

Paula Loiola,¹ Maria Fernanda Cerini,¹ Matheus Zaniolo,¹ Marcelo Gouveia,² René A. Nome,¹ Teresa D. Z. Atvars,¹ Cristiano M.B. Cordeiro²

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

²Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
nome@iqm.unicamp.br

RESUMO: O presente trabalho explora o uso de um aparato para geração de um segundo harmônico em femtossegundos opticamente resolvido no domínio da frequência (SHG-FROG) e a espectroscopia óptica do Efeito Kerr (OHD-OKE). O sistema é empregado para investigar a dinâmica molecular de misturas binárias de etanol e estearato de etila.

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO



Figura 1: Produção e uso do biodiesel no Brasil.

A pesquisa sobre biodiesel tem se tornando interessante nos dias atuais por ser um produto relativamente novo e com grande eficiência ecológica. Fontes de energia renováveis é um dos tópicos mais discutidos e estudados, devido ao progressivo avanço do efeito estufa. Novas alternativas de combustíveis estão sendo procuradas, sob duas condições: devem ser mais limpas e possuir a mesma eficiência dos combustíveis derivados do petróleo.

No Brasil, o biodiesel pode ser obtido de várias fontes, incluindo girassol, algodão, soja, mamona, entre outras.

O estudo da dinâmica dos componentes pela Espectroscopia de Femtossegundos com o Efeito Kerr óptico, reologia, e técnicas relacionadas tem por objetivo estabelecer as escalas de tempo fundamentais do movimento molecular dessa importante classe de fluidos.

Espectroscopia do efeito Kerr óptico com detecção heteródina

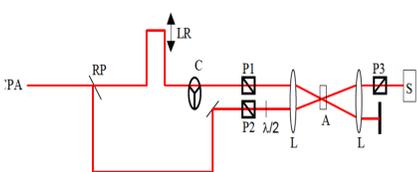


Figura 2. Layout of a Home-built apparatus

- A geração do Segundo Harmônico e auto-correlação entre pump e probe é espectralmente resolvida.
- Espectrogramas SHG-FROG indicam pulsos com duração de 40 fs.

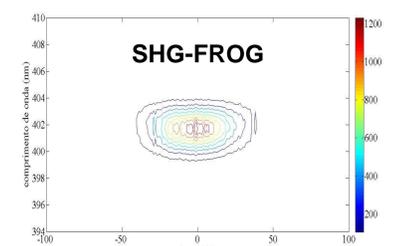


Figura 3. Curva de nível correspondente a resposta do instrumento

- A resposta do instrumento $G(t)$ é dada pela convolução das intensidades dos pulsos pump e probe:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{pump}}(t') I_{\text{probe}}(t - t') dt$$

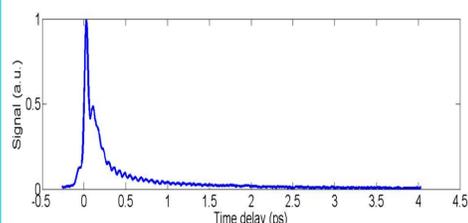


Figura 4. Perfil temporal do Clorofórmio

- Clorofórmio: O aparato OHD-OKE foi calibrado pela medida da resposta fs-Raman de alguns solventes puros: etanol, clorofórmio, THF e tetracloreto de carbono, Figura 4 sinal OKE para clorofórmio. Como esperado, é possível observar a não linearidade eletrônica instantânea no tempo igual a zero, seguida por um relaxamento nuclear modulado lento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• REOLOGIA

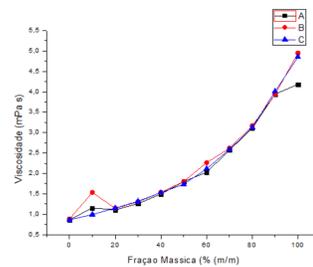


Figure 5. Graph of Viscosity versus Ethyl Stearate Mass Fraction at 40° C

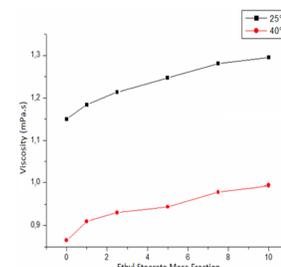


Figure 6. Graph of Viscosity versus Ethyl Stearate Mass Fraction at 25° C and 40° C

O estudo reológico do sistema indica que com o aumento da concentração de estearato de etila em etanol (%m/m), a viscosidade da solução também aumenta. Isto é consistente considerando a massa molecular dos componentes da mistura binária. Quando a viscosidade é plotada em função da fração molar de estearato de etila é observada uma leve curvatura, para ambas as temperaturas, sendo fração limite 10% (m/m) – Figura 6. O máximo de viscosidade observado em 10% (m/m) é provavelmente relacionado a agregação e/ou a interação entre as moléculas de estearato de etila. Após este ponto, a curva tem um comportamento similar a curva de uma função exponencial para temperatura igual a 40° C. Em 25° C, entretanto, ocorre a formação de cristais de estearato de etila e nenhuma medida pode ser realizada.

• ESPALHAMENTO DINÂMICO DA LUZ (DLS)

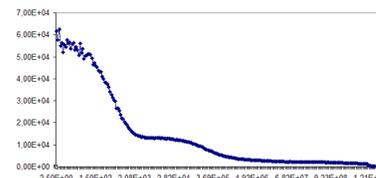


Figura 7. Função de Correlação para solução 20% (m/m) estearato de etila a 40° C

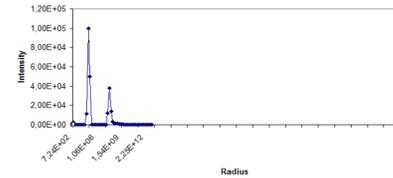


Figura 8. Função de Distribuição para solução 20% (m/m) estearato de etila a 40° C na qual o primeiro máximo de provávelmente corresponde a o raio do agregado em solução.

Foi observado um constituinte principal com $R_H = 1$ nm, o que é consistente com um agregado esférico (i.e., similar a uma micela) de moléculas estearato de etila em etanol. O ajuste da curva como um decaimento exponencial indicam uma análise confiável até alguns ms, assim o segundo pico da Figura 8 ainda não pode ser atribuído. As Figuras 7 e 8 são representativas, os experimentos foram repetidos inúmeras vezes ($N > 10$). Apesar da pequena diferença do índice de refração dos materiais em fase líquida (0.07), as medidas de R_H foram reprodutíveis.

• ESPECTROSCOPIA DE FEMTOSSEGUNDOS ESTIMULADA PELA ESPECTROSCOPIA RAMAN

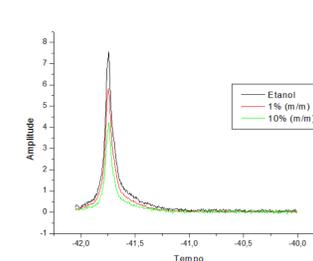


Figura 9. Perfil Temporal para etanol e soluções 1% e 10% (m/m) estearato de etila

A amplitude do sinal cai com o aumento da concentração do éster, como pode ser visualizado na Figura 9. Ou seja, a substituição de moléculas de etanol, que são mais polarizáveis, por moléculas de éster, menos polarizáveis devido a grande cadeia de carbonos, resulta na redução da birrefringência do meio, portanto a uma diminuição da amplitude do sinal detectado.

A próxima etapa será trabalhar no processamento do sinal para obter um espectro Raman e aplicar a técnica para outras frações molares e temperaturas.

Perspectiva

Apresentar o design e a construção do aparato OHD-OKE com a caracterização do pulso por SHG-FROG. O instrumento é usado para caracterizar a dinâmica molecular do estearato de etila em etanol.

Agências Financiadoras: Capes, CNPq, FAPESP, INCT