteIm = sum(nrefIm);          % pior caso é se as perdas de todos os
                                % materiais da estrutura se somarem.
% Configurar como a função fminsearch vai buscar os mínimos
options = optimset('TolFun',10^-12,'TolX',...
10^-12,'MaxFunEvals',1200,'Display','off');
% Contador de posições dos vetores que armazenarão os betas
contTE = 1;
contTM = 1;
%valor inicial para os betas de propagação. se nenhum for encontrado,
%serve como indicador da não convergência
BetaTE = [0+1i*0, 100];
BetaTM = [0+1i*0, 100];
% regulando o chute real entre o menor dos índices de refração e o
% índice efetivo para onda SPP guiada entre maior índice de refração do
% dielétrico e o metal. O chute para a parte imaginária supõe a maior
% perda ser igual à soma de todas as perdas em cada material.
for n = chuteRe(end-1) : (2*real(betapropag/k0)-chuteRe(end-1))/20 :
2*real(betapropag/k0)
    for m = 0:(2*chuteIm)/10:(2*chuteIm)
        chute = [n -m];
        [X fval]=fminsearch(@(beta)
transfmatTM(beta,epsil,W,lambda),...
            k0*chute,options);
        % Processo e comentários similares aos do modo TE
        if (X(1) >= k0*chuteRe(2) && ... % && (X(1) <=
k0*chuteRe(1))
            (X(2) < 0) && (fval < 10^-20),
            BetaTM(contTM,1) = X(1)+1i*X(2);
            BetaTM(contTM,2) = fval;
            BetaTM = sortrows(BetaTM,1);
            Diferenca = [1; diff(BetaTM(:,1))];
            BetaTM = BetaTM(abs(real(Diferenca))>0.1,:);
            contTM = size(BetaTM,1) + 1;
        end
        end
        %mostrar um indicador de andamento. como escrever um caractere
        %e apagar um caractere da command window
        end
    end
toc    %fim da medição de tempo de cálculo dos betas
%echo
k0
BetaTM

```

```

IndEfetTM = BetaTM(1,1)./k0
%% normalização TE e TM
% O resultado da integral de normalização é calculado para
% cada um dos betas encontrados
ConstNorm = 1; % Constante de normalização igual a 1 W/m
N = length(W);
%calcular para o modo TM
A = zeros(1,size(W,2));
B = zeros(1,size(W,2));

if BetaTM(1,1)~=0,
    for NumBetaTM = 1:size(BetaTM,1)
        gama = sqrt((BetaTM(NumBetaTM,1))^2 - k0^2.*epsil);
        %um gama pra cada camada (epsil)
        theta = (1e-9*W).*gama;
        matTM = eye(2); %Matriz transferencia para N camadas.
        A(N) = 0;
        B(N) = 1;
        for k = N:-1:2 % matTM *
            matTMk = [
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(-theta(k))*(1/2) ...
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(theta(k))*(1/2);...
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(-theta(k))*(1/2) ...
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(theta(k))*(1/2)];
            A(k-1) = A(k)*matTMk(1,1)+ B(k)*matTMk(1,2);
            B(k-1) = A(k)*matTMk(2,1)+ B(k)*matTMk(2,2);
            %calculando os termos da integral de normalização:
            parcelasTM(k) = (A(k)*conj(A(k))*(1-exp(-
2*real(gama(k))*(10^-9)*W(k)))/(2*real(gama(k))) + A(k)*conj(B(k))*(1-
exp(-2*1i*imag(gama(k))*(10^-9)*W(k)))/(2*1i*imag(gama(k))) +
B(k)*conj(A(k))*(1-exp(2*1i*imag(gama(k))*(10^-9)*W(k)))/(-
2*1i*imag(gama(k))) + B(k)*conj(B(k))*(1-exp(2*real(gama(k))*(10^-
9)*W(k)))/(-2*real(gama(k)))/epsil(k);
            end
            B(1) = 0; %Valor vem da condição de radiação
            parcelasTM(1) = (A(1)*conj(A(1))*(1-exp(-
2*real(gama(1))*(10^-9)*W(1)))/(2*real(gama(1)))/epsil(1);
            %integralNormTM =
sum(parcelasTM)*(BetaTM(NumBetaTM,1))/(2*omega*eps0);
            % somar todas as parcelas e calcular a integral, para depois
            % dividir a constante de normalização pelo resultado da
            % integral e tirar a raiz quadrada do resultado, em seguida.
            % (abs(B(N))^2 é termo comum de todas as parcelas da integral
            integralNormTM =
sum(parcelasTM)*(BetaTM(NumBetaTM,1))/(2*omega*eps0);
            %if integralNormTM == 0
            integralNormTM = 1; %forçando campo magnetico igual a 1 e
os outros campos definidos a partir disso
            %end
            B(N) = sqrt(ConstNorm./integralNormTM);
            A(N)= 0;
            %Recalculando os coeficientes a partir do novo B(N)
            for k = N:-1:2
                matTMk = [
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(-theta(k))*(1/2) ...
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(theta(k))*(1/2);
(1-(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(-theta(k))*(1/2) ...
(1+(gama(k)/gama(k-1))*(epsil(k-1)/epsil(k)))*exp(theta(k))*(1/2)];
                A(k-1) = A(k)*matTMk(1,1)+ B(k)*matTMk(1,2);
                B(k-1) = A(k)*matTMk(2,1)+ B(k)*matTMk(2,2);
            end
        end
    end
end

```

```

End
B(1) = 0;
CoefsATM(:,NumBetaTM) = A.';
CoefsBTM(:,NumBetaTM) = B.';
gamasTM(:,NumBetaTM) = gama.';
end
end
%% graficar os campos
limitegrafico = 700;
if max(W)~=0,
    interfacesX = [-limitegrafico cumsum(W)]*10^-9;
    interfacesX(end) = interfacesX(end)+limitegrafico*10^-9;
else
    interfacesX = [-1e-6 0 1e-6];
end
z=0;
if (BetaTM(1,1)~=0),
    Hytotal = [];
    Extotal = [];
    Eztotal = [];
    xttotal = [];
    for NumBetaTM = 1:size(BetaTM,1)
        for k = 1:N %k é o número da camada da estrutura
                    %N é o comprimento de W
            figureminTM = 2*size(BetaTE,1);
            x = interfacesX(k):(interfacesX(k+1)-
interfacesX(k))/100:interfacesX(k+1);
            %Campo paralelo à interface da késima camada TM
            if k~=N,
Hy = CoefsATM(k,NumBetaTM).*exp(gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...
CoefsBTM(k,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z);
            %Campo perpendicular à interface da késima camada TM
Ex = (CoefsATM(k,NumBetaTM).*exp((gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...
CoefsBTM(k,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z)).*...
(-li*BetaTM(NumBetaTM,1)/(li*eps0*epsil(k)*omega));
            %Campo tangencial à interface da késima camada TM
Ez = (CoefsATM(k,NumBetaTM).*exp((gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...
CoefsBTM(k,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(k,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(k+1))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z)).*...
(gamasTM(NumBetaTM,1)/(li*eps0*epsil(k)*omega));

            else
Hy = CoefsATM(N,NumBetaTM).*exp((gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...
CoefsBTM(N,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z);
            %Campo perpendicular à interface da késima camada TM
Ex = (CoefsATM(N,NumBetaTM).*exp((gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...
CoefsBTM(N,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z)).*...
(-li*BetaTM(NumBetaTM,1)/(li*eps0*epsil(N)*omega));
            %Campo tangencial à interface da késima camada TM
Ez = (CoefsATM(N,NumBetaTM).*exp((gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z) + ...

```

```

    CoefsBTM(N,NumBetaTM).*exp(-gamasTM(N,NumBetaTM).*...
(x-interfacesX(N))-li*BetaTM(NumBetaTM,1).*z)).*...
(gamasTM(NumBetaTM,1)/(li*eps0*epsil(N)*omega));
    end
    %criando variaveis para armazenar o resultado total dos
    %campos
    xttotal = cat(2,xttotal,x);
    Hytotal = cat(2,Hytotal,Hy);
    Exttotal = cat(2,Exttotal,Ex);
    Ezttotal = cat(2,Ezttotal,Ez);
end
%=====
%Exportando todos os dados pra excel formato xls.
%o nome do arquivo foi alterado manualmente pra facilitar a
identificação
%dos dados
    betaRe = real(BetaTM(1,1));
    betaIm = imag(BetaTM(1,1));
    NefetivoRe = real(IndEfetTM(1,1));
    NefetivoIm = imag(IndEfetTM(1,1));
    cabecalhoexcel = [betaRe,betaIm;NefetivoRe,NefetivoIm];
    exportexcel = cat(2,xttotal.',Hytotal.',Exttotal.',Ezttotal.');
```

xlswrite('Al632nmSigma20nm.xls',exportexcel,'Au632nmSigma20nm');

xlswrite('Al632nmSigma20nm.xls',cabecalhoexcel,'Beta r i e
Neff r i');

```

    nef=BetaTM/k0;
    %Figura campo magnetico direção y
    figure('position',[0, 100, 800, 600]);
    top = max(Hytotal);
    bot = min(Hytotal);
    hold on;
    plot(xttotal,real(Hytotal))
plot([0,0],[real(top)+0.1*real(top),real(bot)+0.1*real(bot)],':r')
    hold off;
    title(strcat('Modo TM - Real(Hy) ','
(','\beta=',num2str(BetaTM(NumBetaTM,1),'%1.4e'),''),...
'FontSize',11);
    xlabel('x[m]','FontSize',11)
    ylabel('Real(Hy)[A/m]','FontSize',11)
    %Figura campo eletrico direção de propagação
    figure('position',[50, 150, 800, 600]);
    top = max(Exttotal);
    bot = min(Exttotal);
    hold on;
    plot(xttotal,real(Exttotal))
plot([0,0],[real(top)+0.1*real(top),real(bot)-
0.1*real(top)],':r')
    hold off;
    title(strcat('Modo TM - Real(Ex) ','
(','\beta=',num2str(BetaTM(NumBetaTM,1),'%1.4e'),''),...
'FontSize',11);
    xlabel('x[m]','FontSize',11)
    ylabel('Real(Ex)[V/m]','FontSize',11)
    %Figura campo eletrico direção transversal
    figure('position',[100, 200, 800, 600]);
    top = max(Ezttotal);
    bot = min(Ezttotal);
    hold on;
    plot(xttotal,real(Ezttotal))

```

```
        plot([0,0],[real(top)+0.1*real(top),real(bot)-
0.1*real(top)],':r')
        hold off;
        title(strcat('Modo TM - Real(Ez) ',
(',\beta=',num2str(BetaTM(NumBetaTM,1),'%1.4e'),')'),...
        'FontSize',11);
        xlabel('x[m]','FontSize',11)
        ylabel('Real(Ez)[V/m]','FontSize',11)
    end
end
%Figura da distribuição de índices no líquido
figure
plot(epsd)
```