

Utilização de técnicas fototérmicas na determinação de
propriedades térmicas de sólidos e gases

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

Universidade Estadual do Norte Fluminense
Centro de Ciência e Tecnologia

Campos dos Goytacazes
Novembro - 2010

Utilização de técnicas fototérmicas na determinação de
propriedades térmicas de sólidos e gases

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

"Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia
da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, como parte das exigências para obtenção
do título de Doutor em Ciências Naturais."

Orientador: Prof. Helion Vargas

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

NOVEMBRO 2010

Utilização de técnicas fototérmicas na determinação de propriedades térmicas de sólidos e gases

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

"Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais."

Aprovada em de de

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Carlos Bento - UEM

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio - UENF

Prof. Dr. Helion Vargas - UENF (Orientador)

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador prof. Helion Vargas, pelos ensinamentos em ciência e pesquisa, pela amizade e confiança em mim depositados. Compreensão e incentivo irrestritos.

Meu agradecimento especial ao prof. Antônio Carlos Bento pelas contribuições fundamentais para a realização deste trabalho, pela parceria e pela disposição constante.

Agradeço aos meus pais, João e Cláudia, pelos incentivos, suporte, carinho e por serem exemplos a seguir. À minha irmã, Amanda, pela alegria trazida à todos os momentos. Ao meu irmão Edmundo e cunhada Manuela pela amizade e carinho. À minha avó pela luz e à todos os familiares pela torcida.

Ao engenheiro Israel Esquef pela parceria indispensável a realização deste trabalho e aos técnicos Luiz e Sérgio pela constante cooperação.

À todos do LCFIS, professores e alunos com quem convivi durante muitos anos e que fizeram essa jornada mais leve e prazerosa, em especial aos professores Marcelo Gomes, Marcelo Stell, Roberto Faria e Juraci.

Agradeço, ainda, aos amigos professores e funcionários do Instituto Federal Fluminense - Campus Macaé, André Bellieny, Luciano Braga, Ana Lúcia, César Lago, José Luiz, Karla, Fabiana de Pinho, Roberta, Nádia, Soraia, Germano, etc.

Por fim, agradeço à Capes pelo apoio financeiro.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Técnicas Fototérmicas	5
2.2	Ondas Térmicas	8
2.2.1	Características Gerais das Ondas Térmicas	13
2.2.2	Comparação com ondas eletromagnéticas	17
2.3	Espectroscopia Fotoacústica	18
2.3.1	Sinal Fotoacústico	21
2.3.2	Casos especiais	26
2.4	Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	28
2.5	Absorção Óptica em Vidros	30
2.6	Interferometria de Ondas Térmicas	36
3	Estudo de Vidros Dopados com Cromo	41
3.1	Introdução	41
3.2	Materiais e Métodos	42
3.2.1	Preparação das Amostras	42
3.2.2	Espectroscopia Fotoacústica - Arranjo Experimental	43
3.2.3	Medidas de Difusividade Térmica	46
3.2.4	Medidas de Capacidade Térmica	49
3.3	Resultados e Discussão	51
3.4	Conclusão	58

4	Investigação Espectroscópica de Vidros Dopados com Terras Raras	59
4.1	Introdução	59
4.2	Modelos Teóricos	60
4.2.1	Modelo <i>Rosencwaig-Gersho</i>	60
4.2.2	Modelo convencional para difusão térmica	61
4.2.3	Modelo convencional para expansão térmica	63
4.2.4	Modelo para expansão térmica e difusividade térmica combinadas - ETDT	64
4.2.5	Simulações do modelo combinado - ETDT	66
4.3	Materiais e Métodos	68
4.3.1	Preparação das amostras	68
4.3.2	Arranjo Experimental	70
4.4	Resultados e Discussão	72
4.4.1	Vidro dopado com Európio	72
4.4.2	Vidro codopado com Európio e Vanádio - Separação Espectral da Fase	75
4.4.3	Determinação do tempo de relaxação não-radiativo e do tempo característico de difusão	81
4.5	Conclusão	84
5	Interferômetro de Ondas Térmicas para Medidas Simultâneas	85
5.1	Introdução	85
5.2	Metodologia	86
5.2.1	Aparato experimental	90
5.3	Resultados e Discussão	91
5.4	Conclusão	94
6	Conclusões Gerais e Perspectivas	96
	Referências	99
	Apêndice I	108
	Apêndice II	115

Apêndice III

Lista de Figuras

2.1	Fenômenos que podem ocorrer pela interação de uma radiação modulada com uma amostra.	7
2.2	Diagrama esquemático da implementação do método fototérmico de <i>Ångström</i> para avaliação da difusividade térmica proposta por Patel. . .	9
2.3	Gráfico do comprimento de difusão térmica, μ , pela frequência da onda térmica para o alumínio (Al), cobre (Cu), óleo lubrificante e para o ar. .	14
2.4	Componentes refletidos e transmitidos das ondas térmicas numa camada de espessura L ilustrando a origem da interferência de ondas térmicas.	16
2.5	Desenho esquemático da célula fotoacústica cilíndrica (corte longitudinal), mostrando as posições da amostra (s), suporte (b), coluna de gás (g) e microfone.	21
2.6	Mecanismos de geração do sinal fotoacústico. (a) difusão térmica (b) expansão térmica (c) flexão termoelástica	23
2.7	Amplitude q e fase ϕ de Q . Em que $Q = Q_1 + jQ_2 = q \exp(-i\phi)$	26
2.8	Desenho esquemático da célula fotoacústica aberta.	29
2.9	Esquema mostrando uma rede hipotética: cristal de sílica, que apresenta periodicidade estrutural e vidro de sílica, amorfa que não apresenta periodicidade estrutura de longo alcance.	31
2.10	Contraste do comportamento volume específico-temperatura apresentado por materiais cristalinos e amorfos(vidro).	32
2.11	Espectros de absorção de alguns íons de metais de transição(Skoog <i>et al.</i> , 2002).	33
2.12	Efeito do campo ligante nas energias dos orbitais d (Skoog <i>et al.</i> , 2002).	34
2.13	Espectro de absorção típicos de íons lantanídeos(Skoog <i>et al.</i> , 2002).	35
2.14	Esquema da cavidade ressonante de ondas térmicas.	38

2.15	Curvas teóricas do sinal em fase e em quadratura para a cavidade preenchida com ar.	40
3.1	Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica.	43
3.2	Espectro de emissão da fonte de luz. Frequência de modulação: 17Hz	44
3.3	Célula Fotoacústica	45
3.4	Esquema da montagem experimental utilizada para a determinação da difusividade térmica.	46
3.5	Montagem experimental usada para a determinação da capacidade térmica específica a pressão constante.	50
3.6	Espectro fotoacústico para o vidro LSCA dopado com 0,001% mol de Cr_2O_3 e 0,05% mol de Cr_2O_3 . A linha tracejada corresponde ao vidro puro.	51
3.7	Deconvolução Gaussiana do espectro do sinal fotoacústico da amostra com 0,001% Cr_2O_3 mostrando as bandas de absorção em 380 nm e outra em 620 nm.	52
3.8	Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a banda de 380nm (a) e para a banda de 620 nm (b). A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.	53
3.9	Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a banda de 380nm (a) e para a banda de 620nm (b). A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.	54
3.10	Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação obtida na Célula Fotoacústica Aberta para determinação da difusividade térmica. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.	55
3.11	Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação obtida na Célula Fotoacústica Aberta para determinação da difusividade térmica. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.	56
3.12	Evolução da temperatura na superfície oposta à iluminação em função do tempo para a amostra de vidro LSCA dopado com cromo na concentração de 0,001% mol.	57

4.1	Geometria para expansão térmica e difusão térmica na câmara fotoacústica (gás).	62
4.2	Geometria para o modelo combinado de expansão e difusão térmica na câmara fotoacústica.	64
4.3	Simulação para o modelo combinado em função da frequência de modulação, curvas para a amplitude normalizada para o modelo combinado (ETDT), para difusão pura e expansão pura.	67
4.4	Simulação para o modelo combinado em função da frequência de modulação, curvas para a fase normalizada para o modelo combinado (ETDT), para difusão pura e expansão pura.	68
4.5	Foto do forno a vácuo utilizado para preparação das amostras.	69
4.6	Foto as amostras prontas.	70
4.7	Arranjo Experimental da técnica de Espectroscopia Fotoacústica.	71
4.8	Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Eu_2O_3	72
4.9	Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Eu_2O_3 na faixa de 300-650nm obtido previamente no Laboratório de Ciências Físicas da UENF.	73
4.10	Deconvolução Gaussiana dos espectros do sinal fotoacústico das amostras LSCAS + Eu_2O_3 (a) até (e) e (f) Área das Gaussianas relativas as bandas em 280, 350 e 420nm em função da concentração de Eu_2O_3	74
4.11	Espectro fotoacústico para vidro base, LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 e LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_3	75
4.12	Deconvolução gaussiana do espectro do sinal fotoacústico para a amostra co-dopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_3	76
4.13	Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico $S(\lambda)$	77
4.14	Fase do sinal fotoacústico das amostras base (LSCAS) e codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função do comprimento de onda.	78
4.15	Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 1.	79

4.16 Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 2.	80
4.17 Fase do sinal fotoacústico da amostra co-dopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 3 e 4.	81
4.18 Amplitude do sinal fotoacústico da amostra codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função da frequência de modulação para cada banda de absorção.	82
4.19 Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função da frequência de modulação para as bandas de absorção centradas em 280 nm, 350 nm e 620nm. A linha sólida corresponde ao ajuste da fase da Equação 4.16 aos dados experimentais.	83
5.1 Geometria do analisador fototérmico de gases.	86
5.2 Esquema do interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas.	87
5.3 Esquema do aparato experimental do interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas.	91
5.4 Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente (t=0) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o CO_2	92
5.5 Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente (t=0) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o metano CH_4	93
5.6 Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente (t=0) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o etano C_2H_6	93

Lista de Tabelas

3.1	Resultados para tempo de relaxação não radiativo (τ) e tempo característico de difusão térmica (τ_β).	54
3.2	Difusividade térmica (α), capacidade térmica específica (ρc_p), condutividade térmica (k) e calor específico (c_p) para a amostra de vidro LSCA dopado com cromo.	57
4.1	Composição em porcentagem de massa dos compostos para cada amostra.	69
4.2	Valores de θ'_i , θ_i e Ψ_{ij} para as bandas de absorção em 280, 350, 420 e 600 nm da amostra co-dopada com 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_3	80
4.3	Resultados dos ajustes da fase do sinal aos dados experimentais: τ e τ_β para cada banda da amostra co-dopada com Eu_2O_3 e V_2O_3 e valores calculados para β	84
5.1	Valores de efusividade térmica (ϵ) e difusividade térmica (α) determinados simultaneamente, e valores de condutividade térmica (k) e capacidade térmica específica (ρc) calculados para os gases CO_2 , CH_4 e C_2H_6 . Os valores da literatura foram retirados das referências: (Lide, 1994) (Reid <i>et al.</i> , 1987).	94

Resumo

No presente trabalho foram utilizadas técnicas fototérmicas para determinar propriedades termo-físicas de gases de interesse ambiental e de vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) dopado com diferentes íons dos metais de transição e terras raras e em diferentes concentrações.

Nesta tese é proposta uma técnica fototérmica nova, simples e rápida que realiza medidas simultâneas de duas propriedades térmicas (difusividade e efusividade térmica) é proposta. A técnica, que consiste de uma combinação de dois métodos bem estabelecidos: uma célula fotoacústica e uma célula piroelétrica, é discutida. Gases de interesse ambiental como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e etano (C_2H_6) foram investigados por esta técnica, que permite uma caracterização térmica completa, já que outras propriedades como a condutividade térmica e efusividade térmica têm relação direta com a difusividade e efusividade determinadas.

Vidros LSCAS dopados com Európio, Vanádio e Cromo foram estudados sobre seu comportamento óptico através da espectroscopia fotoacústica. Espectros de absorção desses íons na região do visível, mais especificamente na faixa de 200 a 800 nm, foram obtidos. Através do método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico, foi possível separar as contribuições para o espectro de cada íon absorvedor em amostras dopadas com dois íons metálicos. Foram determinados, também, os tempos de relaxação não radiativos e os tempos característicos de difusão térmica de cada íon absorvedor nas amostras.

Um novo modelo foi desenvolvido para a investigação de propriedades termo-ópticas das amostras de vidro dopado com Terras Raras que apresentaram um comportamento intermediário entre o mecanismo de difusão e o mecanismo de expansão térmica para geração do sinal fotoacústico.

Para o estudo das propriedades térmicas de vidros dopados foram utilizados a célula fotoacústica aberta (OPC) e um calorímetro para determinação da capacidade térmica específica. De posse dessas duas propriedades, foi possível ao obter indiretamente duas outras propriedades como a condutividade térmica e a efusividade térmica, realizando uma caracterização térmica completa desse tipo de material.

Abstract

In this work we used photothermal techniques to determine thermo-physical properties of gases of environmental interest and glass doped with different metal ions in different concentrations.

A new photothermal technique, simple and fast that performs two simultaneous measurements of thermal properties (thermal diffusivity and effusivity) is proposed. The technique, which consists of a combination of two well-established methods: a photoacoustic cell and a pyroelectric cell, is discussed. Gases like carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4) and ethane (C_2H_6) were investigated by this technique, which allows a complete thermal characterization, since other properties such as thermal conductivity and thermal effusivity are related directly to the diffusivity and effusivity determined.

Glasses doped with Europium, Vanadium and Chromium were studied on their optical behavior by photoacoustic spectroscopy. Absorption spectra of these ions in the visible region, specifically in the range of 200 nm to 800 nm were obtained. Using the method of separation of spectra in the photoacoustic phase, it was possible to separate contributions to the spectrum of each ion absorber in samples containing two metal ions. Were determined also the non-radiative relaxation times and the characteristic times of thermal diffusion of each ion absorber in the samples.

A combined model was developed for the treatment of glass samples doped with Rare Earth elements that showed a behavior that combines the diffusion mechanism and the mechanism of thermal expansion to generate the photoacoustic signal.

To study the thermal properties of doped glasses were used an open photoacoustic cell (OPC) and a calorimeter to determine the specific heat capacity. With these two properties, it was possible to obtain indirectly two other properties such as thermal conductivity and thermal effusivity, performing a complete thermal characterization of the material.

Capítulo 1

Introdução

A ciência fototérmica obteve um rápido desenvolvimento nos últimos anos e tem produzido um grande número de instrumentos analíticos com uso nos setores acadêmicos e comerciais. Este é um campo de estudo multidisciplinar que, atualmente, congrega físicos, engenheiros, químicos e biólogos. A ciência fototérmica abrange um grande número de técnicas e fenômenos baseados no efeito fototérmico, que consiste na conversão da energia óptica absorvida em calor. Essas técnicas utilizam essencialmente a detecção da flutuação de temperatura de um dado material para determinar as suas propriedades, onde essa variação de temperatura é resultante de processos de desexcitação não radiativos que ocorrem devido à absorção de luz modulada.

A maioria dos materiais (sólidos, líquidos e gases) absorve energia eletromagnética que, eventualmente, é convertida em energia térmica. É comum que os estados eletrônicos excitados em átomos ou moléculas percam sua energia de excitação por uma série de transições não radioativas que resultam, em geral, no aquecimento do material. Estes processos são a origem do efeito fototérmico e suas técnicas.

Atualmente destaca-se a caracterização de materiais líquidos e gasosos através das técnicas fototérmicas, que têm grande importância para estudos ambientais e para desenvolvimento de dispositivos de monitoração ambiental. Podemos citar recentes aplicações dessas técnicas nas áreas de agricultura (Silva *et al.*, 2003); (Lima *et al.*, 2003) e ciências ambientais (Schramm *et al.*, 2003b). Além de ser uma eficiente ferramenta para caracterização não destrutiva de propriedades térmica, óptica e estrutural de diferentes materiais sólidos (polímeros, semicondutores, cerâmicas); (Poley

et al., 2005); (Santos *et al.*, 2002); (Siqueira *et al.*, 2008); (Kimura *et al.*, 2001).

Em geral, a caracterização de propriedades termo-físicas de líquidos, vapores e gases utiliza uma instrumentação complexa e uma análise de dados complicada. Por isso, para o caso de materiais líquidos e principalmente gasosos, a maioria das investigações utiliza a técnica fotoacústica (Sigrist, 1994); (Lima *et al.*, 2001a) que permite a caracterização com sensibilidade e seletividade.

Uma técnica fototérmica alternativa utilizada para medir propriedades termo-físicas de gases foi primeiramente discutida por Bennett e Patty (Bennett e Patty, 1982) e mais tarde explorada por Shen e outros (Shen *et al.*, 1998). Inicialmente esta técnica foi chamada de Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas, depois denotada de Interferometria de Ondas Térmicas por outros autores (Lima *et al.*, 2000b).

Shen e outros (Shen *et al.*, 1998) obtiveram sucesso na demonstração da praticabilidade da detecção piroelétrica de ondas térmicas se propagando através de um *gap* de ar entre um sensor piroelétrico e outro material, este, por sua vez, agindo como a fonte de ondas térmicas. Assim, puderam demonstrar que a difusividade térmica do ar pode ser medida através da cavidade ressonante com precisão.

A Interferometria de Ondas Térmicas (IOT) foi recentemente desenvolvida e vem sendo utilizada em diversas aplicações, como, por exemplo, para monitorar difusão de vapores de hidrocarbonetos no ar (Lima *et al.*, 2002), assim como para caracterizar difusividade térmica de líquidos e gases (Lima *et al.*, 2001b) e detectar adulterantes em combustíveis automotores (Lima *et al.*, 2004) e, de uma forma mais geral, como analisador de gases.

Neste trabalho é apresentado um método fototérmico novo, simples e rápido que realiza medidas simultâneas de duas propriedades térmicas de gases e misturas: difusividade térmica e efusividade térmica. O método consiste, essencialmente, na combinação de duas técnicas fototérmicas bem estabelecidas, que resultou num instrumento analítico composto de uma célula fotoacústica e uma célula piroelétrica de ondas térmicas, separadas por uma folha de alumínio absorvedora. A obtenção simultânea dessas duas propriedades permite uma caracterização térmica completa dos gases, já que propriedades como condutividade térmica e capacidade térmica específica têm relação direta com as primeiras.

No caso de materiais sólidos, temos presenciado o desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações científicas e tecnológicas. Destacam-se: vidros

dopados, cerâmicas, semicondutores, supercondutores, compósitos, polímeros biodegradáveis, materiais magnéticos, materiais biocompatíveis, etc. Os vidros dopados com íons de metais de transição e íons das terras raras, materiais estudados neste trabalho, têm sido utilizados em aplicações tecnológicas especiais devido à evolução dos métodos de análise, que permitiram a descoberta de inúmeras propriedades dos mesmos.

Recentemente, os vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCA) apareceram como candidatos para o desenvolvimento de novos *lasers* de estado sólido por apresentar boas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e espectroscópicas. A maioria das investigações está focada em vidros LSCA dopados com íons das terras raras (Nd, Pr, Ce, Eu, Er, Yb, Tm), todavia as propriedades termo-ópticas desses sistemas vítreos ainda são escassas.

Os vidros dopados com cromo são de grande interesse no desenvolvimento de *lasers* no infravermelho próximo, principalmente pela facilidade de fabricação e baixo custo desses materiais quando comparados aos materiais cristalinos. Em função disso, vários trabalhos foram publicados recentemente sobre o tema (Murata *et al.*, 1997); (Munin *et al.*, 1997); (Wu *et al.*, 1996); (Choi *et al.*, 2000); (Malyarevich *et al.*, 2005). Porém, ainda é limitada a informação sobre as propriedades termo-ópticas de vidro LSCA dopado com cromo.

Para o estudo de propriedades térmicas e ópticas de vidros dopados podem ser utilizados, com sucesso, técnicas fotoacústicas como a espectroscopia fotoacústica (PAS) e a célula fotoacústica aberta. Nas técnicas fotoacústicas a detecção é feita por um microfone, que capta as variações de pressão na forma de ondas acústicas geradas pela variação de temperatura na amostra. A geração de um sinal acústico dentro de uma célula fechada que contém um gás (geralmente ar) caracteriza o efeito fotoacústico.

Durante o desenvolvimento deste trabalho de doutorado foram publicados os seguintes artigos:

1. Souza Filho, N. E. ; Nogueira, A. C. ; Rohling, J. H. ; Baesso, M. L. ; Medina, A. N. ; Siqueira, A. P. L. ; Sampaio, J. A. ; Vargas, H. ; Bento, A. C. . Investigation of doped calcium aluminosilicate glass: A coupling between thermal-expansion and thermal-diffusion models for assessment of nonradiative relaxation time and characteristic diffusion time. *Journal of Applied Physics*, v. 106, p. 1, 2009.

2. Siqueira, A. P. L. ; Sampaio, J. A. ; Filadelpho, M. C. ; Andrade, A. A. ; Vargas, H. . A photothermal study on chromium doped low silica calcium aluminate glass. *Chemical Physics Letters*, v. 459, p. 175-179, 2008.

3. Siqueira, A. P. L. ; Esquef, I. ; da Silva, M. G. ; Miranda, L. C. M. ; Vargas, H. . An improved photothermal gas analyser: Monitoring of simultaneous thermal diffusivity and thermal effusivity. *The European Physical Journal - Special Topics*, v. 153, p. 431-433, 2008.

4. Esquef, I. ; Siqueira, A. P. L. ; da Silva, M. G. ; Vargas, H. ; Miranda, L. C. M. . Photothermal Characterization of Natural Gas Automotive Fuel. *Measurement Science & Technology*, v. 17, n. 6, p. 1385-1389, 2006.

5. Esquef, I. ; Siqueira, A. P. L. ; da Silva, M G ; Vargas, H. ; Miranda, L. C. M. . Photothermal Gas Analyzer for Simultaneous Measurements of Thermal Diffusivity and Thermal Effusivity. *Analytical Chemistry (Washington)*, 2006.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Técnicas Fototérmicas

As técnicas fototérmicas englobam uma grande variedade de fenômenos e métodos baseados na conversão de energia óptica em calor. A energia óptica absorvida é convertida em energia térmica em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Embora os processos de absorção nos materiais sejam seletivos, é comum aos estados excitados em átomos e moléculas perderem sua energia de excitação através de uma série de transições não-radiativas que resultam em aquecimento do material. Tais processos constituem a base para a ciência fototérmica (Almond e Patel, 1996).

Nos últimos anos as técnicas fototérmicas, já estabelecidas no meio científico, tem alcançado grande importância na caracterização não destrutiva de propriedades óptica, térmica e estrutural de diferentes materiais. Um grande número de aparatos experimentais vem sendo desenvolvidos com a finalidade de explorar o efeito fototérmico, que incluem: o efeito piezoelétrico, efeito piroelétrico, emissão de radiação infravermelha, o efeito miragem, etc. Dentre as técnicas mais utilizadas podemos citar: espectroscopia fotoacústica (Siqueira *et al.*, 2008); (Oliveira *et al.*, 2008), célula fotoacústica aberta (Mesquita *et al.*, 2006); (Pinto Neto *et al.*, 1990), interferometria de ondas térmicas (Lima *et al.*, 2000a); (Lima *et al.*, 2001c), espectrometria de lente térmica (Jacinto *et al.*, 2005a, 2005b), microscopia fototérmica (Bertussi, 2006), calorímetro de relaxação térmica (Poley *et al.*, 2005) e detecção fotopiroelétrica (Moreira *et al.*, 2005).

Os principais componentes de um sistema fototérmico são:

- Uma fonte de excitação - podem ser fontes incoerentes como lâmpadas e filamentos ($0,2$ a $30 \mu m$) ou coerentes como lasers de CO_2 ($10,6 \mu m$), de hélio-neônio (por ex. $632,8 nm$), de rubi ($694,2 nm$), de argônio (por ex. 488 e $514 nm$), etc.
- um modulador - a modulação pode ser mecânica utilizando um disco circular com furos; pode ser elétrica direta, utiliza um circuito que alterna diretamente a corrente do laser (ex. laser diodo); ou a modulação pode ser eletro-óptica, onde o feixe de laser passa por um cristal não-linear que funciona como um polarizador onde é aplicado um campo elétrico modulado.
- um detector - a detecção pode ser fotoacústica (utiliza microfones), piezoelétrica, infravermelha, fotopiroelétrica, etc.
- um processador de sinais e sistema de exposição do sinal - sistemas que permitam extrair dados de boa qualidade de sinais ruidosos. Em geral é utilizado um amplificador *Lock-in* que permite obter um sinal vetorial de saída que contém a amplitude e fase do sinal fototérmico utilizando um sinal de referência.

Para cada aplicação é necessária uma diferente combinação destes componentes. Embora a natureza de uma aplicação possa, por muitas vezes, determinar o tipo de fonte a ser utilizada, a escolha do detector pode não ser tão simples. Geralmente as técnicas se diferenciam pela forma de detecção do sinal. Atualmente há uma grande quantidade de esquemas de detecção que foram desenvolvidos para monitorar os fenômenos fototérmicos e de ondas térmicas (Vargas e Miranda, 2003).

Todos os sistemas fototérmicos empregam uma fonte modulada de radiação eletromagnética para gerar um aquecimento periódico na amostra. A energia eletromagnética absorvida pela amostra é convertida em energia térmica e como resultado do aquecimento periódico ocorrem transformações físicas na amostra e no meio em que se encontra.

Microscopicamente, a onda eletromagnética incidente sobre a amostra interage com seus átomos ou moléculas excitando estados eletrônicos ou vibracionais. O retorno ao estado fundamental (desexcitação) envolve uma série de decaimentos radiativos e não radiativos. Entre os radiativos, pode-se citar a fluorescência, luminescência

e reações fotoquímicas.

Quando estados eletrônicos excitados em átomos ou moléculas perdem sua energia através de transições não radiativas, estas resultam, em geral, no aquecimento do material (relaxação térmica). Estes processos são a origem do efeito fototérmico e suas técnicas.

A Figura 2.1 ilustra o esquema dos fenômenos que resultam da exposição da superfície de uma amostra à incidência de luz periódica localizada. Além disso, a mudança da temperatura da amostra produz efeitos secundários como: a emissão periódica de infravermelho da superfície, a expansão térmica periódica que resulta em distorção da superfície, a geração e propagação de ondas acústicas, a variação de propriedades ópticas da superfície como reflectividade e uma variação do gradiente de índice de refração do gás ou meio transparente que esteja em contato com a superfície aquecida (Almond e Patel, 1996).



Figura 2.1: Fenômenos que podem ocorrer pela interação de uma radiação modulada com uma amostra.

A magnitude do sinal fototérmico depende de parâmetros da amostra, como o coeficiente de absorção óptica (β), a eficiência térmica (η) e de propriedades termofísicas, tais como a difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e a capacidade térmica por unidade de volume (ρc).

O fenômeno fototérmico foi descoberto por Alexander G. Bell, em 1880, nas suas experiências com o telefone, onde um feixe de luz solar modulado pela voz conseguia transmitir a própria voz ao longo de uma distância de 213 m. A luz transmitida era focalizada em uma célula de selênio conectada a um circuito elétrico de um telefone, a resistência do selênio era modulada pela luz e conseqüentemente pela voz e, desta

forma, reproduzindo a voz em um receptor.

Assim, Bell demonstrou, mesmo que ainda não diretamente, a capacidade de um material produzir som devido à absorção óptica de luz modulada, chamado de efeito fotoacústico. Essa descoberta foi a base para a espectroscopia fotoacústica, a mais antiga técnica fototérmica, e que mais tarde também permitiu o desenvolvimento do conceito de ondas térmicas com a teoria de Rosencwaig e Gersho, conhecida como modelo RG (Rosencwaig e Gersho, 1976), conduzindo, assim, ao surgimento de novas técnicas com um grande número de aplicações.

2.2 Ondas Térmicas

O princípio do efeito fototérmico é gerar um aquecimento periódico no material, onde essa temperatura modulada resultante depende de detalhes específicos da propagação térmica no meio e das características de absorção óptica do material. Como a fonte de calor é periódica/modulada, é natural que se tente adotar os princípios físicos de ondas para explicar o fenômeno, pois esses princípios explicam, com sucesso, outros fenômenos periódicos, como por exemplo as ondas elásticas.

Historicamente, em 1822, J. Fourier publicou *La Theorie Analytique de la Chaleur* (teoria analítica do calor) em que a análise matemática de Fourier já mostrava que problemas de condução térmica em sólidos poderiam ser explicados como uma série de ondas. Fourier e Poisson utilizaram as oscilações periódicas diárias de temperatura na superfície da Terra para estimar as propriedades térmicas das rochas próximas à superfície. As equações que eles utilizaram são idênticas àquelas usadas para descrever a geração de ondas térmicas, em altas frequências, nos experimentos fototérmicos modernos.

Em 1861, *Ångström* utilizou um método de "temperatura-onda" para determinar a difusividade térmica de uma haste longa. Uma ponta da haste era aquecida periodicamente e a temperatura, também periódica, alcançada na outra ponta era medida e comparada com a primeira. A difusividade era determinada pela atenuação da onda e pelo atraso na sua fase entre as temperaturas periódicas nos dois pontos. E novamente, as equações empregadas são as mesmas utilizadas no tratamento moderno

de ondas térmicas.

Um método fototérmico simples que implementa o método de *Ångström* (Almond e Patel, 1996) é o apresentado na Figura 2.2.

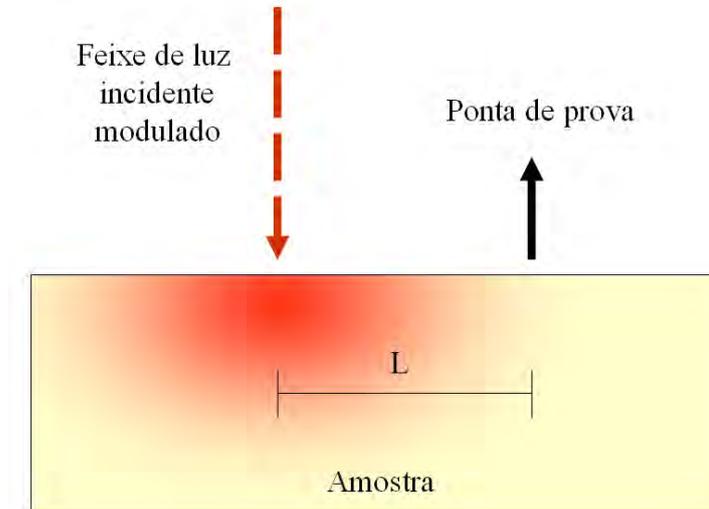


Figura 2.2: Diagrama esquemático da implementação do método fototérmico de *Ångström* para avaliação da difusividade térmica proposta por Patel.

Um laser é utilizado para produzir um aquecimento modulado em um ponto na superfície da amostra e uma ponta de prova é utilizada para medir o atraso na fase da temperatura superficial em outro ponto a uma certa distância. Assumindo a distância entre os pontos de aquecimento e detecção fixa, este atraso de fase depende somente da difusividade térmica da amostra, para o caso da amostra ser opticamente opaca e semi-infinita.

$$\phi = L\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.1)$$

Onde α é a difusividade térmica do material, ω é a frequência angular da iluminação periódica, L é a distância entre os pontos e ϕ é o atraso na fase.

Neste ponto é interessante definir que a difusividade térmica de um material é um parâmetro de transporte térmico o qual está relacionado com a taxa de difusão do calor em um meio. Sua magnitude é determinada pela razão entre a condutividade térmica, k , e o produto do calor específico, c pela densidade, ρ . Este produto, ρc , também é chamado de capacidade térmica volumétrica.

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (2.2)$$

A utilização do tratamento de ondas para o calor pode ser considerado como uma redescoberta, que mais tarde (década de 80) permitiu o desenvolvimento do conceito de ondas térmicas.

Sempre que há diferença de temperatura em um meio, ou entre corpos, ocorre transferência de calor. Essa transferência de calor para um corpo, ou que vem do corpo, ocorre por uma combinação de processos de condução, convecção e radiação. Em materiais sólidos a energia térmica é transferida por vibrações da rede (fônons), e ainda no caso de metais por elétrons de condução.

No caso da transferência de calor por convecção ocorrem dois processos, a energia é transferida devido ao movimento aleatório de moléculas (difusão) e pela transferência de energia térmica através do movimento de um volume macroscópico de um fluido (gás) em contato com uma superfície aquecida.

A transferência de calor por radiação é característica de toda matéria a uma temperatura maior que o zero absoluto, ocorre pela emissão de energia eletromagnética. A energia irradiada é transportada por ondas eletromagnéticas (fótons), o que não requer nenhum meio de condução, em contraste com os mecanismos de condução e convecção.

Esses processos de transferência de calor podem ser quantificados por equações apropriadas que permitem calcular a quantidade de energia que é transferida por unidade de tempo. Para a condução a equação é conhecida como a *lei de Fourier*, onde para um fluxo unidimensional de calor:

$$q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.3)$$

O fluxo de calor q_{cd} (W/m^2) é a taxa de calor transferido por unidade de área na direção x que é proporcional ao gradiente de temperatura nessa direção, $\partial T/\partial x$. A constante de proporcionalidade k é a condutividade térmica (W/mK), que é característico do material. O sinal negativo é explicado pelo fato de que o calor é transferido na direção em que a temperatura decresce.

Para o fluxo de calor convectivo, a equação é:

$$q_{cv} = h(T_s - T_\infty) \quad (2.4)$$

Onde q_{cv} , o fluxo de calor convectivo (W/m^2), é proporcional à diferença entre as temperaturas da superfície e do fluido, T_s e T_∞ respectivamente. A constante de proporcionalidade h (W/m^2K) é o coeficiente de transferência de calor convectivo.

Para transferência por radiação, o fluxo de energia emitido por um corpo é dado pela lei de Stefan-Boltzmann para uma superfície real:

$$q_{rd} = \epsilon \sigma_{SB} T^4 \quad (2.5)$$

Em que T é a temperatura absoluta da superfície (K), σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$) e ϵ é a emissividade, um parâmetro que caracteriza as propriedades radiativas da superfície, tem seu valor máximo igual a 1 para o corpo negro.

Para maioria dos experimentos fototérmicos as mudanças de temperaturas induzidas são bem pequenas, por isso somente é considerado o efeito da transferência de calor por condução.

A análise do efeito fototérmico necessita determinar a temperatura de um meio sob certas condições, como o tipo de aquecimento, o que pode impor condições de contorno específicas.

Para a investigação de propriedades termo-físicas da matéria nas fases condensadas e gasosas, as técnicas fototérmicas utilizam, então, as ondas térmicas, já que o calor pode ser tratado como onda, como é conhecido desde a época de *Ångström*.

Uma forma de explicar a geração e propagação das ondas térmicas é através da utilização da equação clássica de difusão acoplada a uma força oscilatória.

Considere um meio semi-infinito, homogêneo e isotrópico que está sujeito a um aquecimento harmônico plano da forma $(Q_0/2)[1 + \cos(\omega t)]$, onde Q_0 é a intensidade da fonte, ω é a frequência angular de modulação da fonte de calor e t é o tempo. Se a camada superficial aquecida ocupa o plano y-z em $x = 0$, a distribuição de temperatura no sólido pode ser obtida pela equação de difusão de calor unidimensional em x e no tempo t :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0, t > 0 \quad (2.6)$$

Uma condição de contorno que deve ser considerada está no fato de que a energia térmica periódica aplicada na superfície de um material sólido (por exemplo um metal) é dissipada por condução para seu interior, logo:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.7)$$

De um modo geral, a equação anterior pode ser considerada como a parte real da seguinte expressão:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + \exp(j\omega t)] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.8)$$

onde $j = \sqrt{-1}$.

Então, o aquecimento se divide em duas partes $Q_0/2$ e $(Q_0/2)\exp(j\omega t)$, produzindo um aumento contínuo de temperatura e uma variação periódica, respectivamente. Para a técnica fototérmica o interessante é a componente periódica, assim a componente contínua será omitida da solução a seguir. Para resolver a equação 2.6, assumimos que a componente periódica tem uma solução da forma:

$$T(x, t) = T(x)e^{j\omega t} \quad (2.9)$$

E substituindo a equação 2.9 na equação 2.6, obtemos:

$$e^{j\omega t} \left(\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0 \quad (2.10)$$

Descartando o fator temporal, a solução geral para a dependência espacial da temperatura pode ser escrita da forma:

$$T(x) = Ae^{(-\sigma x)} + Be^{(\sigma x)}, \quad (2.11)$$

onde σ é o número de onda complexo de difusão e é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} = \sqrt{j} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \quad (2.12)$$

Como $\sqrt{j} = \frac{1+j}{\sqrt{2}}$, a equação para o número de onda fica:

$$\sigma = (1 + j) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

A e B são constantes arbitrárias. Para encontrar estas constantes devemos notar que quando x tende para o infinito (devido a parte real do número complexo σ), $T(x)$ deve ser finito e conseqüentemente a constante B é zero. A expressão para A é encontrada aplicando a condição de contorno de continuidade de fluxo na superfície do material, em $x = 0$:

$$\frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-k)(-\sigma)A \exp(-\sigma x) \quad (2.14)$$

Do qual se obtém $A = Q_0/2k\sigma$, então a solução passa a ser:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} \exp(-\sigma x + j\omega t) \quad (2.15)$$

Substituindo o $-\sigma x$ por $(-x\sqrt{\omega/2\alpha} - jx\sqrt{\omega/2\alpha})$ e considerando que:

$$(1 + j) = \sqrt{2} \exp(j\pi/4) \quad (2.16)$$

logo a solução da equação 2.6 é dada por:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho ck\omega}} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}\right) \exp j\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.17)$$

Esta expressão é semelhante a obtida para a amplitude de uma onda eletromagnética na superfície de um condutor elétrico, como um metal. Assim, chegamos a expressão que caracteriza uma onda térmica que se origina na superfície de um material e que se propaga para seu interior.

2.2.1 Características Gerais das Ondas Térmicas

Como o calor pode ser tratado como onda e a onda térmica é similar às ondas de propagação normais, ela apresenta uma dependência espacial oscilatória da forma $\exp(jkx)$, e possui um vetor de onda dado por (parte real):

$$Re(\sigma) = \frac{1}{\mu}, \quad \mu = \left(\frac{2\alpha}{\omega}\right)^{1/2} \quad (2.18)$$

O parâmetro μ é chamado de comprimento de difusão térmica e mede o quanto a onda térmica penetra em uma amostra. Assim a equação 2.17 pode ser escrita da seguinte forma:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} \exp\left(\frac{-x}{\mu}\right) \exp j\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.19)$$

Uma diferença entre a onda térmica e ondas de propagação normais é que as ondas térmicas são fortemente amortecidas com um decaimento constante, igual ao comprimento de difusão térmica. Na figura 2.3 pode ser observado a relação entre o comprimento de difusão térmica, μ , e a frequência para diferentes materiais. As ondas térmicas se propagarão mais profundamente no material se o mesmo tiver uma difusividade térmica (α) alta ou se a frequência da onda térmica é baixa.

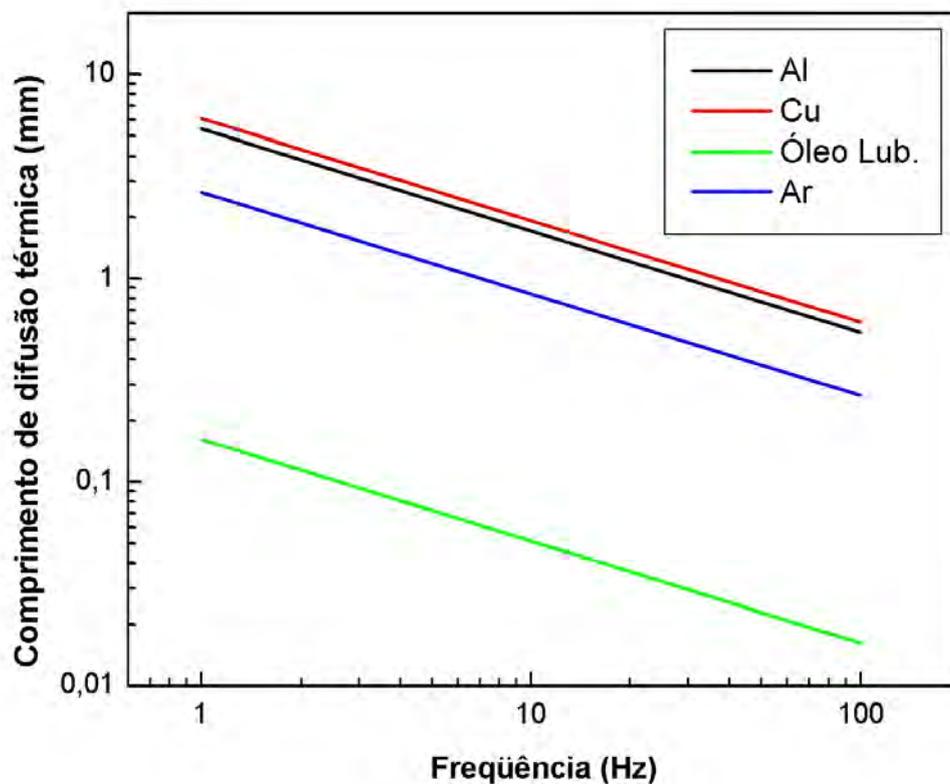


Figura 2.3: Gráfico do comprimento de difusão térmica, μ , pela frequência da onda térmica para o alumínio (Al), cobre (Cu), óleo lubrificante e para o ar.

As ondas térmicas são altamente dispersivas, sua velocidade de fase é geralmente definido como:

$$v = \omega \mu = \sqrt{2\alpha\omega} \quad (2.20)$$

Esta relação indica que ondas térmicas com altas frequências se propagam mais rapidamente do que ondas térmicas de baixas frequências. Além disso, há uma variação de fase progressiva da onda térmica entre a superfície ($x = 0$) e num ponto x da propagação. Essa variação pode ser dada por:

$$\varphi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.21)$$

A temperatura superficial resultante tem um o atraso na fase de -45° em relação a fonte de calor.

As ondas térmicas também tem uma impedância característica. A impedância de uma onda térmica pode ser definida como a razão entre a temperatura e a densidade de fluxo térmico, análogo a impedância elétrica, onde a densidade de fluxo térmico seria a densidade de corrente e a temperatura seria o campo elétrico:

$$Z = \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho ck}} \quad (2.22)$$

A impedância da onda térmica determina a magnitude da onda na superfície do material. A quantidade $\sqrt{\rho ck}$ na equação é conhecida como a efusividade térmica, (e). Baixos valores de efusividade térmica resultam em grandes amplitudes na temperatura superficial. Em geral, um material com alta difusividade também apresenta uma alta efusividade. Uma importante exceção é o ar, que tem uma alta difusividade (α) porém uma baixa efusividade (e), isso ocorre pela combinação de sua baixa condutividade (k) e baixa densidade (ρ), pois a efusividade é um produto da densidade pela condutividade.

As ondas térmicas ainda possuem outra característica importante: são refletidas e refratadas na interface de dois meios do mesmo modo que as ondas eletromagnéticas ou acústicas, como mostra a figura 2.4.

Desta forma, o ângulo incidente e refletido são iguais e as expressões para os coeficientes de reflexão e transmissão são equivalentes as expressões para ondas eletromagnéticas ou acústicas. Para incidência normal, ou seja ângulo incidente igual

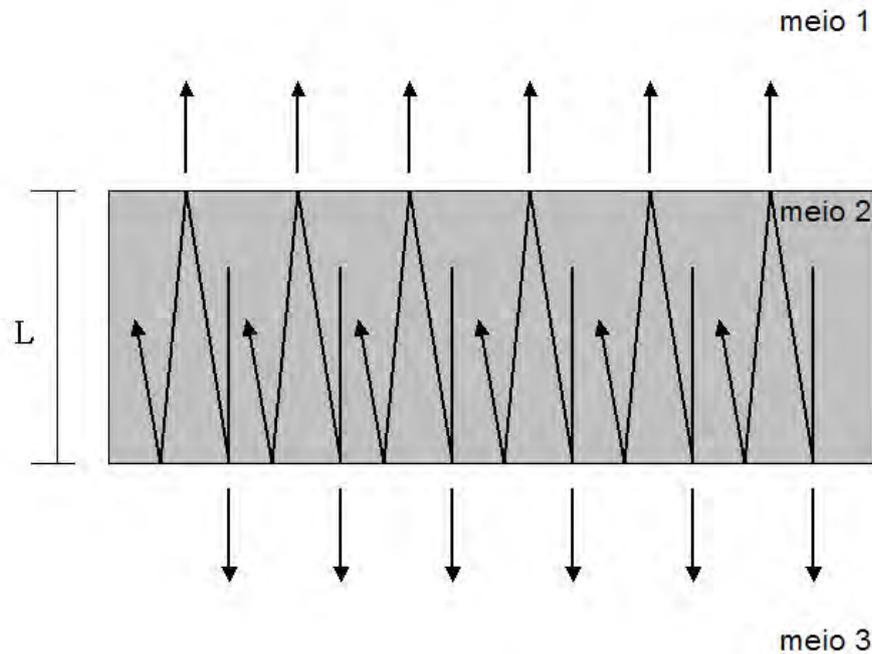


Figura 2.4: Componentes refletidos e transmitidos das ondas térmicas numa camada de espessura L ilustrando a origem da interferência de ondas térmicas.

a zero ($\theta_i = 0$), os coeficientes de reflexão (R) e transmissão/refração (T) são dados por:

$$R = \frac{1 - b}{1 + b}, \quad T = \frac{2}{1 + b} \quad (2.23)$$

Onde a magnitude destes coeficientes é determinada pelo parâmetro b , que representa a razão das efusividades térmicas dos dois meios e indica o quanto diferem estas efusividades.

$$b = \frac{e_1}{e_2} \quad (2.24)$$

Tendo estabelecidas as propriedades básicas das ondas térmicas e suas interações nas interfaces podemos prever a presença de ondas térmicas estacionárias, como fez Bennett e Patty em 1982. Considerando uma camada de espessura L de um material homogêneo onde está incidindo uma energia térmica periódica no regime termicamente fino (onde $L \ll \mu$), as ondas térmicas são refletidas nas interfaces, assim a acumulação destas ondas formam nós e antinós, o que pode ser matematicamente descrito por ondas estacionárias.

2.2.2 Comparação com ondas eletromagnéticas

Uma conhecida analogia entre resistência térmica e elétrica tratada em problemas de transferência de calor em camadas foi sugerida por Mansanares *et al.* em 1990 e foi generalizada por Lucio *et al.* em 1995. Eles mostraram que as equações originadas do modelo análogo de “resistência térmica” são válidas somente quando os materiais são termicamente finos (comprimento de difusão térmica muito maior do que o comprimento de cada camada). No caso de componentes termicamente grossos (comprimento de difusão térmica muito menor que o comprimento da camada), a equação para a difusividade térmica efetiva é obtida e depende não somente de parâmetros térmicos, mas da frequência de modulação também.

Porém, em experimentos fototérmicos, não só a diferença de temperatura é medida (analogia com a diferença de potencial), mas também a temperatura do próprio meio ou a resposta a essa temperatura. Podemos, então, considerar algumas diferenças entre ondas térmicas e ondas eletromagnéticas.

Para ondas eletromagnéticas a atenuação da onda está associada à transferência de energia das partículas carregadas no movimento das mesmas. Para as ondas térmicas a atenuação é devido à presença de capacidade térmica e à variação de temperatura no tempo (Gurecich *et al.*, 2003). Logo, a propriedade da matéria de acumular energia térmica é a principal razão da atenuação da onda térmica, o que explica porque o decaimento com a distância x é fortemente acentuado com o aumento da capacidade térmica e com a frequência de modulação.

O fluxo de calor é um processo de difusão e é descrito pela equação de difusão do calor, Equação 2.6, enquanto a propagação de ondas eletromagnéticas é explicada pela equação de onda. A propagação de uma onda eletromagnética transversal é descrita pela equação:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (2.25)$$

que é uma equação hiperbólica, enquanto a temperatura satisfaz uma equação parabólica (Equação 2.6). Na Equação 2.25, E é um componente do vetor campo elétrico ou magnético, c é a velocidade da luz no meio, ϵ é a constante dielétrica complexa.

As ondas conhecidas (sonoras, eletromagnéticas) são transversais ou longitudinais, além disso as ondas transversais podem ser polarizadas. Estes conceitos não são aplicados às ondas térmicas (Gurevich *et al.*, 2003).

Em geral, a solução da equação de onda para o campo eletromagnético é:

$$E(x, t) = E_1 e^{-\beta x} e^{j(\omega t - kx)} + E_2 e^{\beta x} e^{j(\omega t + kx)} \quad (2.26)$$

em que, $E_{1,2}$ são constantes, β é o coeficiente de absorção óptica, k é o número de onda (Eisberg e Resnick, 1994).

Por outro lado, a solução geral da equação de difusão de calor, é dada por:

$$T(x, y) = T_1 e^{-\sigma x} e^{j(\omega t - \sigma x)} - T_2 e^{\sigma x} e^{j(\omega t + \sigma x)} \quad (2.27)$$

em que, $T_{1,2}$ tem valores complexos e $Re(\sigma) = \sqrt{\omega/2\alpha}$.

Podemos observar que as Equações 2.26 e 2.27 são similares, se diferenciam apenas por um sinal e pela desigualdade $k \geq \beta$.

2.3 Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fototérmico foi observado, pela primeira vez, em 1880 por *Bell*, contudo foi o desenvolvimento da espectroscopia fotoacústica nos anos 70 que estabeleceu a base de muitas das atuais manifestações da ciência fototérmica. Desde então, a espectroscopia fotoacústica tem sido utilizada para estudos em biologia, medicina, engenharia, agricultura e estudos ambientais. Podemos citar algumas das aplicações recentes da espectroscopia fotoacústica: detecção de traços de gases poluentes (Lewicki *et al.*, 2006); (Schramm *et al.*, 2003b), na agricultura (Silva *et al.*, 2003); (Webber *et al.*, 2005), no estudo de combustíveis (Schramm *et al.*, 2003a), materiais cerâmicos (Santos *et al.*, 2002); (Siqueira *et al.*, 2008), semicondutores (Kimura *et al.*, 2001) e na área biomédica (Laufer *et al.*, 2007).

No seu sentido mais amplo, espectroscopia pode ser definida como o estudo da interação da energia com a matéria. Existem atualmente um grande número de técnicas espectroscópicas e a fotoacústica é uma delas. A energia incidente em técnicas espectroscópicas são os feixes de luz (fótons) e os dados são obtidos por meio da detecção de alguns desses fótons após a interação do feixe com a matéria

ou o material a ser investigado. Técnicas de espectroscopia óptica convencionais se dividem em duas categorias principais: de transmissão dos fótons e de reflexão ou espalhamento. Quase todos os métodos óticos convencionais são variações dessas duas técnicas básicas.

Existem, entretanto, várias situações em que a espectroscopia convencional é inadequada, por exemplo, para materiais transparentes ou semi-transparentes. Quando pretende-se investigar materiais transparentes torna-se necessária a detecção de uma mudança bem pequena na intensidade do sinal transmitido. Além de materiais pouco absorvedores, existe um grande número de substâncias não-gasosas, orgânicas e inorgânicas, que não são facilmente estudadas por formas convencionais de espectroscopia óptica de transmissão ou reflexão. Estes materiais são altamente espalhadores de luz, como pós, sólidos amorfos, tecidos, géis e materiais suspensos. Neste caso, o sinal óptico é composto de uma combinação complexa de fótons refletidos, espalhados e transmitidos, tornando a análise dos dados extremamente dificultada.

Materiais opticamente opacos, que tem dimensões muito maiores que a penetração dos fótons, também apresentam dificuldade de investigação pela espectroscopia convencional de transmissão, já que não há fótons transmitidos.

Ao longo dos anos, observou-se um esforço no desenvolvimento de técnicas que permitissem a investigação óptica de substâncias opacas e/ou altamente espalhadoras de luz. Algumas técnicas demonstraram ser úteis para a solução desses problemas, como: a espectroscopia por reflexão difusa, reflexão total atenuada e Raman (Rosencwaig, 1980). Porém ainda apresentam sérias limitações, por exemplo, a aplicação à uma categoria restrita de materiais, uma faixa de comprimentos de onda limitada e dificuldade na interpretação dos resultados.

A espectroscopia fotoacústica (PAS - do inglês *Photoacoustic Spectroscopy*) apresentou-se como solução para esses problemas. PAS é um ramo da espectroscopia de absorção que se difere das técnicas espectroscópicas comuns pelo fato de estar baseada na monitoração do aquecimento do material devido à absorção óptica seletiva. A espectroscopia fotoacústica mede diretamente a energia absorvida pelo material devido a sua interação com o feixe de fótons, e não necessita da detecção e análise de alguns dos fótons resultantes dessa interação.

Existem muitos mecanismos de absorção óptica e muitos desses processos são dissipados na forma de calor. O calor resultante produz alterações físicas no material

e nos seus arredores, o que pode ser medido e associado à absorção óptica.

A espectroscopia fotoacústica possui uma série de características atraentes que contribuem para sua aprovação no meio científico e analítico, tornando-se uma técnica bem estabelecida e fazendo com que os fabricantes de equipamentos espectroscópicos ofereçam células fotoacústicas como acessórios. Podemos citar:

- requer pouca preparação da amostra;
- permite medidas de materiais altamente absorvedores e de materiais pouco absorvedores também;
- pode ser aplicada a uma vasta gama de materiais (gases, líquidos, sólidos, pós, géis, filmes finos);
- pode ser utilizada para determinar uma larga faixa de valores para coeficientes de absorção óptica (10^{-3} a 10^5 m^{-1});
- é uma técnica que não necessita contato com a amostra, não-destrutiva e que permite sensoriamento remoto;
- fornece espectros em perfil de profundidade;
- permite operação em ambientes hostis;
- o aumento da potência da luz incidente produz um aumento na relação sinal/ruído.

Além de obter os espectros de absorção de diferentes materiais, a PAS ainda permite a determinação quantitativa de propriedades ópticas dos materiais em estudo, permitindo estudos relevantes para a aplicação de diversos materiais.

Convencionalmente, na espectroscopia fotoacústica, a amostra a ser estudada é colocada dentro de uma célula fechada ou câmara preenchida com um gás não absorvedor (ar, por exemplo), no caso de gases e líquidos a amostra preenche toda a câmara. A câmara ainda possui um microfone sensível, como detetor. A Figura 2.5 apresenta o esquema de uma célula fotoacústica para o caso de uma amostra sólida.

A amostra é iluminada com luz monocromática que é modulada mecanicamente ou eletricamente, os fótons incidentes são absorvidos pela amostra e seus níveis de

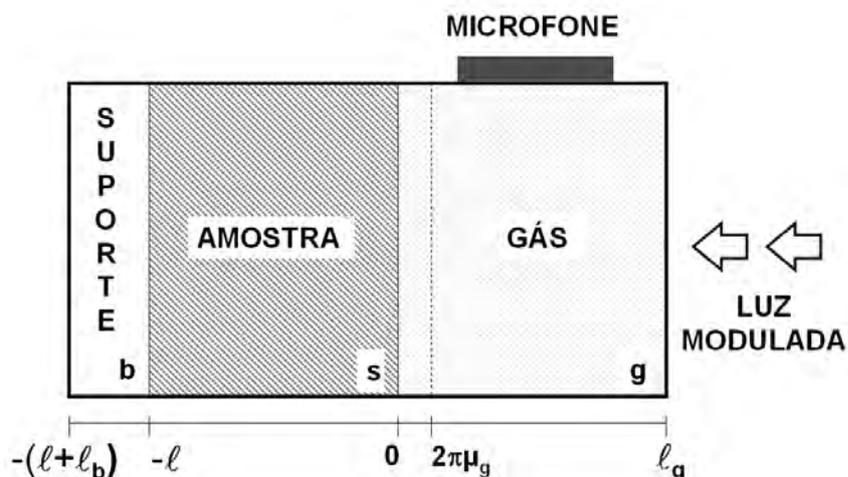


Figura 2.5: Desenho esquemático da célula fotoacústica cilíndrica (corte longitudinal), mostrando as posições da amostra (s), suporte (b), coluna de gás (g) e microfone.

energia interna são excitados. Quando ocorre a desexcitação destes níveis de energia, toda ou parte da energia absorvida é transformada em energia térmica através dos processos de desexcitação não-radiativos.

Como a energia incidente é modulada (intermitente), o aquecimento interno da amostra também é periódico. O aquecimento periódico da amostra sólida ou líquida cria um fluxo periódico de calor da amostra para o gás não-absorvedor, que por sua vez produz variações de pressão no gás. A variação de pressão no gás é detectada através de um microfone sensível e como resultado temos o sinal fotoacústico.

Este método é bastante sensível, especialmente para amostras com relação superfície/volume alta como amostras na forma de pó, e é capaz de detectar aumentos de temperatura da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} °C na amostra (Rosencwaig, 1980).

2.3.1 Sinal Fotoacústico

O sinal fotoacústico é resultado das ondas acústicas geradas no gás devido ao aquecimento periódico da amostra, essas ondas podem ser geradas a partir de três mecanismos básicos:

- Expansão térmica - o aquecimento periódico da amostra faz com que sua temperatura média também oscile, assim há expansão e contração periódicas da amostra. A superfície em contato com o ar passa a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas no gás.

- Flexão termoelástica - como a absorção decresce à medida que a luz penetra no material, tem-se um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra que faz com que a expansão térmica seja diferente para diferentes planos da amostra, induzindo uma flexão da mesma na direção do gradiente, quando suas bordas estão presas. Esse movimento periódico é semelhante à vibração da membrana de um tambor e gera ondas acústicas no gás.
- Difusão térmica - o calor gerado na amostra se difunde através dela e é transferido para o gás, fazendo com que uma pequena camada deste sofra expansão e funcione como um pistão acústico.

A Figura 2.6 ilustra os diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico. Quando o material sólido tem coeficiente de expansão térmica pequeno, a contribuição dos mecanismos de expansão térmica e flexão termoelástica para a geração do sinal é desprezível em relação à contribuição da difusão térmica. A ocorrência de cada mecanismo e a predominância de um sobre outro depende das condições experimentais, assim como do tipo de material estudado.

A análise matemática do sinal fotoacústico geralmente é bastante trabalhosa e complexa, ver Rosencwaig e Gersho, 1976. Para o tratamento matemático do sinal utilizaremos o esquema da Figura 2.5, onde alguns parâmetros podem ser identificados: ℓ , espessura da amostra, ℓ_b , comprimento do suporte, e ℓ_g , comprimento da camada de gás.

Na Figura 2.5 ainda pode-se observar a presença de uma fina camada de gás, adjacente à interface amostra-gás, que é periodicamente aquecida através do fluxo térmico proveniente da amostra. A espessura dessa camada fronteira depende do comprimento de difusão térmica do gás μ_g que é dado por:

$$\mu_g = \left(\frac{2\alpha_g}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

em que ω é a frequência angular na qual a luz é modulada e α é a difusividade térmica definida por $\alpha = k/\rho c$, onde k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c o calor específico. Em geral, o comprimento de difusão térmica para a maioria dos gases varia de 25 a 500 μm para frequências usualmente empregadas em espectroscopia fototérmica (1000 Hz - 5 Hz) (Rosencwaig, 1980).

O fluxo de calor na célula resultante da energia luminosa absorvida é tratado como unidimensional. Considerando uma célula cilíndrica simples como mostrada na Figura

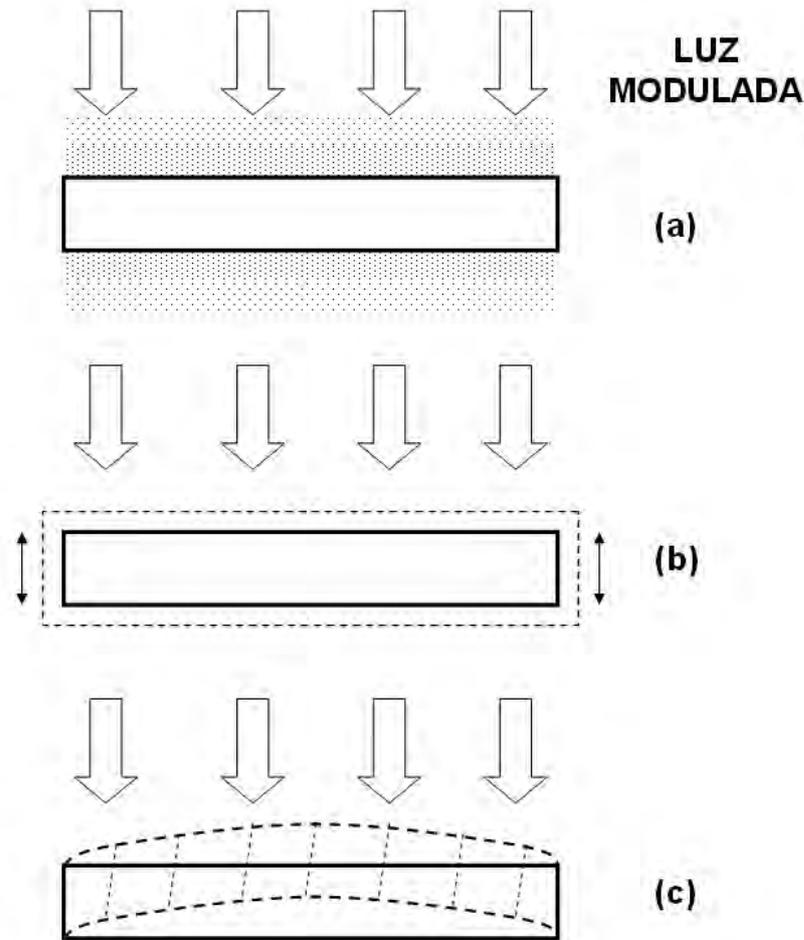


Figura 2.6: Mecanismos de geração do sinal fotoacústico. (a) difusão térmica (b) expansão térmica (c) flexão termoelástica

2.5, assumimos que o comprimento da célula é pequeno comparado ao comprimento de onda do sinal acústico e que o microfone detecta a pressão média produzida na célula. Também considera-se o gás e o material do suporte meios não absorvedores.

A intensidade da luz monocromática modulada incidente no sólido é dada por:

$$I = \frac{1}{2}I_0(1 + e^{j\omega t}) \quad (2.29)$$

onde I_0 é o fluxo de luz incidente (W/cm^2). Se β é o coeficiente de absorção óptica da amostra sólida (em cm^{-1}) para um comprimento de onda λ , a densidade volumétrica de calor produzida por segundo em qualquer ponto x devido a absorção da luz neste ponto do sólido é dado por:

$$d(x, t) = \frac{1}{2}\beta I_0 \exp(\beta x)(1 + e^{j\omega t}) \quad (2.30)$$

onde x pode assumir valores negativos para o caso em que o sólido se estende de $x = 0$ até $x = -\ell$, com a luz incidindo em $x = 0$.

A expressão para a variação de pressão na célula fotoacústica e, consequentemente, a expressão do sinal fotoacústico, no modelo RG (Rosencwaig e Gersho, 1976), é alcançada através da aplicação da equação de difusão térmica aos três meios: amostra (s), gás (g) e suporte (b). É necessário, neste ponto, definir a simbologia utilizada neste modelo, onde o sub-índice i representará os três meios ($i = s, i = g$ ou $i = b$):

$k_i \rightarrow$ condutividade térmica ($cal/cm.s.^{\circ}C$)

$\rho_i \rightarrow$ densidade (g/cm^3)

$c_i \rightarrow$ calor específico ($cal/g.^{\circ}C$)

$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i} \rightarrow$ difusividade térmica (cm^2/s)

$\omega = 2\pi f \rightarrow$ frequência angular de modulação da luz (rad/s)

$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2} \rightarrow$ coeficiente de difusão térmica (cm^{-1})

$\sigma_i = (1 + j)a_i \rightarrow$ coeficiente complexo de difusão térmica (cm^{-1})

$\mu_i = 1/a_i \rightarrow$ comprimento de difusão térmica (cm)

$\beta_i \rightarrow$ coeficiente de absorção óptica (cm^{-1})

$I_0 \rightarrow$ fluxo de luz incidente (W/cm^2)

A equação de difusão térmica nos três meios da célula podem ser escritas como (Marquezini, 1990):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad -\ell \leq x \leq 0 \quad (\text{amostra}) \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq \ell_g \quad (\text{gás}) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad -(\ell + \ell_b) \leq x \leq -\ell \quad (\text{suporte}) \quad (2.33)$$

Como somente a amostra é considerada absorvedora da radiação incidente, o suporte e o gás são meios não absorvedores, o termo $f(x, t)$ aparece na equação para a amostra, $f(x, t) = \frac{d(x, t)}{k_s}$, logo:

$$f(x, t) = \frac{\beta I_0}{2k_s} \exp(\beta x) [1 + e^{j\omega t}] \quad (2.34)$$

Utilizando as condições de contorno apropriadas, pode-se chegar à solução da equação de difusão proposta. Então, considerando que há continuidade de temperatura e de fluxo de calor nas interfaces, chegamos a:

$$T_g = \theta(0)e^{-\sigma_g|x|}e^{j\omega t} \quad (2.35)$$

em que $\theta(0)$ é a temperatura na interface amostra-gás e está em função de parâmetros do gás e da amostra (Marquezini, 1990):

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\ell\sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-\ell\sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta\ell}}{(g+1)(b+1)e^{\ell\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-\ell\sigma_s}} \right] \quad (2.36)$$

em que:

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s}, \quad g = \frac{k_g\sigma_g}{k_s\sigma_s}, \quad b = \frac{k_b\sigma_b}{k_s\sigma_s}$$

O decaimento exponencial da Equação 2.35 indica que as flutuações de temperatura no gás tendem a zero para pontos distantes da interface amostra-gás, de forma que a uma distância $\mu_g = 1/a_g$, a amplitude da oscilação térmica atenua-se a e^{-1} .

Por isso, o modelo RG propõe que somente uma camada do gás de espessura $2\pi\mu_g$ adjacente à superfície da amostra é capaz de responder termicamente à flutuação de temperatura na superfície da amostra, expandindo-se periodicamente e funcionando como um pistão acústico sobre o resto do gás. Desta forma, o resultado é uma variação de pressão na célula fotoacústica. Considerando o gás ideal e o processo adiabático (ação do pistão acústico sobre o gás), encontra-se para a variação física de pressão na célula, a parte real de (Rosencwaig e Gersho, 1976):

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2}\ell_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.37)$$

onde $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão (c_p) e volume (c_v) constantes, P_0 é a pressão ambiente e T_0 é a temperatura média na superfície da amostra.

Como a variação física de pressão, $\Delta P(t)$, é dada pela parte real de $\delta P(t)$, temos:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\omega t - \pi/4) \quad (2.38)$$

ou

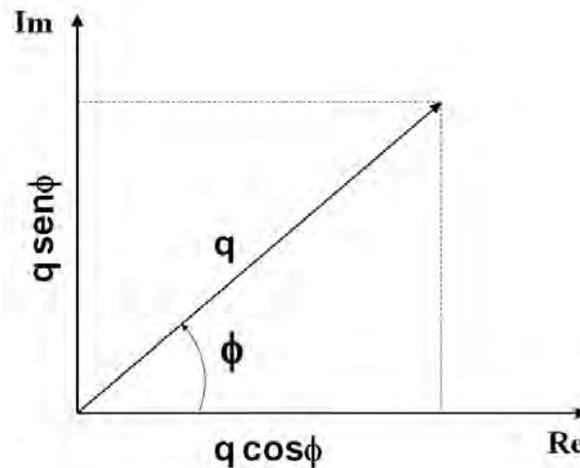


Figura 2.7: Amplitude q e fase ϕ de Q . Em que $Q = Q_1 + jQ_2 = q \exp(-i\phi)$.

$$\Delta P(t) = q \cos(\omega t - \phi - \pi/4) \quad (2.39)$$

em que Q_1 e Q_2 são as partes real e imaginária de $Q = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0}$ e q e $-\phi$ são a amplitude e fase de Q , Figura 2.7.

Considerando que a temperatura na amostra seja próxima a temperatura ambiente, o componente dc (contínuo) da distribuição de temperatura pode ser descartado, e o sinal fotoacústico pode ser avaliado através da amplitude e fase da onda de pressão acústica produzida na célula. Portanto a equação geral para o sinal fotoacústico é:

$$Q = \frac{\gamma P_0 |\theta(0)|}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0} e^{j\phi} \quad (2.40)$$

A expressão completa para $\delta P(t)$ é de difícil interpretação, principalmente pela expressão de Q . No entanto, algumas simplificações podem ser feitas examinando casos especiais e a equação pode se tornar relativamente simples.

2.3.2 Casos especiais

A simplificação da equação para o sinal fotoacústico depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra, por isso torna-se importante classificar as amostras segundo suas propriedades.

Classificação óptica → compara-se a espessura da amostra (ℓ) com o comprimento de absorção óptica da amostra ($\ell_\beta = 1/\beta$):

$$\ell_\beta \ll \ell \leftrightarrow \text{amostra opaca}$$

$l_\beta \cong \ell \leftrightarrow$ amostra absorvedora

$l_\beta \gg \ell \leftrightarrow$ amostra transparente

Classificação térmica \rightarrow compara-se a espessura da amostra (ℓ) com o seu comprimento de difusão térmica (μ_s):

$\mu_s > \ell \leftrightarrow$ amostra termicamente fina

$\mu_s < \ell \leftrightarrow$ amostra termicamente grossa

É importante observar que o comprimento de difusão térmica da amostra não é um parâmetro intrínseco do material, pois depende da frequência de modulação da luz incidente ($\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_s}{\omega}}$). Dessa forma, a amostra passa por uma transição termicamente fina-grossa variando a frequência. A frequência na qual essa transição ocorre é chamada frequência de corte e é obtida quando $\mu_s = \ell$:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi\ell^2} \quad (2.41)$$

A Tabela 1 apresenta a amplitude do sinal fotoacústico para alguns casos especiais (Rosencwaig e Gersho, 1976).

Tabela 1. Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com as propriedades ópticas e térmicas em alguns casos especiais.

Classificação da amostra	Casos	Expressão para Q	Representação
Sólidos Transparentes	Termicamente Fino $\mu_s \gg \ell$ $\mu_s > \ell_\beta$	$Q = \frac{(1-j)\beta \ell \mu_b}{2a_g k_b} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	
	$\mu_s > \ell$ $\mu_s < \ell_\beta$	$Q = \frac{(1-j)\beta \ell \mu_b}{2a_g k_b} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	
	Termicamente Grosso $\mu_s < \ell$ $\mu_s \ll \ell_\beta$	$Q = -j \frac{\beta \mu_s \mu_s}{2a_g k_s} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	
Sólidos Opacos	Termicamente Fino $\mu_s \gg \ell$ $\mu_s \gg \ell_\beta$	$Q = \frac{(1-j) \mu_b}{2a_g k_b} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	
	Termicamente Grosso $\mu_s < \ell$ $\mu_s > \ell_\beta$	$Q = \frac{(1-j) \mu_s}{2a_g k_s} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	
	$\mu_s \ll \ell$ $\mu_s < \ell_\beta$	$Q = \frac{-j\beta \mu_s \mu_s}{2a_g k_s} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} \ell_g T_0}$	

Nos casos em que o sinal fotoacústico depende explicitamente do coeficiente de absorção óptica (β), o espectro é dito resolvido e torna-se possível o estudo espectroscópico do material, bastando analisar seu comportamento em função do comprimento de onda da radiação incidente. Além disso, para os estudos espectroscópicos, o sinal fotoacústico deve ser normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada, já que esta não emite igualmente em todos os comprimentos de onda.

2.4 Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

A chamada célula fotoacústica aberta (OPC)(Vargas e Miranda, 1988) é uma variação da célula fotoacústica tradicional apresentada no Ítem 2.3, e é uma técnica muito utilizada para a caracterização térmica de diversos tipos de materiais: madeira (Banderas López *et al.*, 1996), plantas (Mesquita *et al.*, 2006), semicondutores (Pinto Neto *et al.*, 1990), polímeros (Poley *et al.*, 2005), vidros (Siqueira *et al.*, 2008) e outros. A técnica de célula aberta utiliza basicamente um microfone de eletreto para a detecção

do sinal fotoacústico. Nesta célula, a câmara frontal de ar do microfone funciona como a própria câmara acústica e a amostra é colocada diretamente sobre o sistema de detecção, como mostra a Figura 2.8. A amostra é fixada com graxa de vácuo sobre o microfone e aquecida periodicamente com a fonte de luz. A intensidade do sinal fotoacústico é então monitorada numa determinada faixa de frequência.

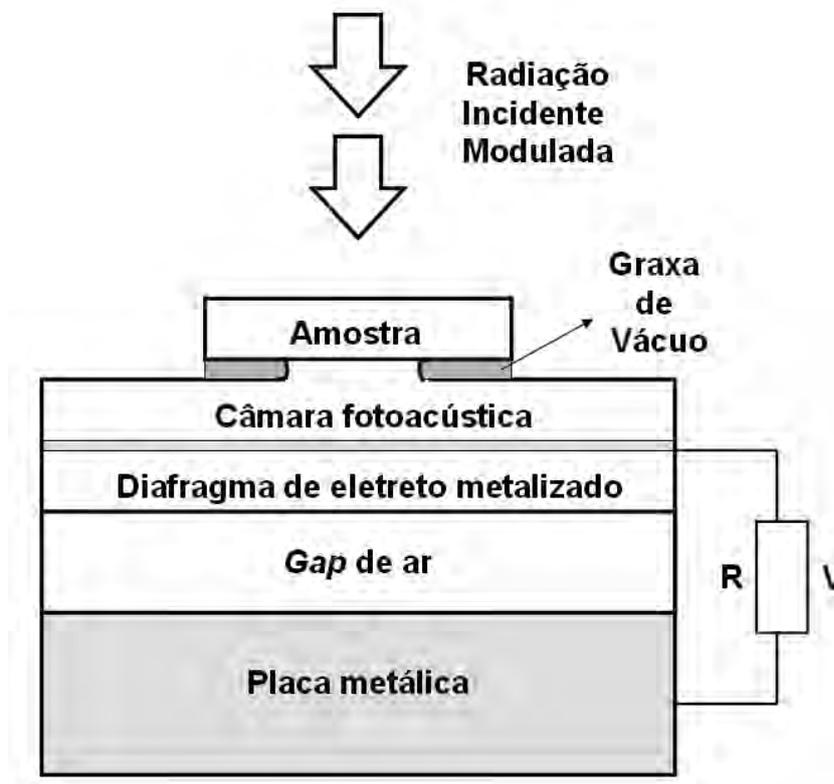


Figura 2.8: Desenho esquemático da célula fotoacústica aberta.

A configuração de célula aberta é simples e apresenta algumas vantagens em relação à célula convencional, que também pode ser chamada de célula fotoacústica fechada. A célula aberta utiliza uma câmara de gás de tamanho reduzido, requer arranjos experimentais simples, dispensa trabalhos de usinagem da célula e possui um baixo custo (Perondi e Miranda, 1987).

A utilização de uma célula fotoacústica que possui uma câmara de gás de tamanho mínimo ainda proporciona um aumento considerável da razão sinal-ruído e, conseqüentemente, permite obter valores para as propriedades térmicas (em geral a difusividade térmica α) do material com maior exatidão.

A flutuação de temperatura da amostra, causada pela incidência modulada da luz, exerce uma variação de pressão na câmara de ar entre a amostra e o eletreto com

a mesma frequência de modulação da radiação incidente. Essa variação de pressão na câmara fotoacústica, então, provoca deflexões no diafragma de eletreto e o consequente surgimento de um sinal elétrico nos terminais do resistor de carga R .

A voltagem de saída (V) está relacionada às variações periódicas temporais de pressão na câmara, e é dada por:

$$V = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t} \quad (2.42)$$

em que $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação, C é a capacitância total do microfone, P_0 é a pressão ambiente, γ é a razão c_p/c_v do ar e V_0 é a voltagem inicial que depende dos parâmetros do microfone.

O modelo teórico para a célula aberta segue o mesmo proposto por Rosencwaig e Gerso em 1976 mostrado no item 2.3.1. Para determinar as flutuações periódicas na célula resolve-se as equações de difusão térmica para os meios.

2.5 Absorção Óptica em Vidros

Os vidros, em geral, fazem parte do grupo de materiais cerâmicos, constituem de silicatos não-cristalinos que podem conter outros óxidos, notavelmente CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 (Callister, 2006). Os materiais vítreos são amorfos (não apresentam ordem cristalina de longo alcance, Fig. 2.9), e não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. No resfriamento, com a diminuição de temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso, não existe uma temperatura na qual o líquido se transforma em sólido, como ocorre com os materiais cristalinos. A dependência do volume específico (volume por unidade de massa) em relação à temperatura para os vidros difere dos materiais cristalinos.

A Figura 2.10 mostra que, no caso de materiais cristalinos, há uma diminuição descontínua no volume quando se atinge a temperatura de fusão T_f . No caso dos vidros, o volume diminui continuamente em função da redução da temperatura, pode-se observar que ocorre uma mudança na inclinação da curva no ponto que é conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo dessa temperatura o material é considerado como um vidro, acima dessa temperatura, o material primeiro é um líquido super-resfriado e depois um líquido.

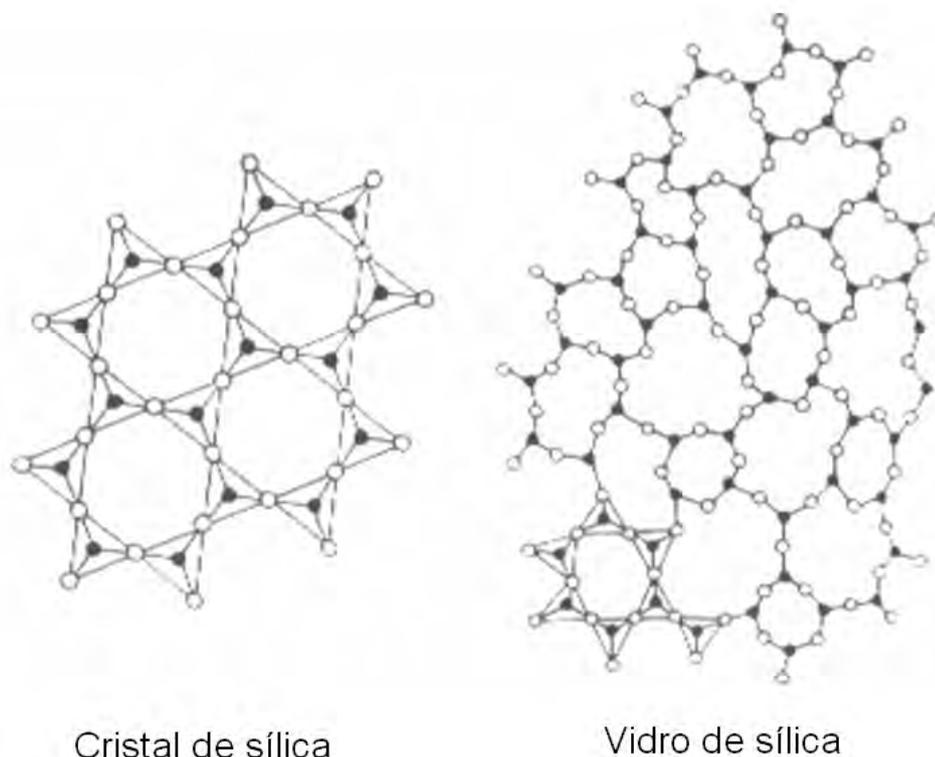


Figura 2.9: Esquema mostrando uma rede hipotética: cristal de sílica, que apresenta periodicidade estrutural e vidro de sílica, amorfa que não apresenta periodicidade estrutura de longo alcance.

Para a maioria das aplicações, especialmente quando a transparência óptica é importante, torna-se essencial que o vidro produzido seja homogêneo e isento de poros.

A introdução de íons dos metais de transição e de elementos lantanídeos e actinídeos em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta destes materiais. O comportamento de um íon com camada eletrônica incompleta imerso em uma rede cristalina é um fenômeno de natureza muito complexa e pode ser tratado de várias formas. Podemos destacar, por exemplo, a teoria de campo ligante, a teoria do orbital molecular, a teoria de bandas e a teoria de campo cristalino (Baesso, 1990).

O tratamento teórico adotado no presente trabalho é o da teoria de campo ligante, assim denominada porque o íon metálico está submetido ao campo elétrico gerado pelos elétrons vizinhos, que é decrescente na razão $1/r^5$. Isso indica que apenas os primeiros vizinhos diretamente ligados aos íons metálicos, são efetivos na determinação do espectro. Esse tipo de tratamento teórico depende essencialmente

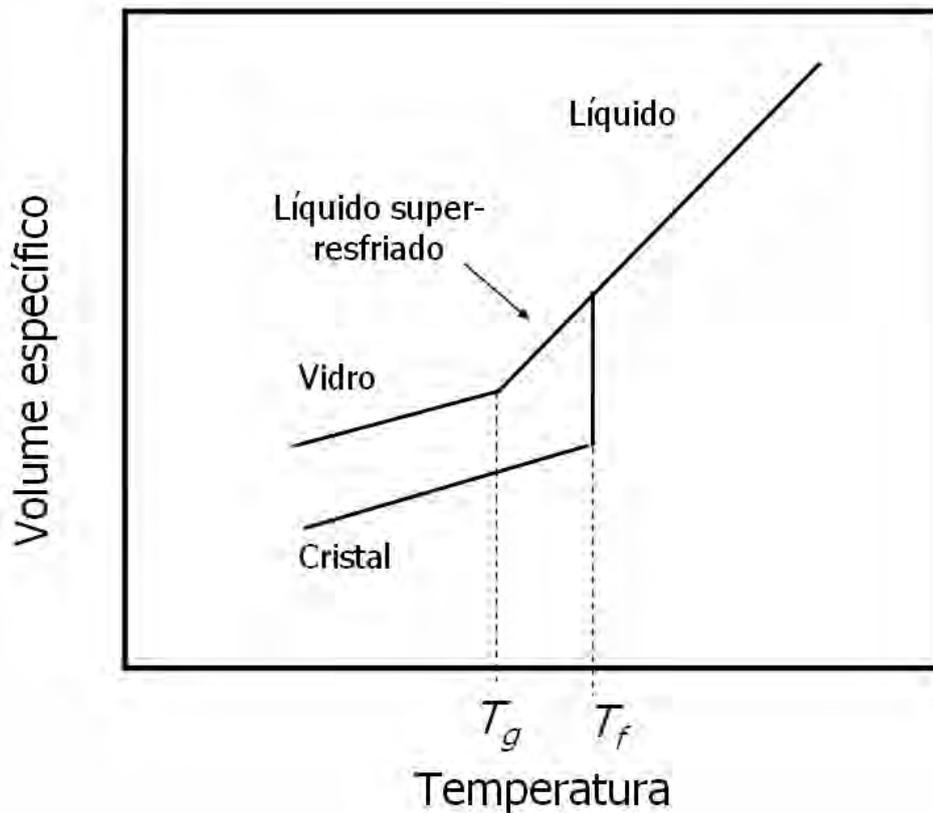


Figura 2.10: Contraste do comportamento volume específico-temperatura apresentado por materiais cristalinos e amorfos(vidro).

da simetria do campo elétrico local, fornecendo informações sobre as simetrias que os íons podem ter no vidro.

Os elementos da primeira e segunda série de metais de transição tendem a absorver radiação visível em um (se não em todos) de seus estados de oxidação. Os elementos da primeira série de transição (titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre) apresentam as seguintes configurações eletrônicas, nos níveis mais externos:

$$3d^n$$

$$3d^{n-1}4s^1$$

$$3d^{n-2}4s^2$$

Sendo n o número do grupo no qual estão situados. Conforme se avança no período se adiciona um elétron na configuração eletrônica, colocando onde energeticamente é mais favorável. Todos os da primeira série de transição tem uma

configuração eletrônica de $3d^{n-2}4s^2$, ou seja, completam primeiro os orbitais s e posteriormente os orbitais d , exceto o cromo e o cobre com a configuração eletrônica de $3d^{n-1}4s^1$, sendo energeticamente mais favorável semicupar os orbitais. Os elementos da segunda série de transição têm distribuição eletrônica semelhante, diferem por terem orbitais $4d$ parcialmente ocupados.

As bandas de absorção dos metais de transição são frequentemente largas, esse fato é devido a forte interação que ocorre entre a camada eletrônica $3d$ destes íons e a estrutura do vidro. As transições eletrônicas são responsáveis pelas bandas geradas, e as dificuldades para estudá-las estão na simultânea presença dos íons em diferentes estados de valência e coordenação. A Figura 2.11 apresenta os espectros de absorção de alguns íons de metais de transição (Skoog *et al.*, 2002).

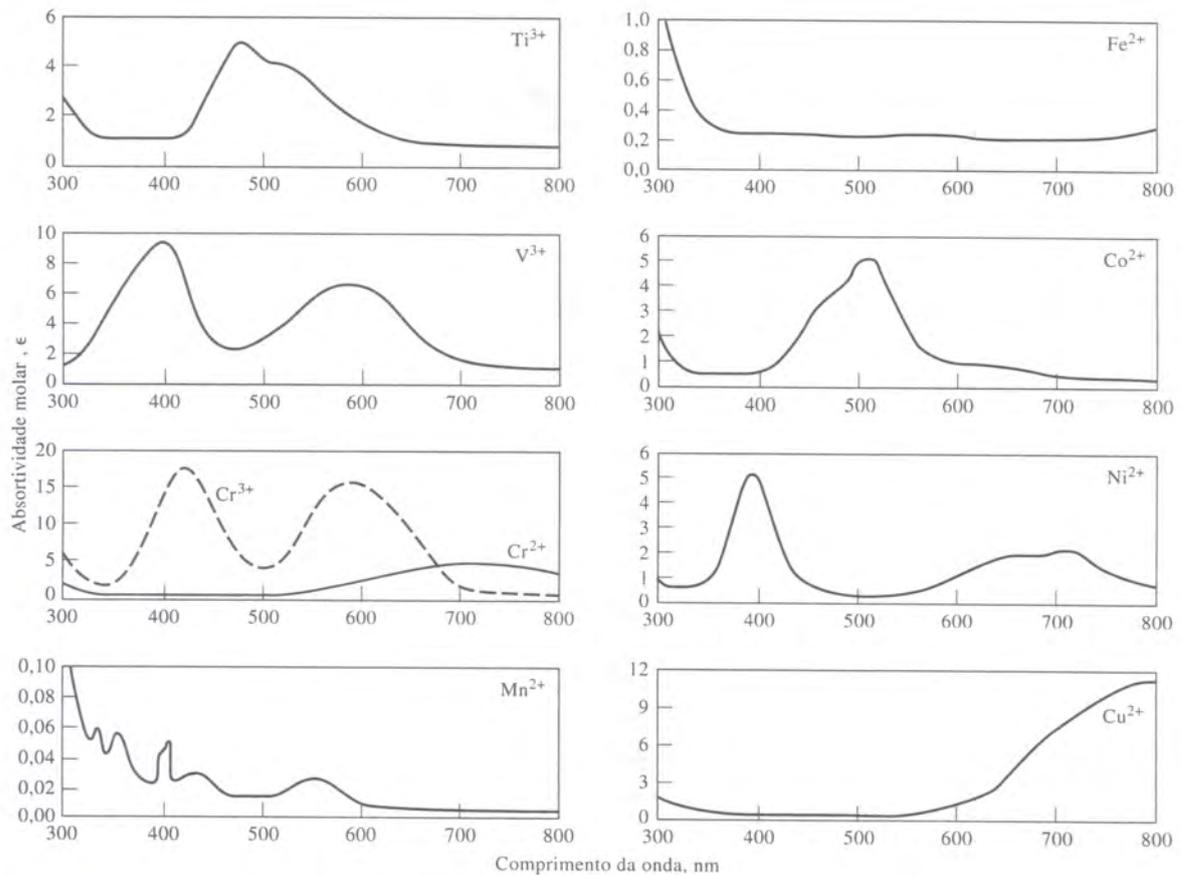


Figura 2.11: Espectros de absorção de alguns íons de metais de transição (Skoog *et al.*, 2002).

As teorias de absorção estão baseadas na premissa de que as energias dos orbitais d dos íons de metais de transição em solução não são idênticas e que a absorção envolve a transição de um elétron d de menor energia para um orbital de energia maior (Skoog *et al.*, 2002). Quando o íon metálico está em solução (ou disperso numa ma-

triz), ocorre um desdobramento nas energias dos orbitais d , devido às diferentes forças de repulsão eletrostática entre o par de elétrons d do doador e os elétrons n nos vários orbitais d do íons metálico central.

A Figura 2.12 mostra o diagrama de níveis de energia para a configuração octaédrica (moléculas ligantes distribuídas simetricamente em torno do íon central em estrutura octaédrica), observa-se que as energias de todos os orbitais d aumentam na presença de um campo ligante, além disso, que os orbitais d sofrem um desdobramento dos níveis que diferem em energia por Δ . São ainda mostrados os diagramas de energia para complexos com quatro ligações de coordenação: a tetraédrica e a quadrado planar.

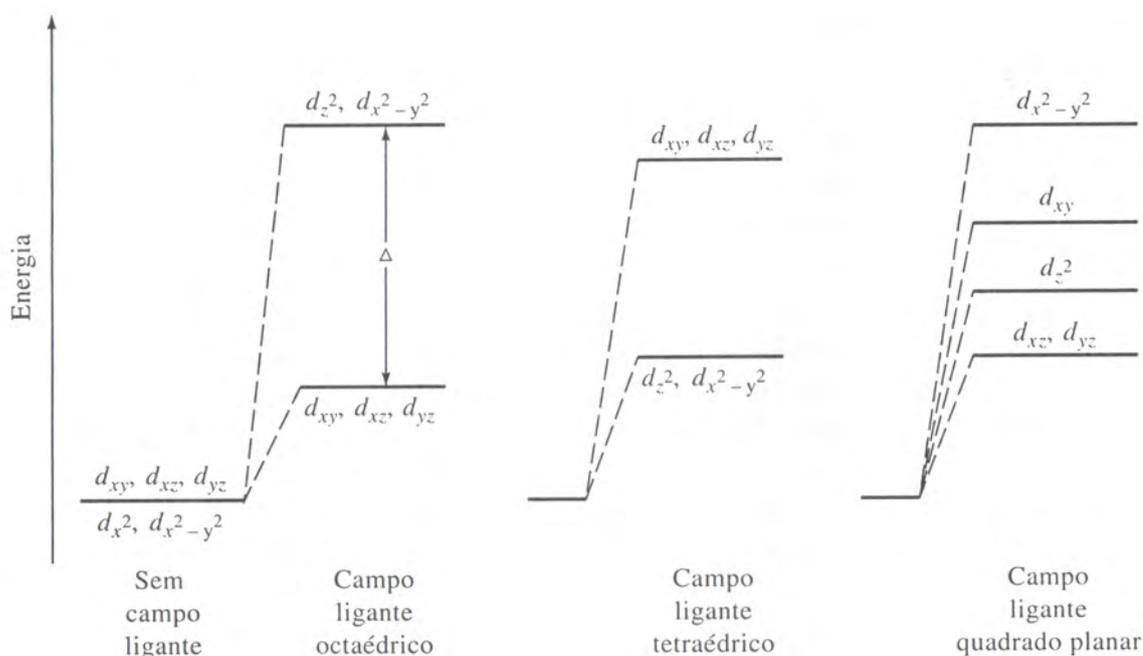


Figura 2.12: Efeito do campo ligante nas energias dos orbitais d (Skoog *et al.*, 2002).

A magnitude de Δ depende de uma série de fatores, incluindo a carga do íons metálico e a posição do elemento precursor na tabela periódica. Uma variável importante atribuída ao ligante é a *magnitude do campo ligante*, que é uma medida da grandeza com que um grupo complexante irá separar as energias dos elétrons d , isto é, um agente complexante com força de campo ligante alta proporcionará um Δ grande (Skoog *et al.*, 2002).

No caso dos íons dos elementos lantanídeos ou terras raras, que são um conjunto ou série de elementos da Tabela Periódica, com números atômicos de 57 (lantânio) a 71 (lutécio), os espectros de absorção consistem de picos de absorção característicos,

estreitos e bem definidos. Os picos de absorção desses elementos são pouco afetados pelo tipo de ligante associado ao íons metálico, espectros típicos para quatro íons lantanídeos estão na Figura 2.13.

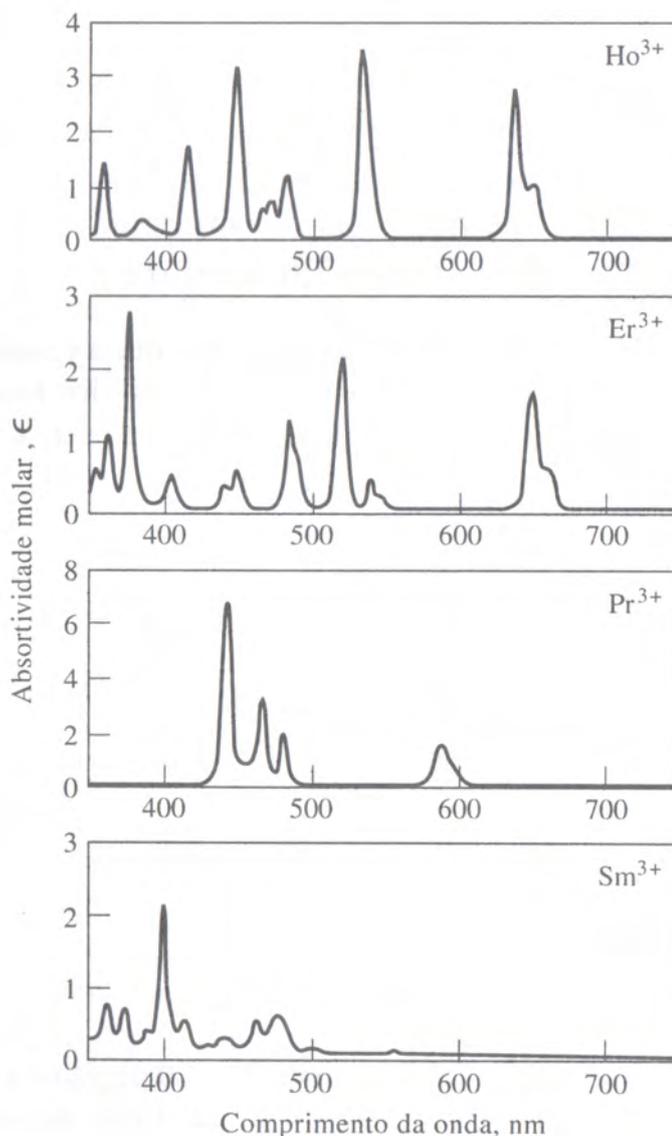


Figura 2.13: Espectro de absorção típicos de íons lantanídeos(Skoog *et al.*, 2002).

As transições responsáveis pela absorção nos elementos da série dos lantanídeos parecem envolver os vários níveis de energia dos elétrons $4f$, enquanto que os elétrons $5f$ nos actinídeos são os que interagem com a radiação. Esses orbitais internos são fortemente blindados de influências externas por elétrons que ocupam orbitais com números quânticos principais maiores. Como consequência as bandas são estreitas e relativamente não afetadas pela natureza da matriz ou espécies ligadas pelos elétrons externos.

Portanto, o espectro de absorção no ultravioleta/visível de vidros dopados com íons metálicos de transição e terras raras, possibilita a identificação das transições responsáveis pelas bandas obtidas, além de indentificar o tipo de íons metálico presente.

2.6 Interferometria de Ondas Térmicas

Em 1982, *Bennett e Patty* reformularam o modelo RG para o sinal fotoacústico enfatizando a contribuição da interferência das ondas térmicas para a produção do sinal (Bennett e Patty, 1982). Este formalismo foi utilizado para sugerir uma técnica, para extrair as características térmicas do meio, utilizando um sinal fotoacústico que é resultado da interferência de ondas térmicas. Esta técnica foi chamada por *Bennett e Patty* de Interferometria de Ondas Térmicas e mais tarde chamada de Cavity Resonant Thermal Wave Interferometry por *Shen e Mandelis* em 1995.

Tradicionalmente, a geração e detecção de ondas térmicas em matéria condensada é avaliada através da frequência de modulação da intensidade da fonte, geralmente utiliza-se um feixe de luz modulado mecanicamente por um *chopper*. Os espectros são, então, obtidos e tem sido modelados com sucesso considerando que as ondas que se propagam em uma amostra de espessura finita, são refletidas e sobrepostas. Como resultado, o comportamento do sinal com a variação de frequência pode ser explicado através do somatório das ondas que chegam no detector, as quais podem apresentar um um padrão espacial de interferência (Bennett e Patty, 1982).

Considerar que ondas térmicas difusivas e fortemente amortecidas têm sua energia refletida na interface do material e superpostas espacialmente é, na verdade, interessante somente pela conveniência matemática e têm sido experimentalmente justificada através dos resultados que concordam com valores encontrados anteriormente (Shen *et al.*, 1998).

Apesar de abordagens anteriores mostrarem um excelente rendimento para o ajuste aos dados e encontrarem valores de propriedades termo-físicas confiáveis, ou seja, em concordância com aqueles obtidos por técnicas não-fototérmicas, é necessário enfatizar que a interpretação dos dados em termos de ondas térmicas estacionárias,

ou em termos de reflexões de energia térmica nas interfaces de uma determinada configuração experimental, deve ser feita com extrema cautela.

Ao contrário do que ocorre para propagação de ondas convencionais e apesar das descrições da propagação de ondas térmicas na literatura, o comportamento de uma onda de temperatura difusiva não pode sustentar reflexões em contornos onde propriedades termo-físicas mudam abruptamente, pois a transferência de calor por condução é unidirecional e ocorre devido a existência de um gradiente de temperatura, gerando fluxo de calor em direções apropriadas num material. No entanto, a existência de uma descontinuidade nas propriedades térmicas (especialmente na efusividade térmica) na interface do material resulta mudança na taxa de propagação.

Se a interface delinear a passagem para uma região com efusividade térmica menor, como no caso da interface ar-polímero a ser considerada neste trabalho, o fluxo da onda térmica decresce. Este efeito pode ser descrito matematicamente pela adição de um onda que é refletida na interface. Ou seja, na presença de uma obstrução térmica na fronteira, cria-se uma quantidade excessiva de energia térmica localizada na região antes da interface, justificando o uso desta ferramenta matemática e introduzindo a ideia de que a reflexão de uma onda térmica seja fisicamente possível. Desta forma, podem ser consideradas as ondas térmicas estacionárias e a interferência das mesmas, já que fisicamente ocorre o confinamento da energia térmica na região anterior à interface. A acumulação de energia térmica modulada nesta região forma padrões de nós e anti-nós que pode ser descritos matematicamente como padrões de ondas estacionárias criadas por infinitas reflexões de frentes de ondas térmicas nos contornos da região considerada.

Inversamente, se a passagem da onda térmica ocorrer através de uma interface para um meio onde a efusividade térmica é maior, o fluxo térmico aumenta, representado matematicamente por um termo negativo de reflexão. Essa construção matemática representa uma extração de energia térmica da região anterior à interface e uma onda térmica refletida negativa pode ser fisicamente possível. Da mesma forma, a reflexão negativa pode resultar matematicamente num padrão de onda térmica estacionária com nós e anti-nós na região de confinamento.

Assim, uma cavidade ressonante de ondas térmicas pôde ser utilizada com sucesso para obter a difusividade térmica (α) do ar ambiente através do monitoramento do comportamento das ondas térmicas numa cavidade com comprimento variável (Shen

e Mandelis, 1995); (Shen *et al.*, 1998).

Originalmente, a cavidade ressonante de ondas térmicas, é delimitada por um filme fino de alumínio e por um filme fino de um material piroelétrico (PVDF - polifluoreto de vinilideno). O filme de alumínio é exposto à luz laser modulada e funciona como a fonte de ondas térmicas. Devido à absorção de luz modulada, o alumínio tem sua temperatura variando periodicamente na frequência de modulação da luz incidente. Dessa forma, a folha de alumínio lança ondas térmicas na cavidade. Por sua vez, o filme piroelétrico é um transdutor, tem a capacidade de transformar a energia térmica em elétrica e funciona como o detector das ondas térmicas (ver Figura 2.14).

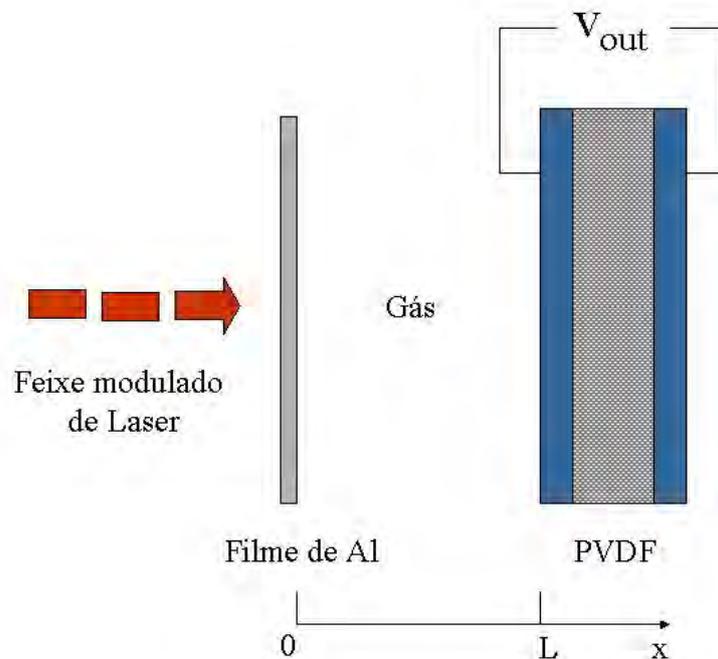


Figura 2.14: Esquema da cavidade ressonante de ondas térmicas.

O filme piroelétrico de PVDF gera um sinal elétrico oscilante que é proporcional à amplitude das ondas térmicas que se propagam na cavidade. Há, também, informação sobre a fase do sinal, que ocorre devido ao atraso da oscilação térmica detectada pelo piroelétrico em relação a oscilação modulada da fonte.

O sinal elétrico gerado pelo sensor piroelétrico, que é proporcional a intensidade da onda térmica que chega no sensor piroelétrico ($x = L$), pode ser descrito pela solução da equação do processo de condução térmica unidimensional na geometria da Figura 2.14. Assumindo que a radiação e convecção térmica são insignificantes (válido quando têm-se baixas amplitudes para as ondas térmicas) e que o sensor

piroelétrico é termicamente grosso (tratado como um meio semi-infinito) tem se as seguintes equações:

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \sigma_g^2 T_g = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} - \sigma_p^2 T_p = 0, \quad x \geq L \quad (2.44)$$

em que $\sigma_i = (1 + j)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$ é o coeficiente complexo de difusão térmica e T_i é a temperatura complexa no material i com difusividade térmica α_i ($i = g$ e p , se referindo ao gás e piroelétrico, respectivamente). L é a distância entre o gerador de ondas térmicas e o detector piroelétrico (PVDF), ou seja, o comprimento da cavidade. As delimitadas soluções das equações 1.43 e 1.44 são:

$$T_g = C_1 e^{-\sigma_g x} + C_2 e^{\sigma_g x}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.45)$$

$$T_p = C_3 e^{-\sigma_p(x-L)} \quad x \geq L \quad (2.46)$$

Os coeficientes C_1, C_2 e C_3 podem ser determinados através das condições de contorno de continuidade da temperatura e do fluxo térmico em $x = L$ e considerando que em $x = 0$ temos $T = T_0$, em que T_0 é a amplitude de temperatura da fonte de ondas térmicas. Após algumas manipulações matemáticas chegamos a:

$$C_3 = \frac{2T_0 b_{gp} e^{-\sigma_g L}}{(1 + b_{gp}) - (1 - b_{gp})e^{-2\sigma_g L}} \quad (2.47)$$

Para um filme PVDF termicamente grosso e semi-infinito ($\sigma_p L_p \gg 1$, onde L_p é a espessura do filme PVDF), a voltagem do piroelétrico é dada por:

$$V(f) = S(f) \frac{C_3}{\sigma_p} \quad (2.48)$$

onde $S(f)$ é um fator do instrumento que é constante para uma frequência particular. Logo, a equação para o sinal fototérmico (PE) no piroelétrico é dado por:

$$V(f, L) = \frac{2T_0 S(f) b_{gp} \sigma_p^{-1} e^{-\sigma_g L}}{(1 + b_{gp}) - (1 - b_{gp})e^{-2\sigma_g L}} \quad (2.49)$$

Nas equações 2.47 e 2.49,

$$b_{gp} = \frac{k_g \sqrt{\alpha_p}}{k_p \sqrt{\alpha_g}} \quad (2.50)$$

é o coeficiente térmico acoplado na interface entre o gás e o PVDF detector. k_g e k_p são a condutividade térmica do gás e PVDF, respectivamente.

A parte real da equação 2.49, $\text{Re}[V(f, L)]$, se refere ao sinal em fase com o sinal de referência no detector síncrono (*lock-in*), enquanto que a parte imaginária, $\text{Im}[V(f, L)]$, se refere ao sinal em quadratura.

Quando o comprimento da cavidade L é grande o suficiente temos que $e^{-2\sigma_g L} \ll 1$ e a equação para o sinal PE pode ser simplificada para:

$$V_{aprox}(f) = 2T_0 S(f) b_{gp} \sigma_p^{-1} e^{-\sigma_g L} \quad (2.51)$$

E com a frequência f fixa, a parte real (em fase IP) e imaginária (em quadratura Q) da Equação 2.51 podem ser aproximadas para:

$$IP = \frac{e^{-a_g L}}{a_p} [\cos(a_g L) - \text{sen}(a_g L)] \quad (2.52)$$

$$Q = -\frac{\exp(-a_g L)}{a_p} [\cos(a_g L) + \text{sen}(a_g L)] \quad (2.53)$$

onde $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$.

A Figura 2.15 apresenta as curvas teóricas para o sinal em fase e em quadratura em função do comprimento da cavidade para o ar, considerando uma frequência de 75 Hz e as difusividades térmicas do ar e do piroelétrico iguais a $0,22 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $5,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente (Shen *et al.*, 1998).

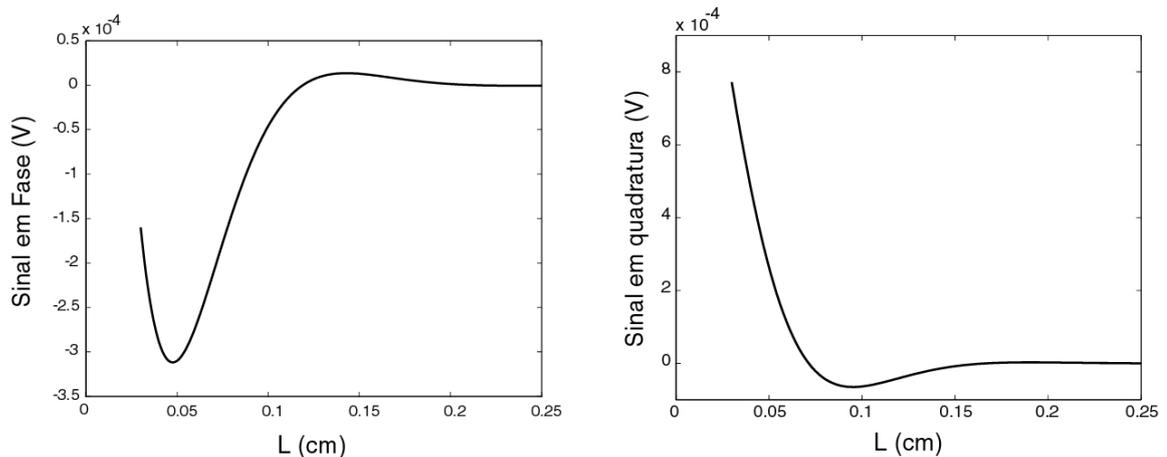


Figura 2.15: Curvas teóricas do sinal em fase e em quadratura para a cavidade preenchida com ar.

Utilizando o sinal em fase e em quadratura podemos calcular a difusividade térmica de duas formas: pelo ajuste das equações 2.52 e 2.53 aos dados experimentais e através das posições dos extremos (nós e anti-nós) das curvas, porém a determinação da difusividade através dos extremos apresenta-se mais complicada, pois é necessário escolher a frequência adequada (onde os picos são bem definidos) e a posição exata dos extremos (Shen *et al.*, 1998).

A equação 2.49 mostra que o sinal PE varia com a frequência de modulação f e com o comprimento da cavidade L . Assim, medidas em função da frequência e do comprimento da cavidade podem ser experimentalmente conduzidas para a determinação da difusividade térmica do gás α_g que preenche a cavidade. Têm-se demonstrado que medidas em função do comprimento da cavidade fornecem resultados mais precisos, de maior relação sinal-ruído (Shen *et al.*, 1998).

A configuração original da cavidade ressonante de ondas térmicas (mais tarde chama-da de interferômetro de ondas térmicas) foi utilizada com sucesso para a investigação de propriedades térmicas de gases, misturas de gases, vapores e líquidos (Lima *et al.*, 2000a, 2000b, 2001b, 2001c).

Capítulo 3

Estudo de Vidros Dopados com Cromo

3.1 Introdução

O laser vem sendo cada vez mais utilizado como uma ferramenta de trabalho sofisticada na indústria e na pesquisa científica para estudar a interação da luz com a matéria. Um dos desafios atuais a ser vencido é a obtenção de novos lasers com alta potência e baixo custo de produção, o que poderia permitir uma maior popularização dos mesmos em diversas áreas.

O desenvolvimento de um novo material para laser que atenda os requisitos de resistência mecânica, comportamento térmico e espectroscópico adequado não é uma tarefa simples, tornando necessário o estudo de todas as propriedades do material. Deve-se levar em consideração a facilidade e custo de produção, as características físico-químicas básicas dependentes da composição e como o dopante interage com a matriz, seja ela cristalina ou vítrea. As propriedades espectroscópicas e ópticas desses íons são fortemente influenciadas por esta interação, que pode tanto diminuir como aumentar a eficiência quântica, o tempo de vida de estado excitado, etc.

Recentemente vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica - LSCAS (*low silica calcium aluminosilicate*) foi utilizado como um meio ativo de laser de estado sólido devido as suas boas propriedades térmicas, ópticas e mecânicas (Baesso *et al.*, 1999); (Sampaio *et al.*, 2005). Materiais dopados com metais de transição com a configuração $3d^1$, como o V^{4+} , Cr^{5+} e Mn^{6+} apresentam boas características: alto ganho óptico no visível e infravermelho próximo, larga banda de emissão, a possi-

bilidade de se obter laser com tempo de chaveamento ultracurto e a alta eficiência quântica de emissão (75%) (Novatski, 2006). Um bom exemplo é o laser de titânio-safira ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$) que é um dos lasers mais importante para a caracterização espectroscópica de vários tipos de materiais (Moulton, 1986).

Além disso, os vidros aluminatos de cálcio são formados por elementos não tradicionais como CaO e Al_2O_3 , tornando sua preparação um desafio, pois pode ocorrer cristalização no resfriamento dos mesmos. Esta devitrificação é desencadeada de uma série de processos dependendo da atmosfera de fusão, tempo de fusão, taxa de resfriamento e composição (Sampaio, 2001). No caso dos vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com cromo, a vitrificação ocorre quando a fusão é realizada a vácuo, porém quando é realizada ao ar obtém-se um vidro esverdeado. Normalmente a formação do vidro pode ser reforçada com a adição de SiO_2 ou BaO à sua composição.

Vidros dopados com cromo são utilizados no desenvolvimento de laser no infravermelho próximo, principalmente devido a facilidade de fabricação e ao baixo custo desse material comparado aos cristais. Sobre este assunto, podem ser encontrados na literatura vários trabalhos recentes (Malyarevich *et al.*, 2005); (Choi *et al.*, 2000); (Munin *et al.*, 1997).

Neste capítulo são investigadas a difusividade térmica (α) do vidro LSCA dopado com 0,001 mol% de Cr_2O_3 utilizando a técnica fotoacústica, o tempo de relaxação não-radiativo (τ) e tempo característico de difusão (τ_β) através da espectroscopia fotoacústica e, ainda, a capacidade térmica por unidade de volume (ρc), permitindo o cálculo de outras propriedades térmicas do material como a condutividade térmica (k) e a efusividade térmica (ϵ).

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Preparação das Amostras

As amostras utilizadas foram de vidro aluminato de cálcio como base para o dopante cromo em duas concentrações, gentilmente cedidas e preparadas pelo professor Juraci Aparecido Sampaio. As amostras foram preparadas a partir de reagentes comerciais com a concentração adequada para obter as seguintes composições em %

molar: 59,1 de CaO; 27,1 de Al₂O₃; 6,9 de MgO; 6,9 de SiO₂; 0,001 de Cr₂O₃ e 59,1 de CaO; 27,1 de Al₂O₃; 6,9 de MgO; 6,9 de SiO₂; 0,05 de Cr₂O₃.

A mistura foi fundida em um forno elétrico a uma temperatura de aproximadamente 1500°C, utilizando um cadinho de platina e ar como atmosfera. Após 2 horas para o refinamento, o vidro fundido foi vazado num molde de grafite pré-aquecido a 400°C.

Para as medidas de difusividade térmica, a amostra foi cortada na forma de um disco com 290 μm de espessura e para garantir a condição de opacidade, uma folha fina de alumínio (15 μm de espessura e 3 mm de diâmetro) foi fixada a um dos lados da amostra utilizando uma fina camada de pasta térmica. Desta forma foi assegurada a condição óptica de absorção superficial da amostra requerida pela técnica de célula fotoacústica aberta, que será discutida na metodologia deste trabalho.

3.2.2 Espectroscopia Fotoacústica - Arranjo Experimental

A espectroscopia fotoacústica utiliza um espectômetro que consiste de uma lâmpada de xenônio de 1000W como fonte de luz, que é modulada por um *chopper* de frequência variável (SRS, modelo SR540) e uma célula fotoacústica convencional (MTEC *Photoacoustic*, modelo 300), como mostra o esquema da Fig. 3.1.

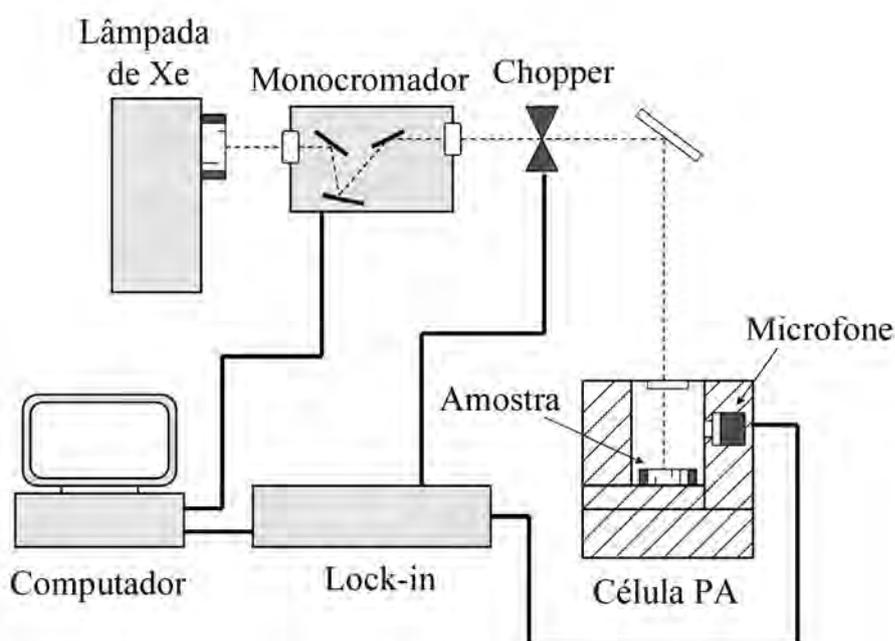


Figura 3.1: Arranjo experimental da Espectroscopia Fotoacústica.

Um monocromador e filtros são utilizados para selecionar o comprimento de onda da luz e eliminar ordens superiores de difração. O feixe de luz é, então, direcionado para o interior da célula fotoacústica que possui um microfone de 1/2 polegada de diâmetro (*Bruel and Kjaer*, modelo 4165) em uma de suas paredes. O sinal do microfone é pre-amplificado e enviado a um amplificador sincronizado *Lock-in* (SRS, modelo SR830). O sinal detectado pelo microfone representa o espectro de absorção da amostra.

A calibração do sistema é realizada utilizando como amostra carvão, obtendo o espectro de emissão da fonte que é apresentado na Fig. 3.2. Como a lâmpada não emite igualmente em termos de intensidade para todos os comprimentos de onda, os espectros fotoacústicos necessitam ser normalizados pelo espectro de emissão da lâmpada. Pode-se armazenar este espectro a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorve toda radiação incidente na faixa de comprimentos de onda de interesse como o carvão puro.

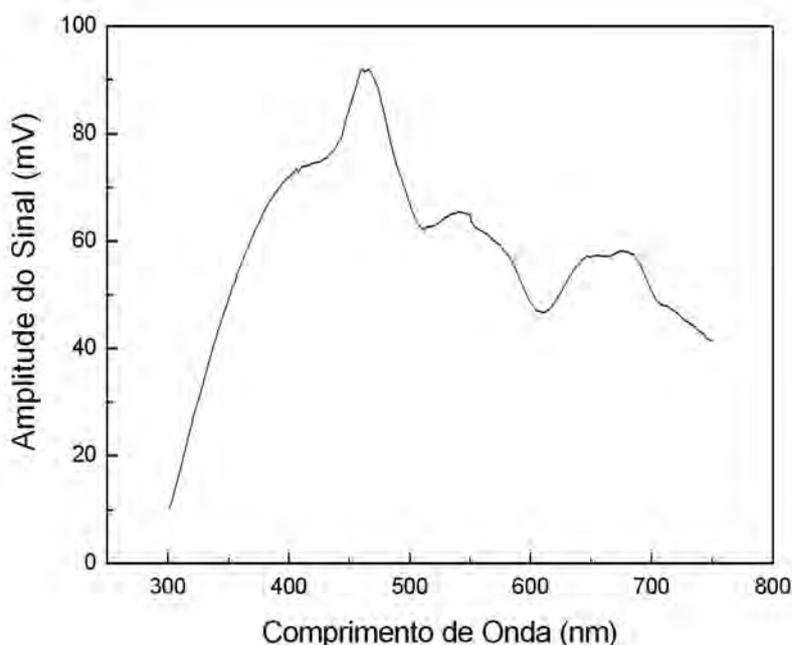


Figura 3.2: Espectro de emissão da fonte de luz. Frequência de modulação: 17Hz

A Fig. 3.3 apresenta o esquema da célula fotoacústica convencional utilizada, dentro da célula as amostras foram colocadas num suporte numa quantidade adequada e foi tomado o cuidado para que a radiação incidisse somente na amostra, sem iluminar

o alumínio da célula (suporte).

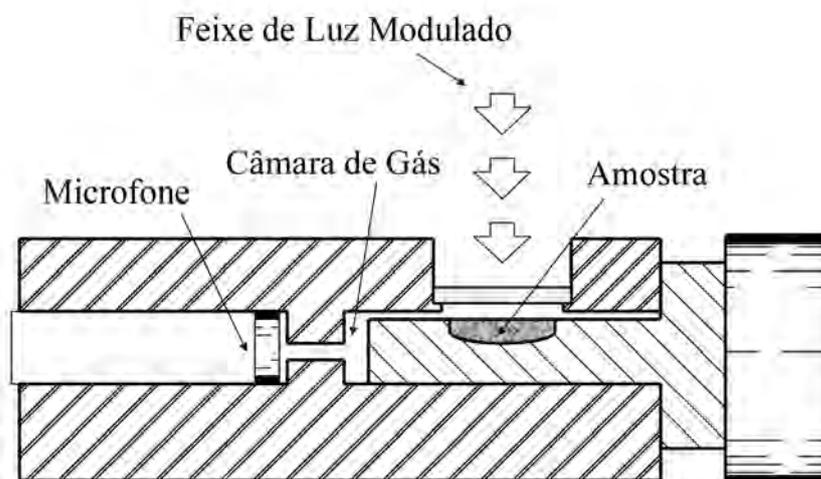


Figura 3.3: Célula Fotoacústica

A radiação modulada na frequência determinada pelo *chopper* incide na amostra que a absorve e através de mecanismos de relaxação gera uma flutuação de pressão na câmara que é detectada pelo microfone (sinal fotoacústico). A frequência do *chopper* também serve de referência para a amplificação sincronizada realizada pelo *lock-in*. As medidas espectroscópicas foram realizadas a uma frequência de modulação de 17 Hz, variando o comprimento de onda de 300 nm a 750 nm.

A fase do sinal fotoacústico pode ser utilizada para determinar o tempo de relaxação não-radiativo (τ) e o tempo característico de difusão térmica (τ_{β}), desde que se conheça o mecanismo dominante que gera o sinal fotoacústico, isto é, se é expansão térmica, difusão térmica ou efeito termoelástico. O mecanismo dominante pode ser identificado da curva experimental do sinal com a variação da frequência de modulação para cada centro absorvedor das amostras de vidro dopado. Para isso o mesmo arranjo experimental foi utilizado deixando o monocromador fixo no comprimento de onda de máxima absorção da banda estudada e variou-se a frequência.

3.2.3 Medidas de Difusividade Térmica

Para a determinação da difusividade térmica das amostras de vidro dopado com cromo foi utilizado a técnica de célula fotoacústica aberta (OPC). O arranjo experimental, Fig. 3.4, consiste de uma fonte de luz branca que tem seu feixe modulado mecanicamente por um *chopper* e focado na amostra.

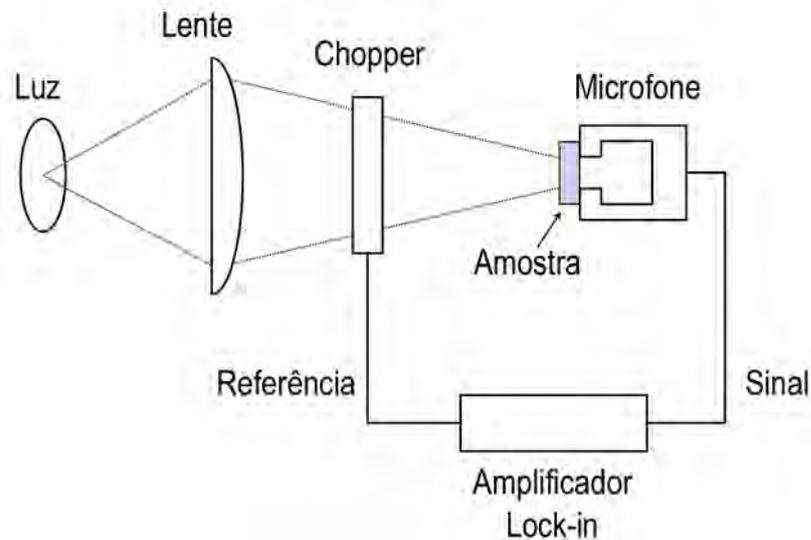


Figura 3.4: Esquema da montagem experimental utilizada para a determinação da difusividade térmica.

A amostra (1 cm de diâmetro e $290 \mu\text{m}$ de espessura) é colocada de forma a cobrir a abertura do microfone de eletreto e o sinal do microfone é captado por um amplificador *lock-in* utilizado para registrar a amplitude e a fase do sinal em função da frequência de modulação.

Este arranjo corresponde a configuração de transmissão do calor, onde o calor é depositado numa das faces da amostra e se difunde através da mesma alcançando a câmara fotoacústica, que neste caso é a cavidade de ar frontal do próprio microfone, resultando em variações de pressão dentro da câmara que geram o sinal do microfone (sinal fotoacústico). A atenuação da onda térmica dentro da amostra depende basicamente da difusividade térmica, α , da mesma.

Para as medidas de difusividade térmica utilizando OPC, a flutuação de pressão (δP) na câmara de ar é dada pelo modelo RG (Rosencwaig e Gersho, 1976) para o

caso especial de incidência traseira e absorção superficial (Marquezini, 1990). Este caso ocorre quando a luz incide na superfície da amostra oposta a superfície que está em contato com o gás.

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica pode ser analisada para casos particulares de interesse prático e dessa forma se torna uma expressão mais simples. Um caso particular é o de amostras opticamente opacas, em que a fonte de geração do sinal fotoacústico é somente a própria amostra, pois no caso de materiais transparentes existem duas fontes de geração do sinal fotoacústico, uma contribuição devida à absorção de radiação na amostra e outra devida à absorção pela membrana do microfone.

No caso das amostras de vidro utilizadas, a opacidade necessária para realização do experimento foi obtida por uma fina folha de alumínio, com $15\mu m$ de espessura, aderida na superfície exposta a luz da amostra utilizando graxa de vácuo. Como o tempo de difusão térmica do alumínio é da ordem de $13\mu s$, considera-se que o calor é transmitido instantaneamente para a amostra, pois o tempo característico de difusão térmica é igual a $l^2/2\alpha$, onde l é a espessura da folha e α é a difusividade térmica do alumínio.

Desta forma, para o caso de amostras opacas, o aquecimento periódico da amostra é o único responsável pela variação de pressão na câmara fotoacústica que gera deflexões no diafragma do microfone e conseqüentemente gera uma voltagem V_{OPC} de saída. A voltagem de saída do microfone (V_{OPC}) relaciona-se com a variação de pressão na célula fotoacústica (δP) da seguinte forma (Marquezini, 1990):

$$V_{OPC} = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t} \quad (3.1)$$

Onde V_0 é uma constante que depende das características do microfone, $\omega = 2\pi f$, f é a frequência de modulação da luz, R é a resistência do microfone, C é a capacitância do microfone, P_0 é a pressão ambiente e γ é a razão c_p/c_v do ar. E ainda, de acordo com o modelo RG, a flutuação de pressão na célula fotoacústica é dada por:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{T_0} \langle T_g \rangle \quad (3.2)$$

Onde T_0 é a temperatura ambiente e $\langle T_g \rangle$ é a média da flutuação de temperatura do ar na câmara fotoacústica. Logo o sinal do microfone é dado por:

$$V_{OPC} = \frac{V_0}{T_0} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \langle T_g \rangle e^{j\omega t} \quad (3.3)$$

Para encontrar a expressão para $\langle T_g \rangle$, consideramos a geometria da OPC e resolvemos a equação de difusão térmica para os meios amostra, gás e suporte (membrana). Assumindo a amostra opaca à radiação incidente e que o fluxo de calor para o ambiente é desprezível, chegamos a (Siqueira *et al.*, 2008):

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_a f} \left\{ \frac{e^{j(\omega t - \pi/2)}}{\sinh(l_a \sigma_a)} \right\} \quad (3.4)$$

Onde I_0 é a intensidade da radiação, l_i , k_i e α_i são o comprimento, a condutividade térmica e a difusividade térmica do meio i , sendo a =amostra e g =gás, e $\sigma_i = (1 + j)a_i$, onde $a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$, é o coeficiente complexo de difusão térmica do material i .

A equação para δP ainda pode ser simplificada de acordo com a classificação térmica da amostra. Para o caso da amostra ser termicamente fina, ou seja $l_a a_a \ll 1$ a equação reduz para:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_a f} \left\{ \frac{e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{f^{3/2}} \right\} \quad (3.5)$$

Isto é, o sinal detectado tem uma dependência com a frequência de modulação da forma $f^{-3/2}$. Se $l_a a_a \gg 1$, a amostra é termicamente grossa e a equação fica:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_a} \left\{ \frac{e^{-l_a a_a}}{f} \right\} e^{j(\omega t - \pi/2 - l_a a_a)} \quad (3.6)$$

E nesse caso, para uma amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com a frequência da forma: $(1/f) \exp(-bf^{1/2})$, onde $b = (\pi l_a^2 / \alpha_a)$.

A difusividade térmica da amostra (α_a) pode ser obtida ajustando a equação 3.5 ou 3.6, dependendo do regime, aos dados experimentais. Para o caso das amostras de vidro dopada com cromo estudadas, a espessura das amostras excede o comprimento de difusão térmica para a faixa de frequência utilizada, ou seja, foi utilizado o regime termicamente grosso e a difusividade térmica pode ser obtida através do parâmetro b no ajuste da equação abaixo aos dados de amplitude do sinal fotoacústico (S) em função da frequência de modulação (f).

$$S = \left(\frac{A}{f} e^{-bf^{1/2}} \right) \quad (3.7)$$

No entanto, para amostras na forma de disco, a contribuição do efeito termoelástico para o sinal fotoacústico não pode ser desprezada, especialmente para amostras termicamente grossas, como foi demonstrado por (Rousset *et al.*, 1983). Este efeito ocorre devido ao gradiente de temperatura no interior da amostra ao longo do eixo z , como foi explicado no ítem 2.3.1. No regime termicamente grosso, a variação de pressão na câmara de ar da célula fotoacústica que resulta da flexão termoelástica é dada por:

$$\delta P = \frac{3\alpha_T R_0^4 I_0 \alpha_a}{4\pi R_C^2 l_g l_a^2 k_a f} \left[\left(1 - \frac{1}{\chi}\right) + \frac{1}{\chi^2} \right]^{1/2} e^{j(\omega t + \pi/2 + \phi)} \quad (3.8)$$

Onde $\chi = l_a a_a = l_a (\pi f / \alpha_a)^{1/2}$, $\tan \phi = 1/(\chi - 1)$, α_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra, R_0 é o raio do orifício frontal do microfone e R_C é o raio da câmara de ar. A equação 3.8 mostra que para altas frequências ($\chi \gg 1$) a contribuição termoelástica para o sinal varia da forma f^{-1} e sua fase ϕ é dada pela equação:

$$\phi = \phi_0 + \arctan \left[\frac{1}{\chi - 1} \right] \quad (3.9)$$

Logo, para uma amostra termicamente grossa, se a contribuição termoelástica é dominante, a difusividade térmica pode ser determinada a partir da dependência da amplitude do sinal fotoacústico ou da fase do sinal em relação à frequência.

3.2.4 Medidas de Capacidade Térmica

A capacidade térmica por unidade de volume, ρc_p , onde ρ é a densidade e c_p é a capacidade térmica a pressão constante, foi determinada utilizando uma montagem experimental simples consistindo de um *Dewar* e uma lâmpada branca, Fig. 3.5. A capacidade térmica específica é obtida monitorando o aumento da temperatura da amostra quando submetida a uma luz branca contínua.

A amostra é pintada de preto com uma fina camada de tinta (com espessura desprezível em relação à espessura da amostra) para garantir boa absorção superficial e emissividade unitária. Em seguida, a amostra é colocada suspensa adiabaticamente por uma haste de nylon dentro de um frasco (*Dewar*) à vácuo. Sob tais condições o mecanismo principal de troca de calor é o de radiação. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio de uma luz branca. Um

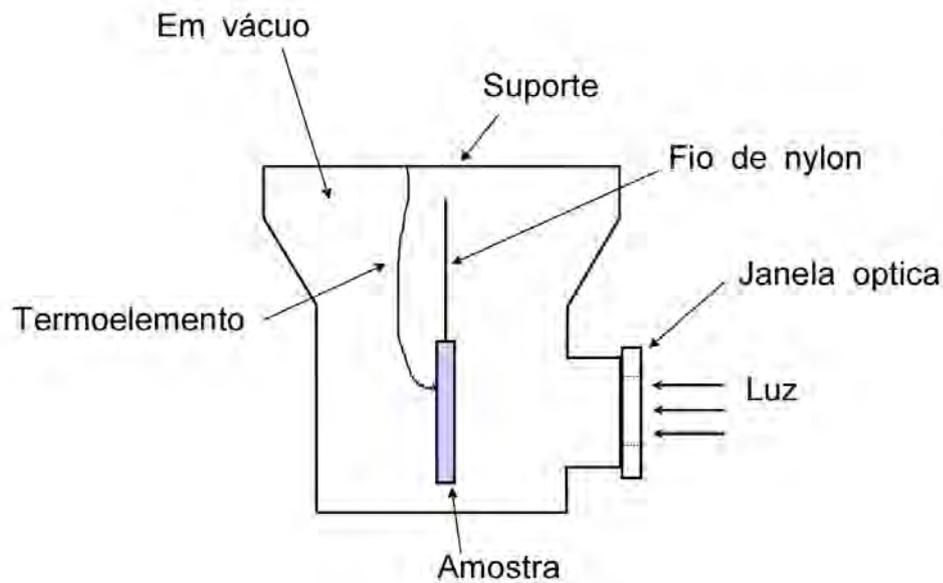


Figura 3.5: Montagem experimental usada para a determinação da capacidade térmica específica a pressão constante.

termopar, colocado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo. O aumento da temperatura é dado conforme a seguinte expressão (Mansanares *et al.*, 1990):

$$\Delta T = \frac{I_0 \tau_p}{l_a \rho c_p} (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (3.10)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente e $\tau_p = l_a \rho c_p / (2H)$, a constante de tempo, $H = 4\sigma_{SB} T_0^3$ é o coeficiente de transferência de calor por radiação, sendo σ_{SB} a constante de *Stefan-Boltzmann* e T_0 a temperatura ambiente. Desta forma pode-se obter a capacidade térmica por unidade de volume (ρc_p) ajustando a Equação 3.10 aos dados experimentais usando o τ_p como parâmetro de ajuste.

3.3 Resultados e Discussão

A Figura 3.6 mostra o espectro fotoacústico para o vidro LSCA dopado com cromo nas concentrações de 0,001% mol e 0,05% mol obtido a uma frequência de modulação de 17Hz.

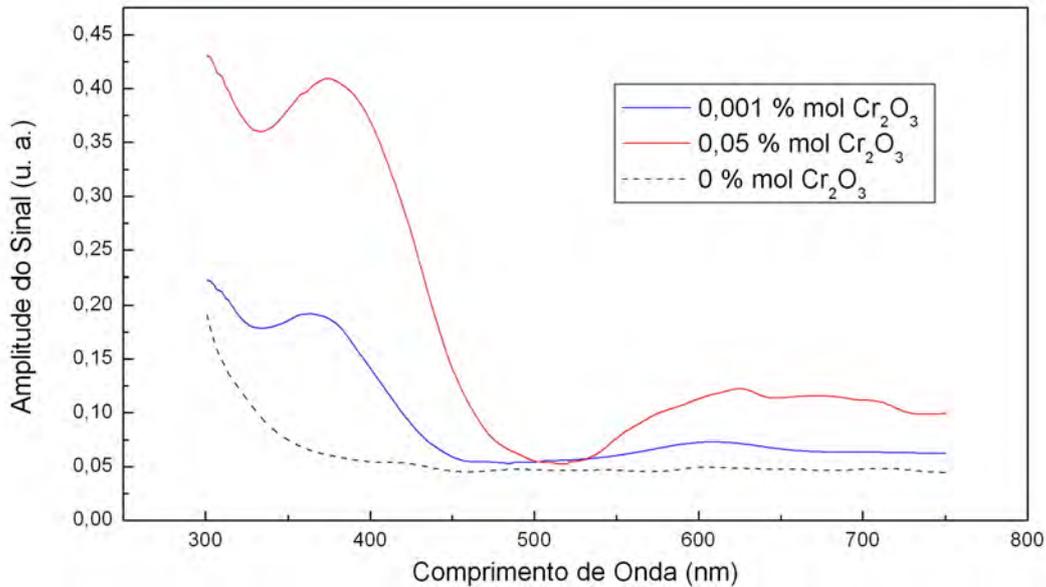


Figura 3.6: Espectro fotoacústico para o vidro LSCA dopado com 0,001% mol de Cr_2O_3 e 0,05% mol de Cr_2O_3 . A linha tracejada corresponde ao vidro puro.

É possível identificar duas bandas, uma centrada em 380 nm e outra em 620 nm. A banda de 620 é interpretada como uma transição do tipo ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ que é característica das espécies Cr^{3+} , embora as transições ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_3$ e ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ também possam ocorrer. A banda mais intensa em 380 nm é atribuída a uma absorção da chamada banda de transferência de carga e é característica do íon Cr^{6+} . Este resultado concorda com os resultados publicados por Mambrim *et al.* em 1993. A Figura 3.7 apresenta o ajuste de duas gaussianas ao espectro do sinal fotoacústico da amostra com 0,001% mol Cr_2O_3 .

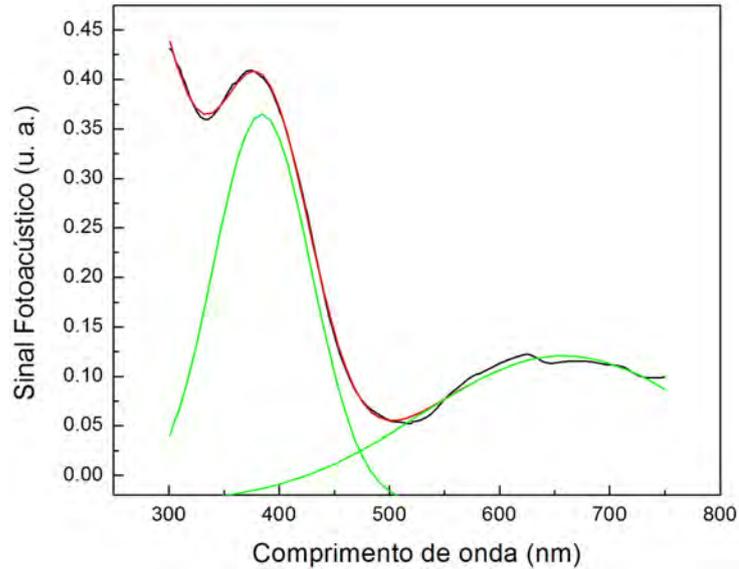


Figura 3.7: Deconvolução Gaussiana do espectro do sinal fotoacústico da amostra com 0,001% Cr_2O_3 mostrando as bandas de absorção em 380 nm e outra em 620 nm.

Assim, através da espectroscopia fotoacústica pudemos observar a presença do cromo nos estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} com suas respectivas bandas e transições.

O sinal fotoacústico também depende da eficiência da conversão de luz em calor, isto é, o sinal PA é sensível aos processos de desexcitação não radiativos. As informações sobre o tempo de relaxação não radiativo, τ , o tempo característico de difusão térmica, τ_β são obtidos através de medidas da fase do sinal PA em função da frequência de modulação. A fase do sinal PA, para uma amostra termicamente grossa e quando o mecanismo predominante é o de expansão térmica, no presente experimento é dada por (Baesso,1990):

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \arctan(\omega\tau) - \arctan\left[\frac{1}{(2\omega\tau_\beta)^{1/2} - 1}\right] \quad (3.11)$$

Onde $\tau_\beta = (\beta^2\alpha_a)^{-1}$, no qual α_a é a difusividade térmica da amostra, β é o coeficiente de absorção óptica e ω é a frequência angular de modulação. Ao obter os dados da amplitude do sinal em função da frequência para a banda de 380 nm e 620 nm para a amostra com 0,001%mol de Cr_2O_3 , observamos que o sinal PA decresce com a frequência da forma f^{-1} , Figura 3.8.

Estes resultados confirmam que o mecanismo predominante para a geração do sinal é o de expansão térmica.

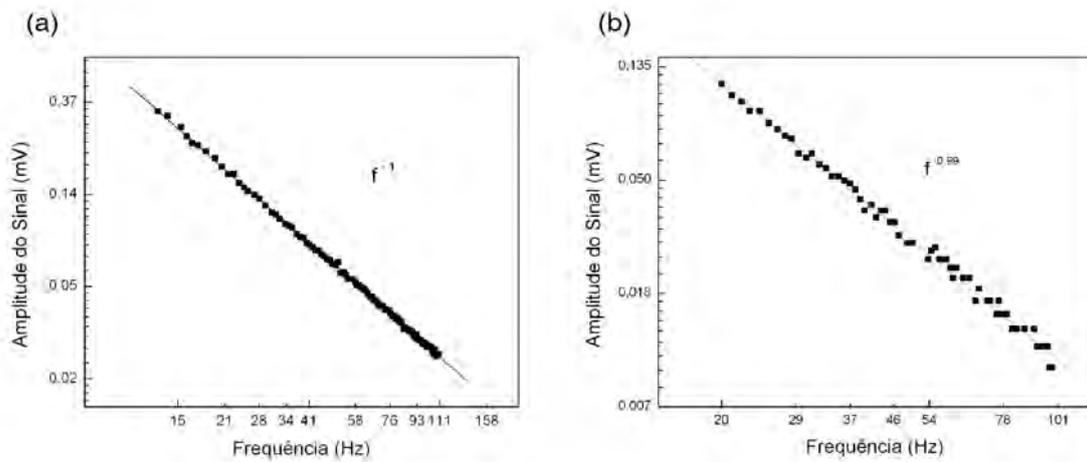


Figura 3.8: Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a banda de 380nm (a) e para a banda de 620 nm (b). A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.

Na Figura 3.9 são apresentados os resultados obtidos para a fase do sinal PA em função da frequência de modulação para as bandas de 380 nm e 620 nm.

Os valores obtidos através do ajuste da Equação 3.11 aos dados experimentais foram $\tau = 2,18ms$ e $\tau_{\beta} = 0,53ms$ para a banda de 380nm e para a banda de 620nm os valores de τ e τ_{β} foram $1,55ms$ e $0,49ms$, respectivamente.

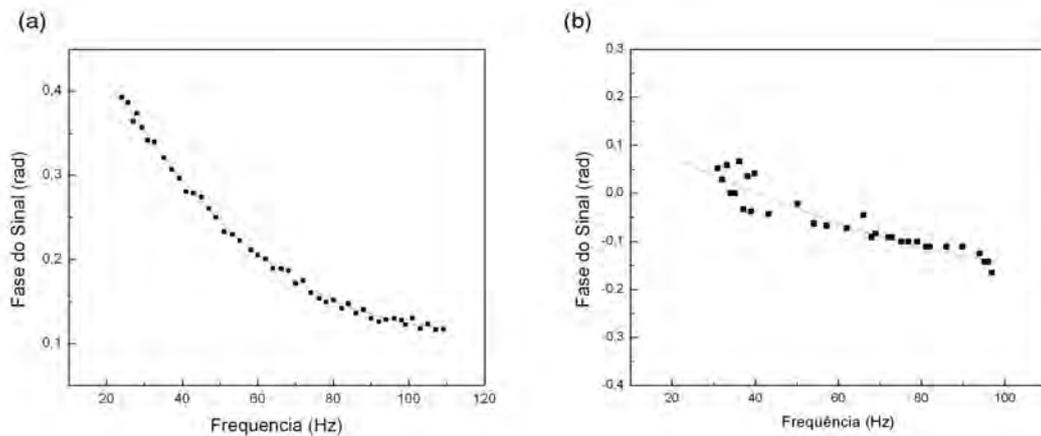


Figura 3.9: Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a banda de 380nm (a) e para a banda de 620nm (b). A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.

Estes valores são apresentados na Tabela 3.1 e estão em concordância com os valores energéticos para a bandas de absorção do Cr^{3+} e para a banda de transferência de carga do íon Cr^{6+} nas amostras LSCA.

Tabela 3.1: Resultados para tempo de relaxação não radiativo (τ) e tempo característico de difusão térmica (τ_{β}).

λ (nm)	τ (ms)	τ_{β} (ms)	β (cm^{-1})
380	2,18	0,53	588
620	1,55	0,49	612

De fato, como discutido por Cottrall *et al.* em 1966, o tempo de relaxação medido pela fotoacústica não está necessariamente relacionado ao nível excitado inicial no processo de absorção, mas está preferencialmente relacionado com o tempo de vida médio no estado antes da energia ser perdida na forma de calor. Então, em geral, podemos ter diferentes caminhos de relaxação que consiste de vários passos sucessivos e o tempo de vida medido é uma média para o tempo até a produção de calor.

Assim como a absorção óptica, a difusividade térmica (α) é uma propriedade intrínseca do material e essa propriedade foi determinada para um grande número de materiais, como metais, minerais e espécimes biológicas (Touloukian *et al.*, 1973). Além disso, a difusividade térmica é extremamente dependente da composição e da

microestrutura do material, assim como das condições de processamento como no caso de polímeros (Mansanares *et al.*, 1990) (Torres-Filho *et al.*, 2003), cerâmicas (Alexandre *et al.*, 1999) e vidros (Bento *et al.*, 1987)(Mambrim *et al.*, 1993).

A difusividade térmica do vidro LSCA dopado com cromo na concentração de 0,001% mol foi determinada através do sinal obtido em função da frequência de modulação, f . O resultado para a amplitude do sinal determina o mecanismo térmico de geração do sinal fotoacústico. Para a faixa de modulação utilizada, a amplitude do sinal varia com f^{-1} , como mostra a Figura 3.10. Este é o comportamento do sinal com a frequência esperado para uma amostra termicamente grossa quando a flexão termoelástica é o mecanismo dominante para a geração do sinal fotoacústico.

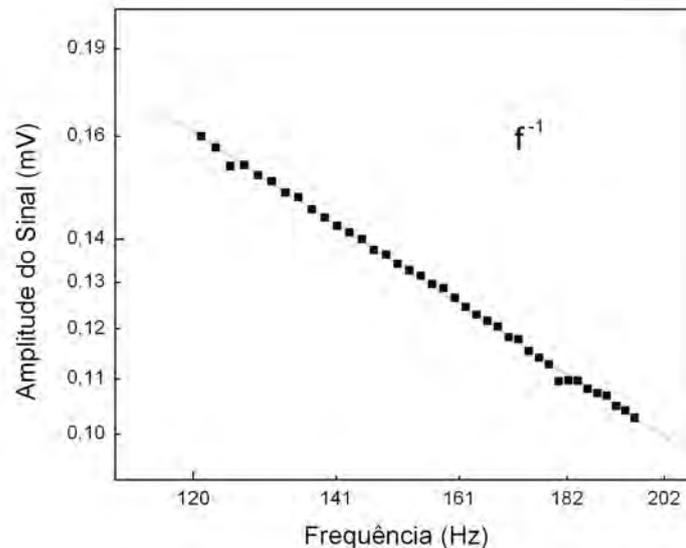


Figura 3.10: Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação obtida na Célula Fotoacústica Aberta para determinação da difusividade térmica. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.

O valor de α é obtido pelo ajuste da Equação 3.9 aos dados experimentais da fase do sinal em função da frequência de modulação. Assumindo que ϕ_0 e a_a são os parâmetros de ajuste, a difusividade térmica pode ser obtida através de a_a .

A Figura 3.11 apresenta os dados da fase do sinal fotoacústico para a amostra de vidro LSCA dopado com cromo na concentração de 0,001% mol em função da frequência de modulação. A curva sólida representa o ajuste da Equação 3.9 aos dados experimentais, o valor obtido através do ajuste para a difusividade térmica foi $(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, que concorda com similar investigação anterior (Sampaio *et al.*, 2005).

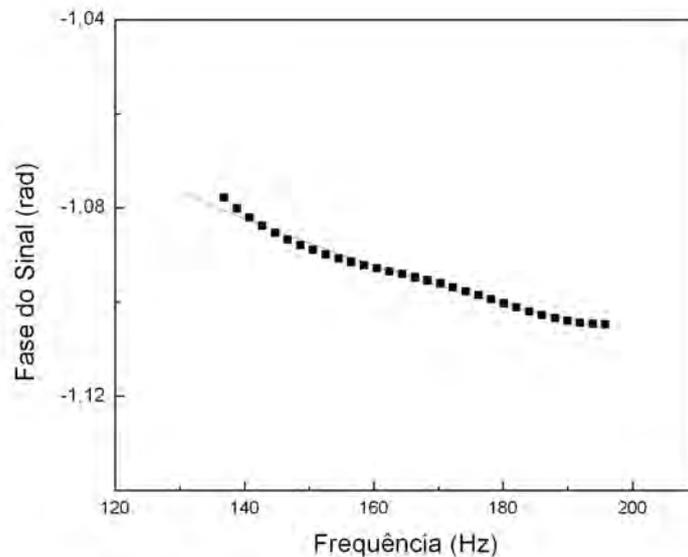


Figura 3.11: Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação obtida na Célula Fotoacústica Aberta para determinação da difusividade térmica. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação aos dados experimentais.

Como resultado do experimento para a determinação da capacidade térmica específica a pressão constante (ρc_p), foi obtida a curva da Figura 3.12. Neste resultado observa-se o aumento da temperatura da face oposta à incidência da radiação em função do tempo e também o resfriamento da mesma face em função do tempo quando a iluminação é interrompida. As linhas sólidas representam o melhor ajuste da Equação 3.10 aos dados experimentais, utilizando τ_p como parâmetro de ajuste. O valor experimental obtido para a capacidade térmica específica da amostra de vidro LSCA dopado com cromo na concentração de 0,001% mol foi $\rho c_p = (1,8 \pm 0,1) \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$. A condutividade térmica k da amostra foi calculada utilizando os valores medidos para a capacidade térmica específica ρc_p e para a difusividade térmica α , encontrando $k = (1,0 \pm 0,1) \text{ W/mK}$.

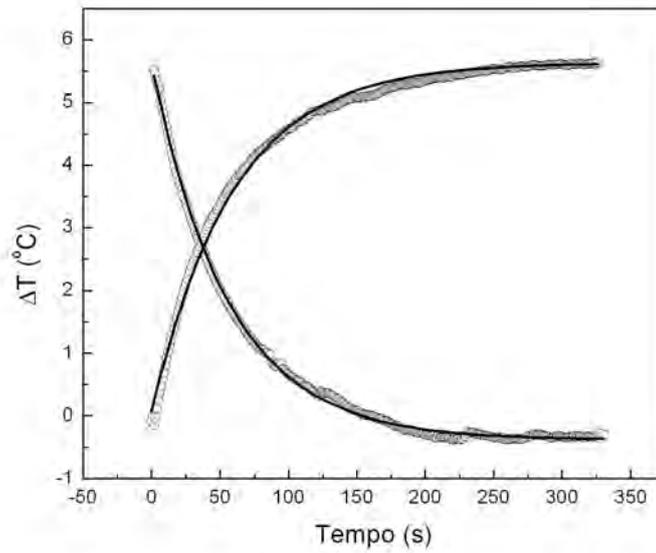


Figura 3.12: Evolução da temperatura na superfície oposta à iluminação em função do tempo para a amostra de vidro LSCA dopado com cromo na concentração de 0,001% mol.

Os valores para difusividade térmica (α), capacidade térmica específica (ρc_p), condutividade térmica (k) e calor específico (c_p) são mostrados novamente na Tabela 3.2, onde c_p foi calculado usando a relação $c_p = k/\alpha\rho$, considerando os valores típicos da densidade para vidro entre 2400 e 2800 Kg/m^3 encontrada na referência: (Lide, 1994).

Tabela 3.2: Difusividade térmica (α), capacidade térmica específica (ρc_p), condutividade térmica (k) e calor específico (c_p) para a amostra de vidro LSCA dopado com cromo.

α ($10^{-7}m^2/s$)	ρc_p ($10^6 J/m^3K$)	k (W/mK)	c_p ($10^2 J/kgK$)
$5,5 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,1$

3.4 Conclusão

Em resumo, foram investigadas as propriedades térmicas e ópticas de vidro LSCA dopado com 0,001% em peso de Cr_2O_3 por Espectroscopia Fotoacústica e pela técnica de Célula Fotoacústica Aberta com sucesso.

Os espectros de absorção óptica investigados mostram as bandas típicas de Cr^{3+} em 620 nm e da banda da transferência de carga de 380 nm. A técnica permitiu a determinação do tempo de relaxação não radiativo (τ), o tempo característico de difusão (τ_β) e o coeficiente de absorção óptica (β) para cada banda.

As propriedades térmicas de difusividade térmica, capacidade térmica específica e condutividade térmica apresentaram valores em boa concordância com valores presentes na literatura (Baesso *et al.*, 1997; 1999) e confirmaram a possibilidade do uso da técnica fotoacústica na investigação de propriedades térmicas de vidros dopados.

Capítulo 4

Investigação Espectroscópica de Vidros Dopados com Terras Raras

4.1 Introdução

Este trabalho discute o uso de modelos fotoacústicos para a investigação do tempo de relaxação não-radiativo(τ) e tempo característico de difusão(τ_{β}) da amostra apresentando as bandas de absorção no visível de íons como dopantes em vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica - LSCAS(*low silica calcium aluminosilicate*).

Do ponto de vista tecnológico, vidros dopados com Eu podem ser utilizados numa variedade de aplicações, como, por exemplo, sensor de imagem de raios-x, dispositivos de memória, fósforo emissor de azul, painéis *display* e écran de raios-x. Além disso, materiais dopados com európio bivalente podem ser utilizados como fonte luminescente na região UV azul-verde, e o európio trivalente tem aplicação na região laranja-vermelho. A vantagem de utilizar vidros dopados em relação ao uso de cristais dopados está na sua homogeneidade e facilidade de fabricação possibilitando assumir várias formas.

Para um grande número de aplicações é importante conhecer o tempo de vida não-radiativo e o tempo característico de difusão para caracterizar íons em matriz vítrea. Por um longo tempo, medidas de tempo de relaxação foram uma preocupação quando o tempo de vida no estado excitado é requisitado.

O uso do método da fase fotoacústica para medidas de tempo de relaxação tem

sido tratado em vários artigos objetivando trabalhar sem a influência do tempo de detecção do sistema e ampliando a faixa de estudo (Mandelis e Royce, 1980a) (Mandelis e Royce, 1980b). Os experimentos fotoacústicos ainda tem sido aplicados no estudo de relaxação para vários estados vibracionais excitados (Rohling *et al.*, 1982), e em processos de transição não-radiativos de íons em cristais (Grinberg *et al.*, 2003) ou em processos não-radiativos *in-vitro* de nanopartículas de Au em soluções protoporfirina (Jiménez-Pérez *et al.*, 2008). Outras aplicações utilizam o estudo da resposta fotoacústica no domínio do tempo (Mandelis e Royce, 1979). Medidas da fase no domínio da frequência incluem a investigação do tempo de relaxação para processos de desexcitação não-radiativa no estudo espectroscópico de sistemas dopados, como vidros *soda-lime* dopados com Mn e Co (Baesso *et al.*, 1989), vidros aluminato de cálcio dopado com Cr (Siqueira *et al.*, 2008) e vidros co-dopados com Co-Cr e Co-Cu (Lima *et al.*, 1987).

Neste contexto, este trabalho apresenta um modelo alternativo, proposto pelo professor Antônio Carlos Bento, para o estudo de vidro aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica - LSCAS (*low silica calcium aluminosilicate*) dopado e co-dopado com dois íons diferentes de Eu_2O_3 e V_2O_5 . Os experimentos foram realizados num espectrômetro fotoacústico convencional para a avaliação do tempo de relaxação não-radiativo e tempo característico de difusão, com cálculos para estimar o coeficiente de absorção óptico. O modelo é comparado ao modelo de expansão térmica simples e difusão térmica simples a fim de considerar ambos mecanismos de transmissão de calor, onde a expansão térmica tem uma contribuição menor, mas não desprezível.

4.2 Modelos Teóricos

4.2.1 Modelo *Rosencwaig-Gersho*

Apesar do modelo de pistão térmico (difusão térmica) (Rosencwaig e Gersho, 1976) ser o mecanismo mais comumente responsável pela geração do efeito fotoacústico (PA), outros efeitos como a expansão térmica (McDonald, 1980), efeito tambor (flexão termoelástica) (McDonald, 1980) (Charpentier *et al.*, 1982) e efeito fotobárico (Korpiun e Buchner, 1983) podem contribuir para sinal acústico detectável. Todos estes efeitos

resultam em variação de pressão dentro da câmara de gás que pode ser relativamente medida pelo efeito de pistão térmico, isto é, pelo modelo de Rosencwaig e Gersho. Portanto, o efeito fotoacústico pode ser produzido por qualquer tipo de absorção que resulta num aquecimento periódico que é transferido para o gás ou por uma expansão volumétrica que é resultado de efeitos termomecânicos. Neste trabalho é proposto que o efeito de difusão térmica e o efeito baseado na expansão não podem ser independentes um do outro e que, em alguns casos, aparecem dificuldades ao serem analisados separadamente numa amostra aquecida periodicamente.

O tratamento teórico de *Rosencwaig e Gersho* (RG) considera que o efeito fotoacústico é proporcional ao calor gerado pela absorção de luz e depende da geometria da célula e das propriedades termo-ópticas da amostra investigada. Desde que o aquecimento da amostra produza armazenamento de calor no seu volume resultando em expansão, pode-se esperar que a pressão apresente dois componentes: um dependente da temperatura da superfície da amostra ($T_a(0)$), com algum calor sendo transferido para o gás, $\langle T_g(0) \rangle$, que é a temperatura média na camada de gás $2\pi\mu_g$, e outro dependente da temperatura média dentro da amostra $\langle \Delta T_a(x) \rangle$, onde espera-se que a expansão longitudinal produza algum deslocamento Δx e conseqüentemente reforce a pressão na câmara. O esquema da proposta baseada na teoria RG é descrito na Figura 4.1.

4.2.2 Modelo convencional para difusão térmica

As equações diferenciais unidimensionais que descrevem a difusão do calor no modelo RG são dadas por (Rosencwaig e Gersho, 1976):

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} \right) T_i(x, t) = -F_i(x, t), \quad \text{onde } F_i(x, t) = \frac{f_i(x, t)}{k_i} \quad (4.1)$$

E onde $i = a$ (amostra), $i = g$ (gás) ou $i = s$ (suporte). Considera-se que os meios gás e suporte não geram calor, logo $f_g(x, t) = f_s(x, t) = 0$, para a amostra $f_a(x, t) = -\beta(\lambda) \cdot I_0 \cdot \exp(-\beta(\lambda) \cdot x) \cdot (1 + \exp(j\omega t))$, em que $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação, I_0 é a potência da fonte de luz e $\beta(\lambda)$ é o coeficiente de absorção num comprimento de onda λ , $k_i = \alpha_i(\rho c)_i$ é a condutividade térmica definida pela difusividade térmica α_i e capacidade térmica volumétrica ρc .

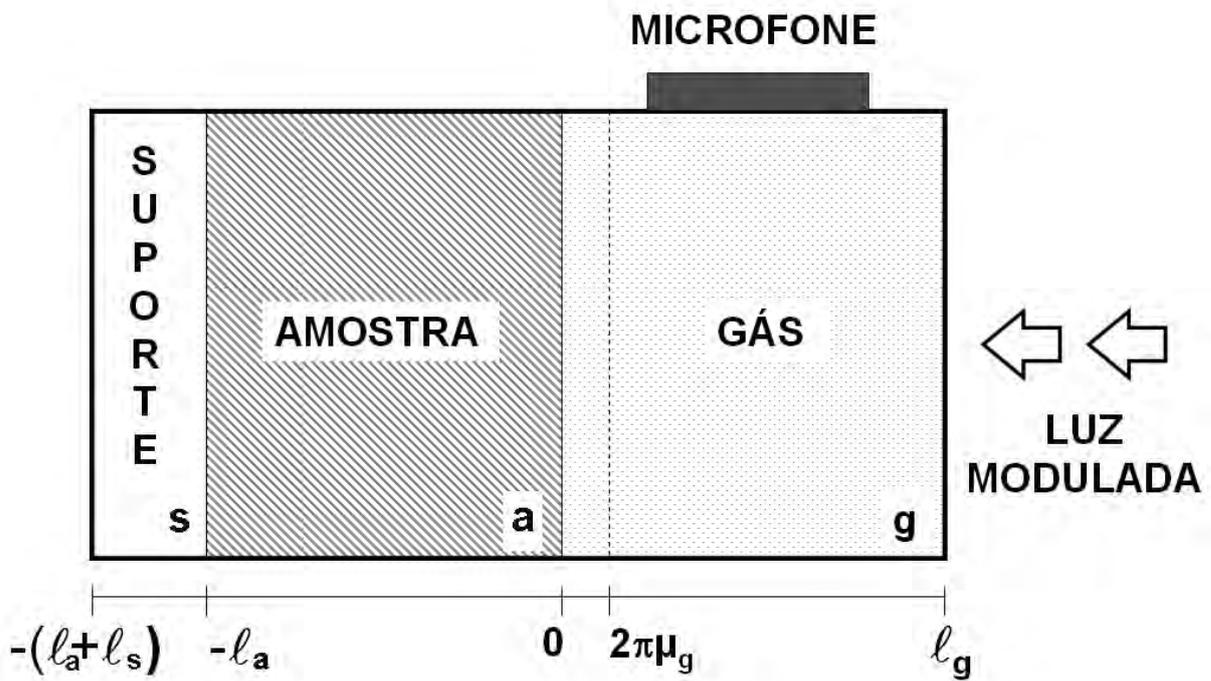


Figura 4.1: Geometria para expansão térmica e difusão térmica na câmara fotoacústica (gás).

Utilizando as condições de contorno para a continuidade de temperatura e de fluxo de calor na interface ij , temos que $T_i = T_j$ e $k_i(\partial T_i/\partial x) = k_j(\partial T_j/\partial x)$ (a dedução mais detalhada dessas equações está no Apêndice I). Logo, a solução para a equação diferencial em $x = 0$ é dada por:

$$T_a(0) = \frac{\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left[\frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_a l_a} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_a l_a} + 2(b-r)e^{-\beta l_a}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l_a} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l_a}} \right] \quad (4.2)$$

Em que b , g e r são parâmetros termo-ópticos definidos por:

$$b = \frac{k_s \sigma_s}{k_a \sigma_a}, \quad g = \frac{k_g \sigma_g}{k_a \sigma_a}, \quad r = \frac{\beta}{\sigma_a} \quad (4.3)$$

A variação de pressão provocada pelo aquecimento periódico (P_{th}) é proporcional a temperatura na interface amostra-gás $T_a(0)$ e sua parte não-temporal é:

$$\delta P_{th} = \frac{\gamma P_0}{l_g \sigma_g T_0} T_a(0) \quad (4.4)$$

O parâmetro complexo $\sigma_i = (1 + j)a_i$ é dependente da frequência, pois $a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ e o comprimento de difusão térmica é o inverso de a_i , ou seja $\mu_i = 1/a_i$.

Para o caso proposto, em que a amostra é transparente e termicamente grossa, chegamos a seguinte equação para a fase:

$$\Phi_{dif} \approx -\phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan \left[\frac{1}{(2/\omega\tau\beta)^{1/2} + 1} \right] \quad (4.5)$$

ϕ_0 é o atraso instrumental da fase e $\tau_\beta = [1/(\alpha_a\beta^2)]$ define o tempo característico de difusão térmica da amostra. A curva log-log da equação para $T_a(0)$ apresenta uma dependência próxima a $f^{-3/2}$, considerando que $\phi_0 \cong 3\pi/4$.

4.2.3 Modelo convencional para expansão térmica

Para um aquecimento uniforme, em que não há gradiente de temperatura na amostra, pode-se desprezar o efeito termoelástico e a expansão térmica pode ocorrer. Sob estas condições, a solução da equação é encontrada considerando que não há fluxo de calor para o gás, ou seja $k_a(\partial T_a/\partial x) = 0$, então a temperatura média é dada por:

$$\begin{aligned} \langle T_a \rangle = & \frac{-I_0}{l_a k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \cdot \\ & \cdot \left[(1 - e^{-\beta l_a}) - r^2 + r \left(\frac{(r - b)e^{-\beta l_a} (e^{\sigma_a l_a} - e^{-\sigma_a l_a}) + 2br}{(1 + b)e^{\sigma_a l_a} - (1 - b)e^{-\sigma_a l_a}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

Em que l_a é a espessura da amostra e τ é o tempo de relaxação não-radiativo. A dedução mais detalhada dessas equações está no Apêndice II. A variação de pressão encontrada devido a expansão térmica $\Delta x = l_a \alpha_T \langle T_a \rangle$, onde α_T é o coeficiente de expansão térmica, é a seguinte:

$$\delta P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{l_g} l_a \alpha_T \langle T_a \rangle \quad (4.7)$$

Se somente a expansão térmica ocorre podemos encontrar a expressão para a fase, considerando a amostra transparente, termicamente grossa e de baixa condutividade térmica (Baesso *et al.*, 1989):

$$\Phi_{exp} \approx -\phi_0 - \arctan(\omega\tau) + \arctan \left[\frac{1}{(2/\omega\tau\beta)^{1/2} - 1} \right] \quad (4.8)$$

Neste caso, a curva para a $\langle T_a \rangle$ é dependente de f^{-1} , considerando que $\phi_0 \cong \pi/4$.

4.2.4 Modelo para expansão térmica e difusividade térmica combinadas - ETDT

Na tentativa de calcular tempo de relaxação de alguns vidros dopados utilizando o modelo para difusão térmica e para expansão térmica, anteriormente descritos, observou-se que ambos, quando aplicados separadamente, não foram adequados para o caso particular de interesse, vidro aluminato de cálcio dopado com európio (Eu) e co-dopado com vanádio (V). Então, diante deste problema, sugiu a necessidade de projetar um modelo que considerasse a ocorrência simultânea de efeitos, a difusão térmica e a expansão termomecânica, chamada, aqui, de ETDT. A Figura 4.2 apresenta a geometria utilizada para o desenvolvimento do modelo.

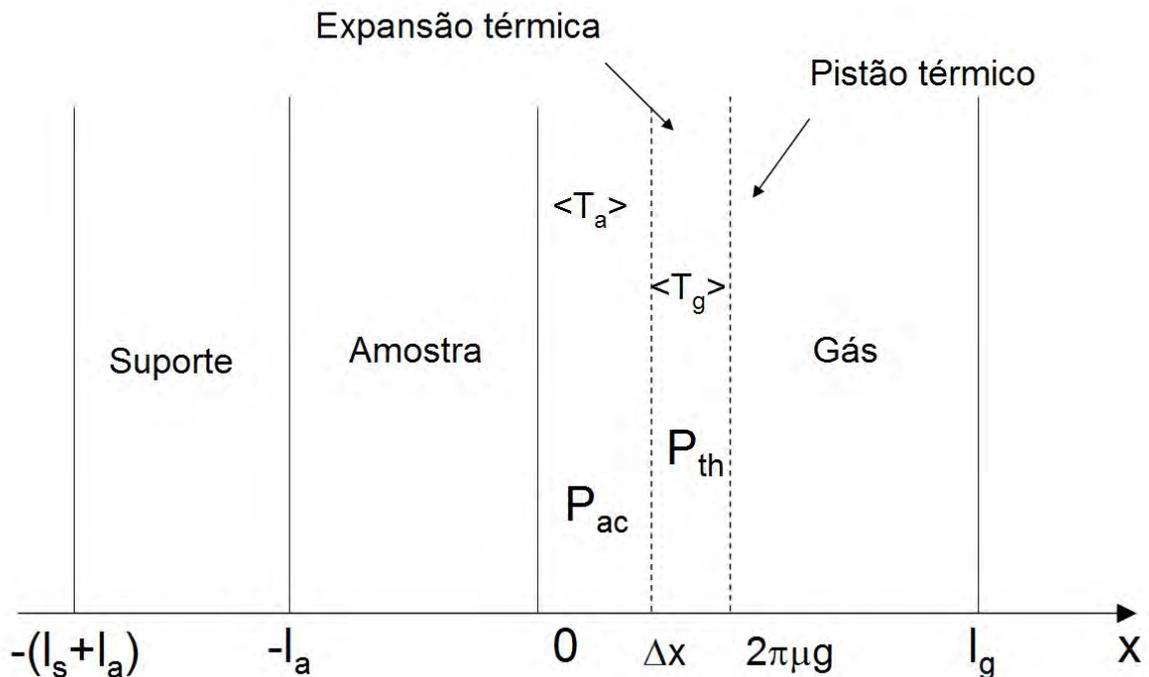


Figura 4.2: Geometria para o modelo combinado de expansão e difusão térmica na câmara fotoacústica.

Baseado no modelo RG para técnicas fotoacústicas ou fototérmicas, primeiramente, foi considerado a seguinte expressão para a variação total de pressão na câmara de gás (δP_{cel}):

$$\delta P_{cel} = \chi(\omega, \tau_e) F_{rel}(\omega, \tau) [\delta P_{th} + \delta P_{ac}] e^{j\omega t} \quad (4.9)$$

Onde $\chi(\omega, \tau_e) = \left[\frac{j\omega\tau_e}{1+j\omega\tau_e} \right]$ é a função de transferência do transdutor (sensor) e

$F_{rel}(\omega, \tau) = \left[\frac{1}{(1+j\omega\tau)} \right]$ é o fator temporal de relaxação não-radiativa, e ainda:

$$\delta P_{th} = \frac{\gamma P_0}{l_g T_0} \int_0^{2\pi\mu_g} T_a(0) e^{-\sigma_g x} \quad (4.10)$$

$$\delta P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{l_g} l_a \alpha_T \langle T_a(x) \rangle \quad (4.11)$$

δP_{th} e δP_{ac} dependem da solução das equações diferenciais para a temperatura na interface amostra-gás e no interior da amostra em x . É preciso, então, resolver as equações diferenciais e encontrar a temperatura em função de x , ($T_a(x)$), que permitirá calcular $T_a(x)$ em $x = 0$, ou seja $T_a(0)$, com a intenção de estimar δP_{th} , e também permitirá calcular a média de $T_a(x)$, isto é $\langle T_a(x) \rangle$, integrada na extensão da amostra.

A solução é encontrada utilizando a condição de contorno em que a expansão térmica leva em consideração a transferência de energia térmica para o gás, isto é $k_a(\partial T_a/\partial x) = k_g(\partial T_g/\partial x)$, e não que $k_a(\partial T_a/\partial x) = 0$ na interface amostra-gás. A solução geral para $T_a(x)$ é:

$$T_a(x) = \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} e^{\sigma_a x} + e^{\beta x l_a} \right] + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \cdot \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a x}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} e^{\sigma_a x} + e^{-\sigma_a x} \right] \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \quad (4.12)$$

A condição $\Delta x < \delta x$ nos leva a $\langle T_g(x) \rangle = \frac{1}{2\pi(1+j)} T_a(0)$, onde $T_a(0)$ é:

$$T_a(0) = \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} + 1 \right] + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} + 1 \right] + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \quad (4.13)$$

E a média da temperatura da amostra será:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} \right] \left(\frac{1 - e^{-\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} \left(\frac{1 - e^{-\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) - \left(\frac{1 - e^{\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) \right] + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (r+g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] + \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left[\frac{(1 - e^{\sigma_a l_a})}{l_a \beta} \right] \quad (4.14)$$

Neste ponto a pressão detectada pelo sensor é dada por:

$$\delta P_{cel} = \left(\frac{j\omega\tau_e}{1 + j\omega\tau_e} \right) \frac{\gamma P_0}{l_g} \left[\frac{1}{\sigma_g T_0} T_a(0) + l_a \alpha_T \langle T_a(x) \rangle \right] \quad (4.15)$$

A qual pode ser escrita de forma simplificada substituindo $T_a(0)$, $\langle T_a(x) \rangle$ e reagrupando os termos em comum, chegamos a:

$$\delta P_{cel} = \frac{j\omega\tau_e}{1 + j\omega\tau_e} \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \left(\frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{k_a (r^2 - 1)} \right) \left[\frac{-(1 - e^{-\sigma_a l_a})}{\sigma_a^2 (1 - b) e^{-\sigma_a l_a}} \right] \left\{ \frac{\langle \Pi_{gas} \rangle}{l_g \sigma_g T_0} + \frac{\alpha_T \langle \Pi_{vol} \rangle}{l_g \sigma_a} \right\} \quad (4.16)$$

Os dois termos Π foram definidos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \Pi_{gas} \rangle &= \frac{-(r - b)e^{-\beta l_a}}{(1 - e^{-\sigma_a l_a})} + \\ &\left[\frac{(1 + b)e^{\sigma_a l_a} + (1 - b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1 - e^{-\sigma_a l_a})} \right] \left[\frac{-(1 + g)(r - b)e^{-\beta l_a} + (r + g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] + \\ &\frac{(1 - b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1 - e^{-\sigma_a l_a})} \end{aligned} \quad (4.17)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \Pi_{vol} \rangle &= -(r - b)e^{-\beta l_a} + \\ (1 + b)e^{\sigma_a l_a} \left[\frac{-(1 + g)(r - b)e^{-\beta l_a} + (r + g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \left[1 + \frac{(1 - e^{\sigma_a l_a})}{(1 - e^{-\sigma_a l_a})(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] + \\ &\frac{(1 - e^{-\beta l_a})(1 - b)e^{-\sigma_a l_a}}{r(1 - e^{-\sigma_a l_a})} \end{aligned} \quad (4.18)$$

A dedução mais detalhada dessas equações está no Apêndice III. Os tempos envolvidos na equação para a pressão na célula são: o tempo (eletrônico) de resposta do microfone τ_e , que pode ser experimentalmente definido por $\chi(\omega, \tau_e) = 1$ se $\omega\tau_e \gg 1$; o tempo de relaxação não-radiativo τ e o tempo característico de difusão $\tau_\beta = (1/\beta^2\alpha)$, que são parâmetros determinados através do ajuste aos dados experimentais. Desta forma, utilizamos a Equação 4.16 para o ajuste aos dados experimentais com objetivo de determinar τ e τ_β de determinada absorção.

4.2.5 Simulações do modelo combinado - ETDT

Para simulação do modelo acoplado foram selecionadas algumas propriedades térmicas de material similar a amostra, assim como propriedades para um material típico

utilizado como suporte e para o gás (ar) presente na célula fotoacústica. Os parâmetros utilizados foram: $\gamma = 1,4$, $P_0 = 1atm$, $T_0 = 300K$, $I_0 = 20mW/cm^2$, $l_g = 1mm$, $\tau_e = 30ms$, $\tau = 1ms$, $b \cong 10,4$ e $g \cong 25$. O material do suporte utilizado foi o alumínio com $\alpha_s = 0,9cm^2/s$, $k_s = 2,0W/cmK$ e para o ar tem-se $\alpha_g = 0,19cm^2/s$, $k_g = 2,16W/cmK$. A amostra foi considerada um vidro típico semi-transparente com $\alpha_T = 10^{-6}/^{\circ}C$, $l_a = 1,0mm$, $\alpha_a = 5,0 \times 10^{-3}cm^2/s$, $k_a = 15mW/cmK$ e $\beta_a = 50cm^{-1}$. Para as simulações aqui apresentadas foi utilizado o programa *Matlab*.

Utilizando estes valores, as efusividades nas interfaces podem ser estimadas, obtendo-se para o gás $e_g = 4,95Ws^{1/2}/cm^2K$, para o suporte $e_s = 2,11Ws^{1/2}/cm^2K$ e para uma amostra de vidro típica $e_a = 0,21Ws^{1/2}/cm^2K$. Todos estes parâmetros foram aplicados à equação para δP_{cel} e as curvas para a amplitude e para fase do sinal na faixa de 10 a 100Hz são apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente, utilizando um valor fixo para o coeficiente de absorção da amostra $\beta = 50cm^{-1}$.

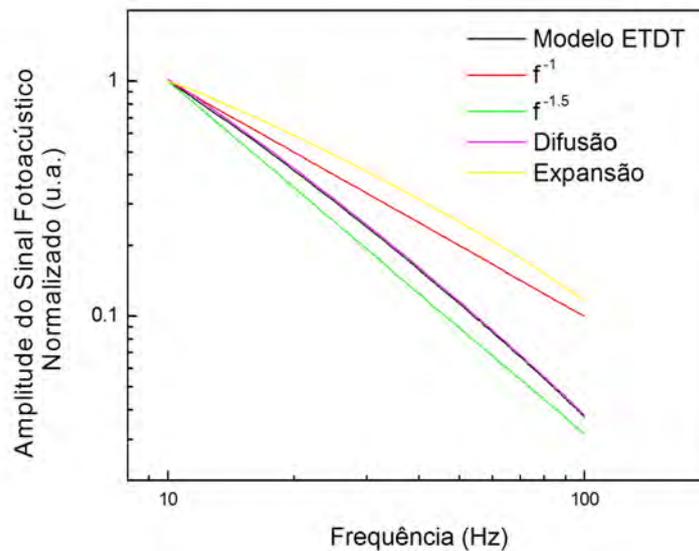


Figura 4.3: Simulação para o modelo combinado em função da frequência de modulação, curvas para a amplitude normalizada para o modelo combinado (ETDT), para difusão pura e expansão pura.

Na figura 4.3 pode-se observar que o comportamento da amplitude do sinal com a frequência apresenta um decaimento próximo a f^{-1} quando somente a expansão térmica é considerada na Equação 4.16, e a dependência se aproxima de $f^{-3/2}$ quando somente a difusão térmica é considerada na simulação. Como a magnitude de <

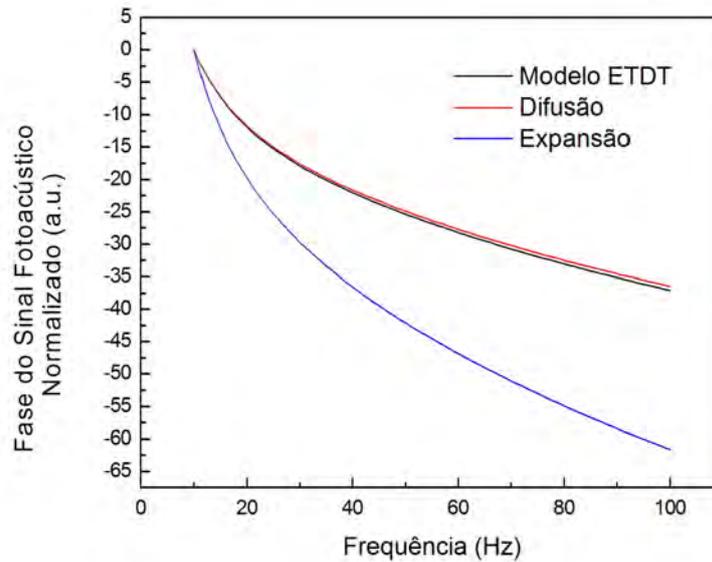


Figura 4.4: Simulação para o modelo combinado em função da frequência de modulação, curvas para a fase normalizada para o modelo combinado (ETDT), para difusão pura e expansão pura.

$\Pi_{gas} >$ é maior que a magnitude de $\langle \Pi_{vol} \rangle$ as curvas foram normalizadas em 10 Hz para permitir comparações.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas foram gentilmente cedidas e preparadas pelo professor Juraci Aparecido Sampaio. Para a preparação das amostras, primeiramente, foi calculada a concentração dos reagentes. O vidro usado como base foi o aluminossilicato de cálcio, obedecendo a composição em massa de: 47,4% CaO , $(41,5 - X)\%$ Al_2O_3 , $(4,1)\%$ MgO e $7,0\%$ SiO_2 , com X sendo as diferentes concentrações de dopante. A Tabela 4.1 apresenta a composição das amostras investigadas nesse trabalho.

Tabela 4.1: Composição em porcentagem de massa dos compostos para cada amostra.

Amostra	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Eu_2O_3	V_2O_5
A01	47,4	41,0	7,0	4,1	0,5	-
A02	47,4	40,5	7,0	4,1	1,0	-
A03	47,4	39,0	7,0	4,1	2,5	-
A04	47,4	37,5	7,0	4,1	4,0	-
A05	47,4	36,5	7,0	4,1	5,0	-
A06	47,4	40,5	7,0	4,1	0,5	0,5

O sistema utilizado na preparação foi um forno a vácuo, construído pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá, mostrado na Figura 4.5.



Figura 4.5: Foto do forno a vácuo utilizado para preparação das amostras.

Como as amostras foram fundidas a vácuo, acarretou uma diminuição na intensidade da banda de absorção na região entre $2,7$ e $3,8 \mu m$, que em geral está presente nos vidros. Os procedimentos para a obtenção das amostras vítreas foram: os óxidos foram pesados em uma balança com precisão de milésimo de grama, a mistura de óxidos foi homogeneizada por cerca de 12 horas num moinho de bolas, em seguida a mistura foi colocada em um cadinho de grafite, que por sua vez foi fixado à haste do forno. Fecha-se o forno, e em seguida liga-se a bomba de vácuo.

A corrente elétrica foi aumentada a cada 15 minutos aproximadamente, dependendo da pressão interna da câmara do forno, até o sistema começar a liberação dos carbonatos. A eliminação destes é verificada após a estabilização do nível de vácuo na câmara. Quando isto ocorre a corrente é aumentada até que se atinja a temperatura de aproximadamente 1600°C. Esta é a temperatura de fusão deste vidro. A mistura foi fundida por cerca de uma hora e meia a duas horas dependendo das amostras. Em seguida, foi feito o choque térmico levando o cadinho para a parte superior do forno, desligando-se simultaneamente a fonte elétrica do sistema. Passados alguns minutos nesta condição (cerca de 10 min), o cadinho foi devolvido a sua posição original e deixado por 12h antes de ser resfriado à temperatura ambiente. As amostras foram preparadas com componentes de alto grau de pureza.

Após o resfriamento foi feito o corte e o polimento dos vidros obtidos para ser feita a caracterização dos mesmos. Na Figura 4.6 encontra-se a foto das amostras prontas.

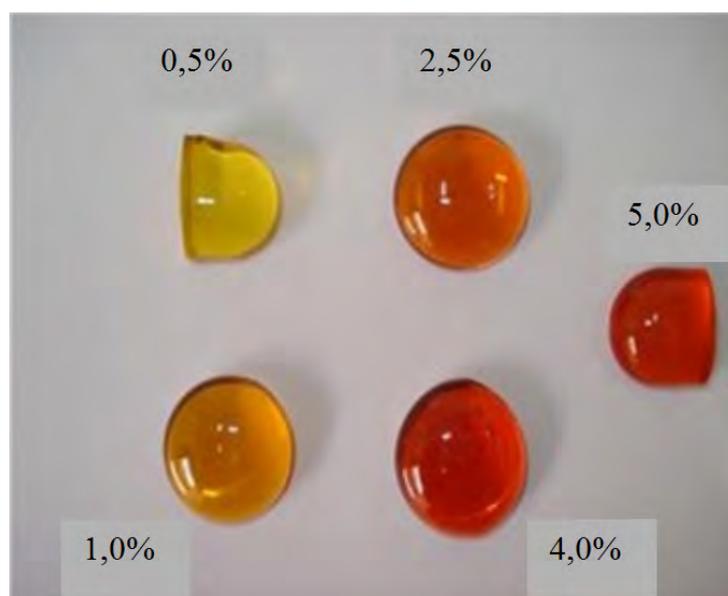


Figura 4.6: Foto as amostras prontas.

4.3.2 Arranjo Experimental

Para a caracterização das amostras foi utilizada a espectroscopia fotoacústica. Nesta montagem a fonte de luz branca é uma lâmpada de arco de Xenônio da marca Oriel, modelo 68820, com potência de 1000 Watts [W], e emissão no intervalo entre 180 e 4000 nm. O monocromador, modelo 77250 (1/8 m) da Oriel, pode ter suas fendas de entrada e saída ajustadas em 3,16 mm ou 1,56 mm. A frequência de modulação da

luz é controlada por um modulador mecânico, modelo SR 540 da *Stanford Research Systems* que, com um fotodiodo, fornece um sinal de referência para o amplificador Lock-in. Antes de passar pelo modulador de frequência, o feixe de luz passa ainda por filtros de banda larga para que sejam eliminadas ordens superiores de difração.

As lentes da montagem devem fazer com que a amostra seja excitada na região do foco do feixe de luz, para que esta receba o máximo de intensidade possível. A luz atinge o interior da célula fotoacústica após ser transmitida através de uma janela de quartzo, já que este material é transparente na região espectral de emissão da lâmpada. O microfone acoplado à célula fotoacústica é da marca *Brüel & Kjaer*, modelo BK 2669, e está conectado a uma fonte de alimentação e a um pré-amplificador. O sinal do microfone é transferido para o *Lock-in* (amplificador sintonizado) modelo 5110 da marca *EG & G Instruments*. O *Lock-in* fornece a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que são transferidos para um microcomputador via interface GPIB.

Para a realização das medidas, dos espectros de absorção, variou-se o comprimento de onda de 200 a 800 nm utilizando uma potência de 700 W, com frequência de modulação de 21 Hz. As fendas de entrada e saída do monocromador possuíam dimensão de 3,16 mm. O processo de realização do experimento é feito conforme a descrição do arranjo experimental, Figura 4.7.

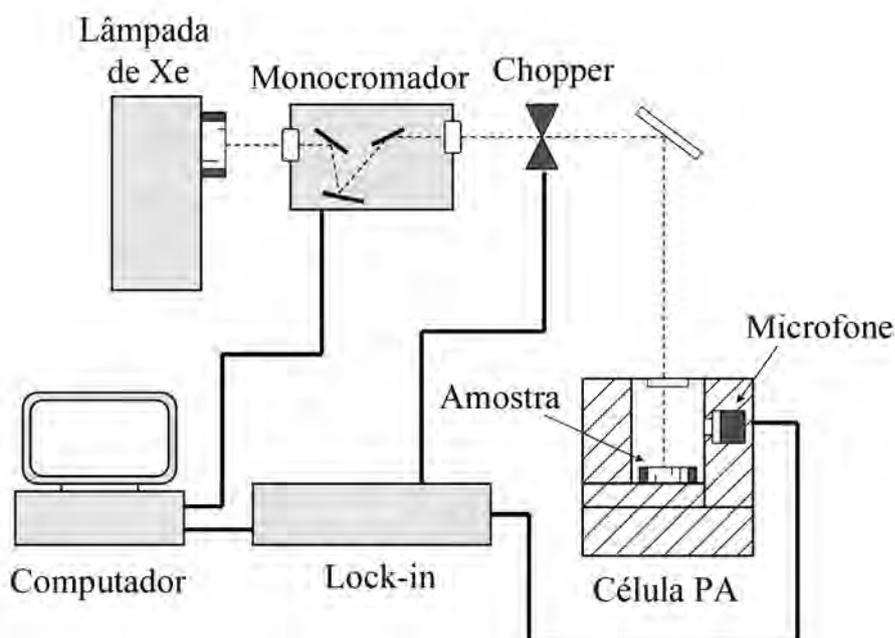


Figura 4.7: Arranjo Experimental da técnica de Espectroscopia Fotoacústica.

No espectro de transmitância, a amostra é colocada sobre a janela de quartzo fora da célula, em seu lugar é inserido o carvão e o restante segue o arranjo normal da espectroscopia fotoacústica. Essa técnica foi aplicada nas amostras de 0,5% de Eu_2O_3 e na co-dopada. Para isso foram utilizados os mesmos parâmetros dos espectros de absorção.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Vidro dopado com Európio

O espectro fotoacústico para as amostras LSCAS+ Eu_2O_3 foi obtido na região UV-VIS de 200-800nm, usando-se a frequência de modulação de 20Hz e potência total da lâmpada de 700W. Os resultados estão mostrados na Figura 4.8.

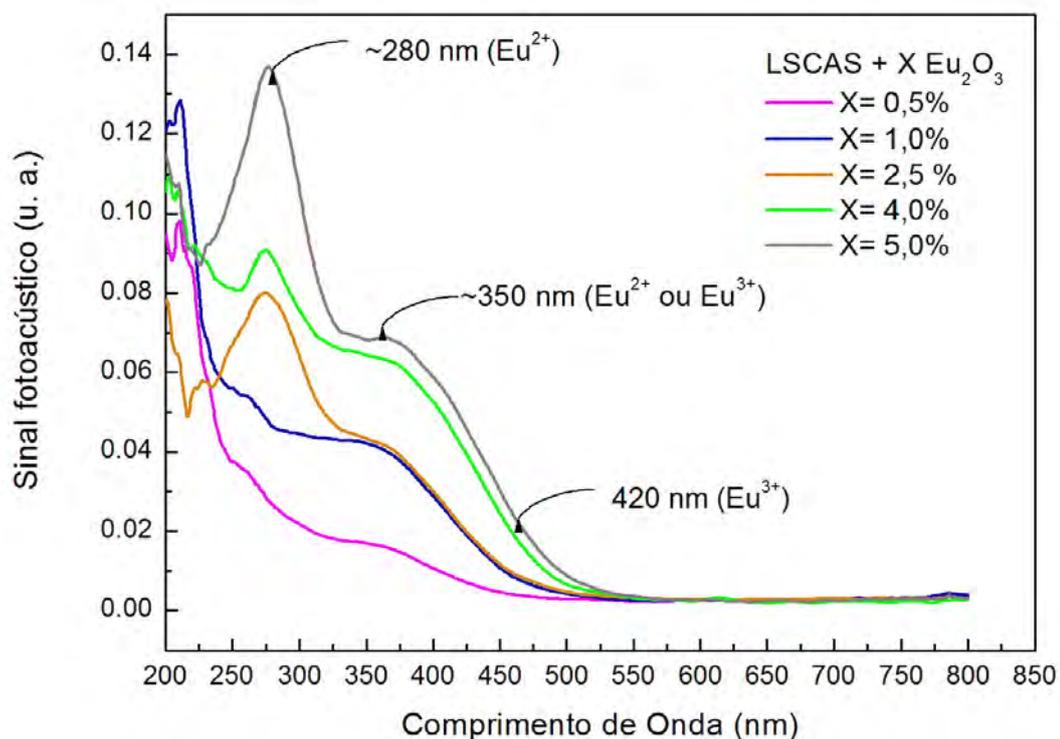


Figura 4.8: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Eu_2O_3 .

Os espectros apresentados na Figura 4.8 foram obtidos no Espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica da Universidade Estadual de Maringá, já que espectrômetro semelhante do Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense possui uma lâmpada de Xenônio com emissão de 300nm a 650nm e apresentou resultados em concordância porém que não abrangem toda a região do ultravioleta (UV), como mostra a Figura 4.9.

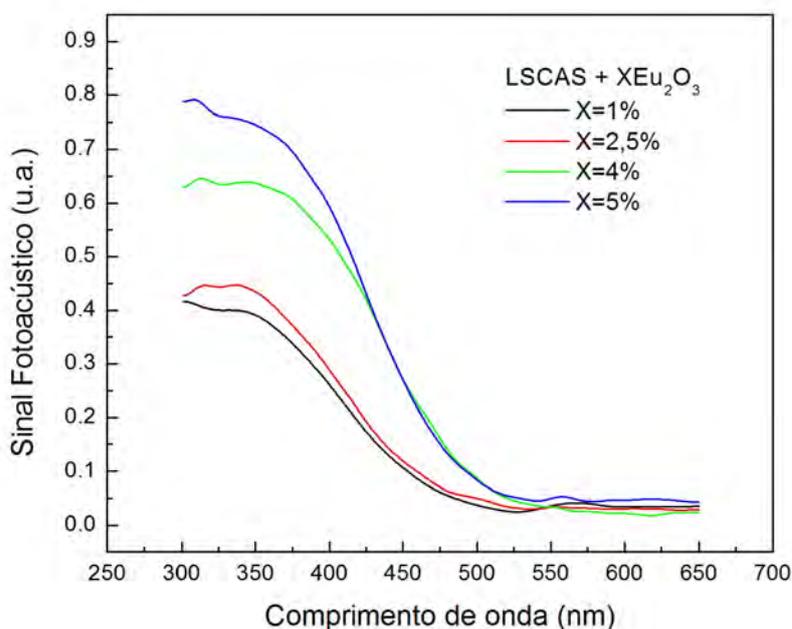


Figura 4.9: Espectro Fotoacústico UV-VIS para as amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de Eu_2O_3 na faixa de 300-650nm obtido previamente no Laboratório de Ciências Físicas da UENF.

As duas bandas largas na região do UV (280 e 350nm) são atribuídas às transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_J)5d(T_{2g})$ e $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_J)5d(E_g)$ do íon Eu^{2+} (Sampaio *et al.*, 2010). Este estado de oxidação ocorre em razão da atmosfera redutora na qual o vidro LSCAS é preparado. Entretanto, como dopamos o vidro com Eu_2O_3 o estado de oxidação Eu^{3+} também está presente e pode também ser responsável pela banda em 350 nm devido a transição $^4F_0 \rightarrow ^5D_4$, além da banda prevista em 420 nm devido a transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$ (Sampaio *et al.*, 2010); (Payne e Wilke, 1991).

Sendo as bandas em 280, 350 e 420 nm previstas na literatura, efetuamos ajustes gaussianos para avaliar o comportamento das mesmas em função da concentração de Eu_2O_3 . Neste caso, o ajuste foi efetuado na região de 230 a 500 nm com 4 gaussianas,

sendo elas em 250nm, 280 nm, 350 nm e 420nm. Consideramos a banda em 250nm como proveniente da absorção da amostra base.

Os ajustes são apresentados na Figura 4.10. Verificamos que as bandas em 280 e 350 nm apresentam um aumento mais significativo em função da concentração de Eu_2O_3 que a banda em 420nm. Assumindo que as bandas no UV são relativas ao íon Eu^{2+} , podemos dizer que com o aumento da concentração de Eu_2O_3 , o processo de redução de $Eu^3 \rightarrow Eu^{2+}$ é favorecido.

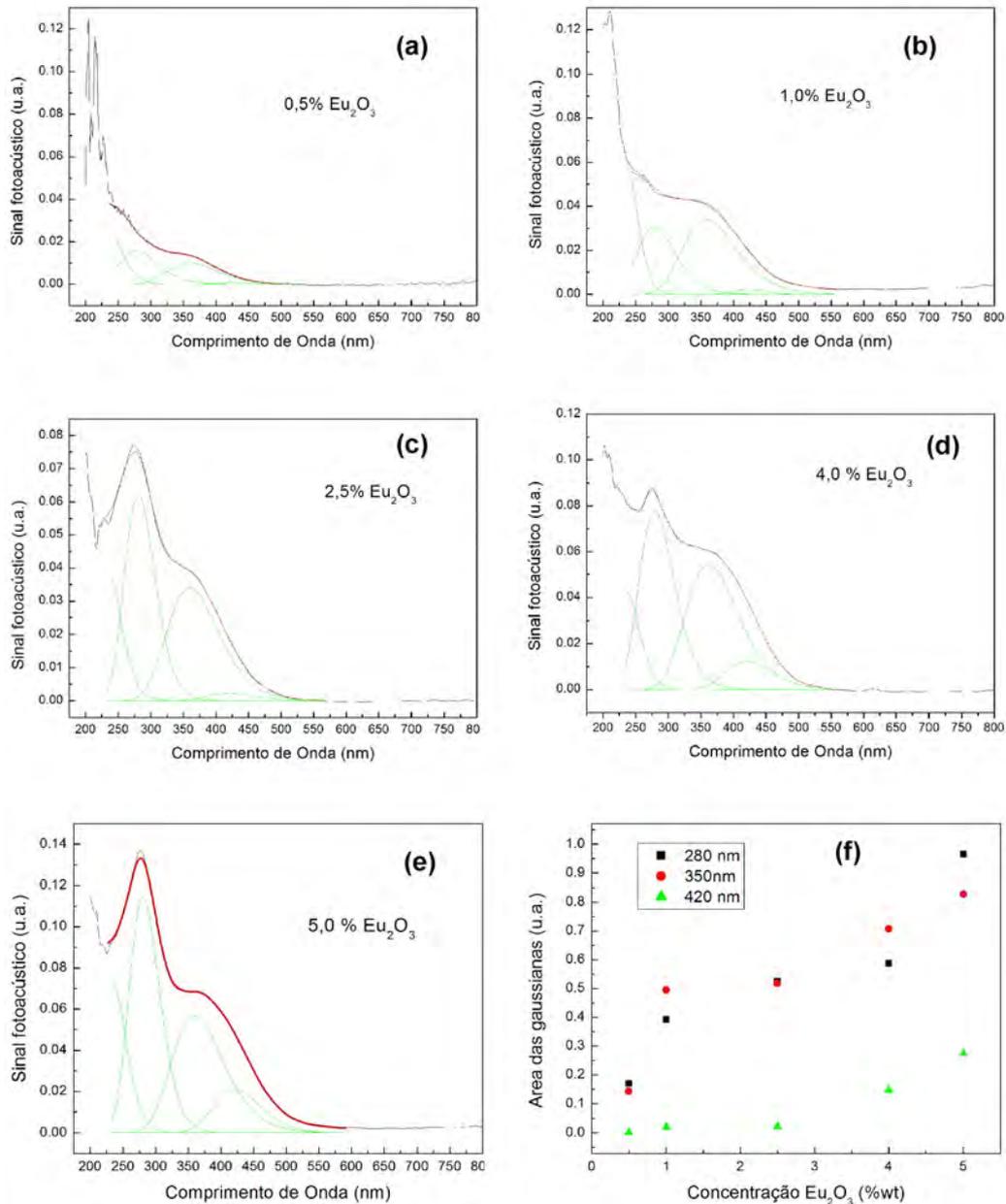


Figura 4.10: Deconvolução Gaussiana dos espectros do sinal fotoacústico das amostras LSCAS + Eu_2O_3 (a) até (e) e (f) Área das Gaussianas relativas as bandas em 280, 350 e 420nm em função da concentração de Eu_2O_3 .

4.4.2 Vidro codopado com Európio e Vanádio - Separação Espectral da Fase

Os espectros fotoacústicos para as amostras LSCAS(base), LSCAS dopada com 0,5% Eu_2O_3 e LSCAS co-dopada com 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 obtidos na região UV-VIS de 200-800nm, com frequência de modulação de 20Hz e potência da lâmpada de 700W são apresentados na Figura 4.11.

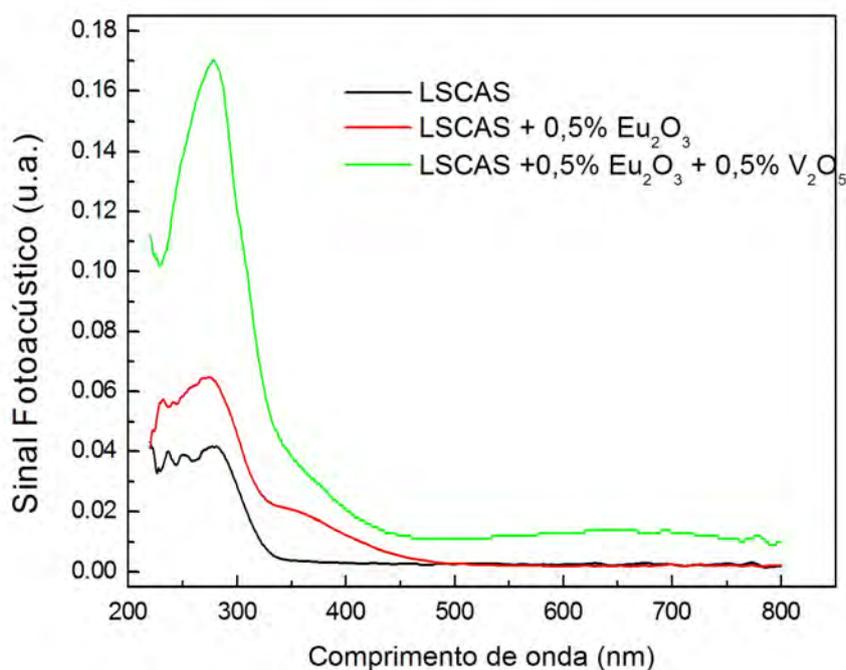


Figura 4.11: Espectro fotoacústico para vidro base, LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 e LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 .

Podem ser observadas 4 bandas no espectro da amostra co-dopada (0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5), em 280 nm, 350 nm, 420 nm e 620 nm, como mostra a deconvolução gaussiana da Figura 4.12.

As bandas centradas em 280 nm e 350 nm, que também estão presentes nas amostras sem a presença de Vanádio, são responsáveis pelas transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_J)5d(T_{2g})$ e $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_J)5d(E_g)$ do íon Eu^{2+} (Sampaio *et al.*, 2010), respectivamente. A banda em 280 nm também apresenta um acréscimo em relação a amostra dopada somente com Eu, o que pode representar uma potencialização da absorção do íon Eu^{2+} induzida pela co-dopagem ou uma pequena contribuição de

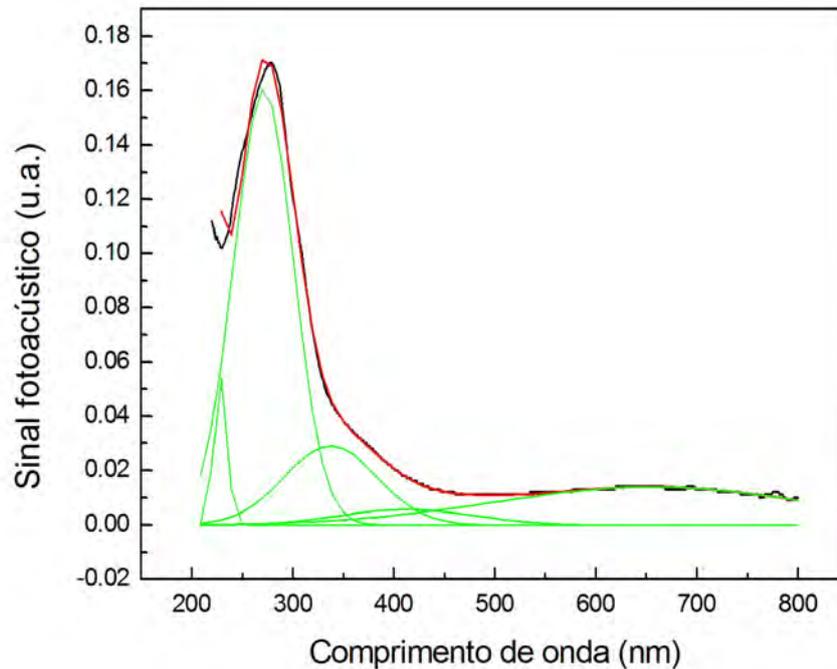


Figura 4.12: Deconvolução gaussiana do espectro do sinal fotoacústico para a amostra co-dopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 .

íons V^{4+} .

A banda centrada em 420 nm, já conhecida, é responsável pela transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ do íon Eu^{3+} , que também pode contribuir para a absorção em 350 nm pela transição ${}^4F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (Sampaio *et al.*, 2010); (Payne e Wilke, 1991).

Já a banda em 620 nm deve ser responsável pela absorção do íon V^{3+} e ainda é possível que a presença do íon V^{4+} contribua para a absorção da banda em 280 nm. O vanádio pode entrar na estrutura do vidro nos estados de oxidação V^{3+} , V^{4+} e, às vezes, V^{5+} (Baesso, 1990). O íon V^{4+} possui absorção em 350 nm referente a transição ${}^2\Gamma_{t4} \rightarrow {}^2\Gamma_{t1}$. A absorção pelo íon V^{3+} em 620 nm é referente a transição ${}^3\Gamma_4 \rightarrow {}^3\Gamma_5$ e em 420 nm é referente a transição ${}^3\Gamma_4 \rightarrow {}^3\Gamma_4(p)$ (Baesso, 1990). As bandas em 420 nm e 620 nm são tipicamente largas e pouco intensas.

Quando a amostra a ser analisada possui mais de um centro absorvedor, como é o caso da amostra co-dopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 , aplica-se o método da separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico com o objetivo de identificar o íon responsável por determinada banda de absorção (Lima *et al.*, 1987) (Baesso *et al.*, 1989).

Cada um dos centros absorve em um comprimento de onda diferente e os tempos

para absorver radiação e emitir calor também são diferentes, desta forma, o sinal fotoacústico resultante dessa relaxação térmica tem fases diferentes. Para identificar os diferentes atrasos na fase do sinal e conseqüentemente separar os sinais pela fase, é necessário utilizar o sinal em fase (S_0) e em quadratura (S_{90}), que são componentes vetoriais do sinal fotoacústico $S(\lambda)$. Através destes componentes podemos calcular o atraso na fase $\phi(\lambda)$ e o próprio sinal $S(\lambda)$ (ver Figura 4.13):

$$S(\lambda) = \sqrt{S_0^2(\lambda) + S_{90}^2(\lambda)} \quad \phi(\lambda) = \arctg \frac{S_{90}(\lambda)}{S_0(\lambda)} \quad (4.19)$$

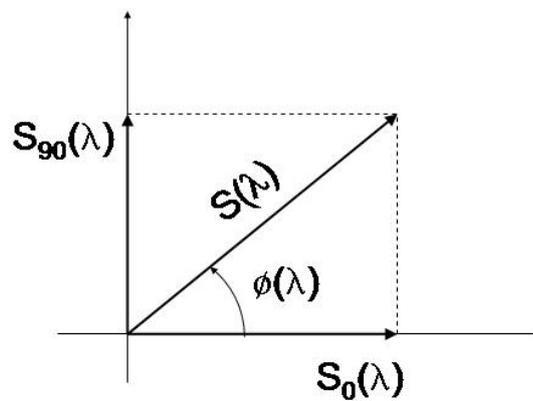


Figura 4.13: Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico $S(\lambda)$.

O gráfico da fase do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda para o vidro base (LSCAS) e para a amostra co-dopada com Eu e V é apresentado na Figura 4.14.

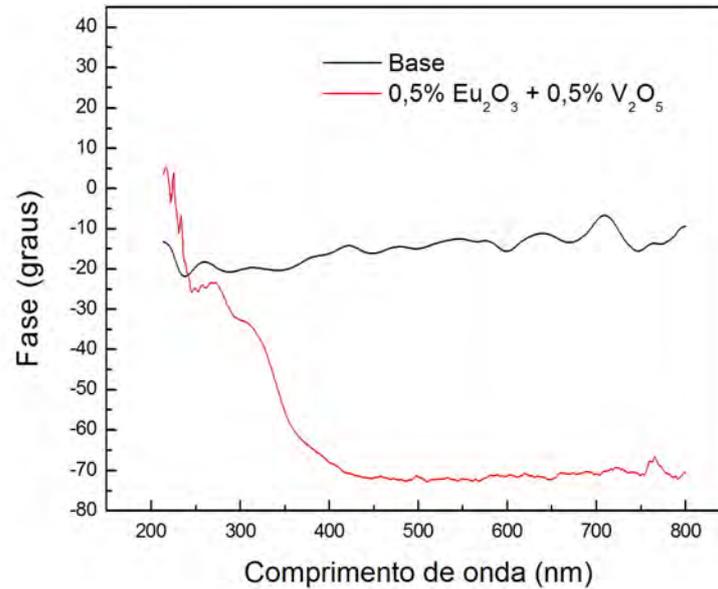


Figura 4.14: Fase do sinal fotoacústico das amostras base (LSCAS) e codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função do comprimento de onda.

Pode-se observar que a fase do sinal permanece praticamente constante para o vidro base e para a amostra co-dopada observa-se uma variação na fase do sinal devido a absorção dos centros (íons) em diferentes comprimentos de onda.

Através da relação $S(\lambda) = S_0(\lambda)\cos\theta + S_{90}(\lambda)\sin\theta$ pode-se fazer a projeção do espectro total em um ângulo de fase θ qualquer. A Figura 4.15 apresenta as curvas do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda para vários ângulos θ .

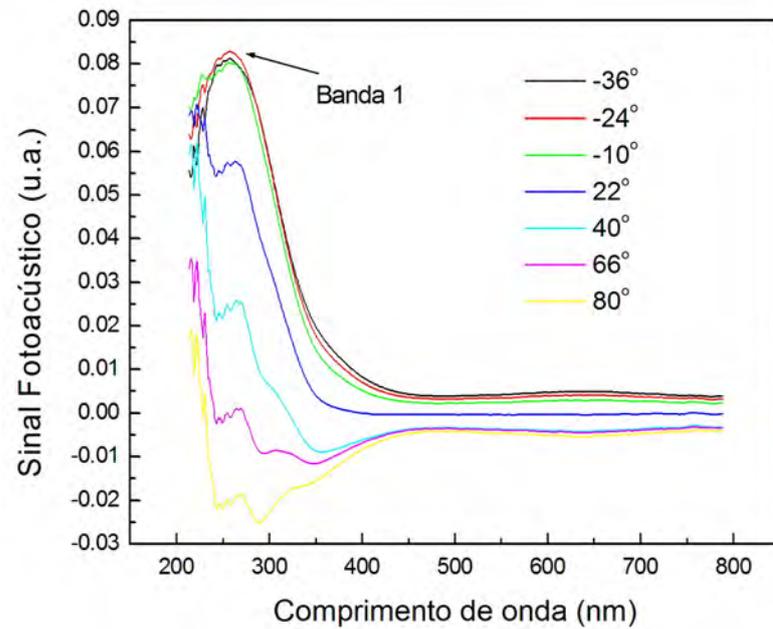


Figura 4.15: Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 1.

A Figura 4.15 mostra que a medida que o ângulo vai sendo alterado o pico de absorção em 280 nm (banda 1) diminui, até desaparecer por completo em um ângulo (θ_1) de 66° . A absorção máxima desta banda ocorre para um ângulo de fase θ'_1 , onde $\theta'_i = \theta_i \pm 90^\circ$, que no caso ocorrerá para -24° .

A banda de absorção centrada em 350 nm (banda 2) possui absorção máxima em $\theta'_2 = -48^\circ$ e se nula em $\theta_2 = 22^\circ$, como mostra a Figura 4.16.

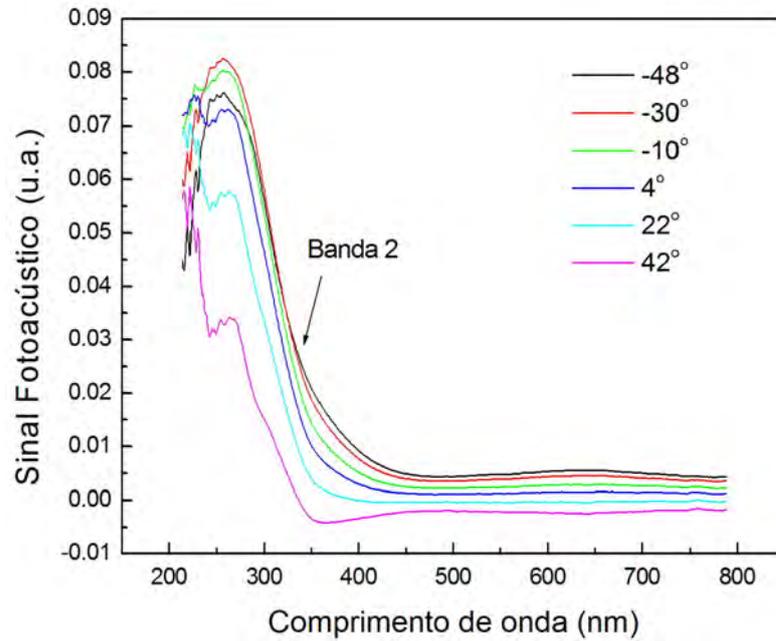


Figura 4.16: Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 2.

As bandas 3 e 4 em 420 nm e 620 nm, respectivamente, têm máximos em $\theta'_3 = \theta'_4 = -57^\circ$ e se anulam em $\theta_3 = \theta_4 = 33^\circ$, ver Figura 4.17.

Lembrando que, θ'_i é o ângulo de defasagem onde a banda de absorção i é maximizada; θ_i é o ângulo de defasagem para o qual a banda de absorção é nula e Ψ_{ij} é a diferença de fase $\Psi_{ij} = \theta'_i - \theta'_j$. Sendo $i = 1, 2, 3, 4$ para as bandas em 280, 350, 420 e 620 nm, respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta os valores de θ'_i , θ_i e Ψ_{ij} para as 4 bandas de absorção da amostra co-dopada.

Tabela 4.2: Valores de θ'_i , θ_i e Ψ_{ij} para as bandas de absorção em 280, 350, 420 e 600 nm da amostra co-dopada com 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 .

280nm		350nm		420nm		620nm		Ψ_{12}	Ψ_{13}	Ψ_{14}	Ψ_{23}	Ψ_{24}	Ψ_{34}
θ_1	θ'_1	θ_2	θ'_2	θ_3	θ'_3	θ_4	θ'_4						
66°	-24°	22°	-48°	33°	-57°	33°	-57°	24°	33°	33°	9°	9°	0°

Os valores de $\Psi_{12} = 24^\circ$, $\Psi_{13} = 33^\circ$ e $\Psi_{14} = 33^\circ$ mostram a separação da banda 1 em 280 nm; os valores de $\Psi_{12} = 24^\circ$, $\Psi_{23} = 9^\circ$ e $\Psi_{24} = 9^\circ$ mostram que a banda 2 em 350 nm também foi separada com sucesso e $\Psi_{34} = 0^\circ$ mostra que a banda 3 em 420

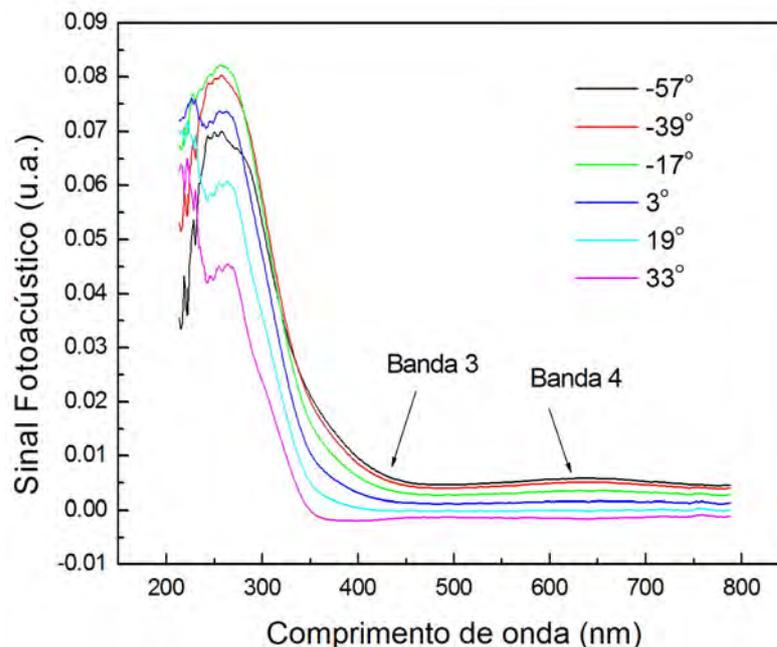


Figura 4.17: Fase do sinal fotoacústico da amostra co-dopada com Eu_2O_3 e V_2O_5 em função do comprimento de onda mostrando o máximo e mínimo de absorção da banda 3 e 4.

nm não foi separada da banda 4 em 620 nm já que ambas são bandas da absorção do dopante Vanádio. Desta forma foi possível separar os dois centros absorvedores, o Európio do Vanádio na amostra co-dopada.

4.4.3 Determinação do tempo de relaxação não-radiativo e do tempo característico de difusão

As diferenças de fase do sinal fotoacústico estão relacionadas com os tempos de relaxação não radiativos e os tempos de difusão térmica dos íons absorvedores, assim é possível determinar os valores destes tempos para cada banda de absorção. Com esse objetivo foram obtidos os sinais fotoacústicos em função da frequência para cada banda de absorção da amostra co-dopada com Eu e V (280nm, 350nm e 420nm). Para isso o mesmo aparato experimental é utilizado mantendo-se o comprimento de onda da fonte de luz branca fixo no máximo de absorção para cada banda e variando a frequência de modulação numa faixa de 10 a 100Hz. A frequência mínima é de 10Hz já que o microfone da célula fotoacústica possui esse limite mínimo para resposta em frequência linear.

As absorções investigadas foram nas bandas em 280nm e 350nm atribuídas ao

íon Eu^{2+} e na banda em 420nm atribuída ao íon V^{3+} . A banda centrada em 620nm não foi analisada devido a queda do sinal fotoacústico não normalizado pelo espectro do carvão após 550nm, onde é necessário utilizar um filtro para evitar os harmônicos de segunda ordem. O ajuste da equação adequada aos dados da amplitude e fase do sinal permite a determinação do tempo de relaxação não-radiativo (τ) e tempo característico de difusão térmica (τ_β). Além disso, o coeficiente de absorção (β) pode ser obtido da relação: $\tau_\beta = [1/(\alpha_a\beta^2)]$, desde que τ_β e α_a (difusividade térmica da amostra) sejam conhecidos.

A Figura 4.18 apresenta a amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para cada banda.

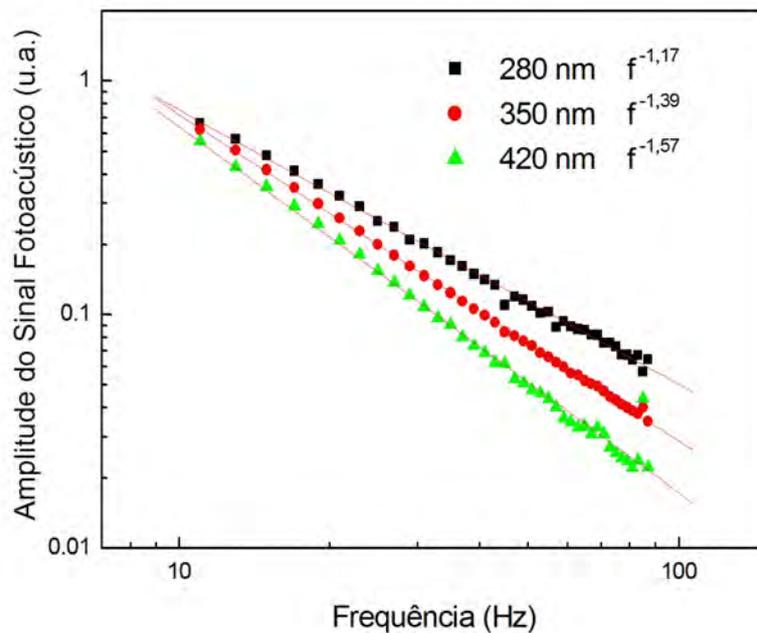


Figura 4.18: Amplitude do sinal fotoacústico da amostra codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função da frequência de modulação para cada banda de absorção.

As dependências nas bandas de absorção com a frequência do sinal acusam variações aproximadamente entre f^{-1} e $f^{-3/2}$, o que leva a suspeita de um mecanismo intermediário entre Expansão térmica e Difusão térmica no processo de geração fotoacústica. Assim, a fase da Equação 4.16 foi utilizada para o ajuste aos dados experimentais da fase de cada banda. A Figura 4.19 apresentam os gráficos da fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as bandas de 280 nm,

350 nm e 420 nm.

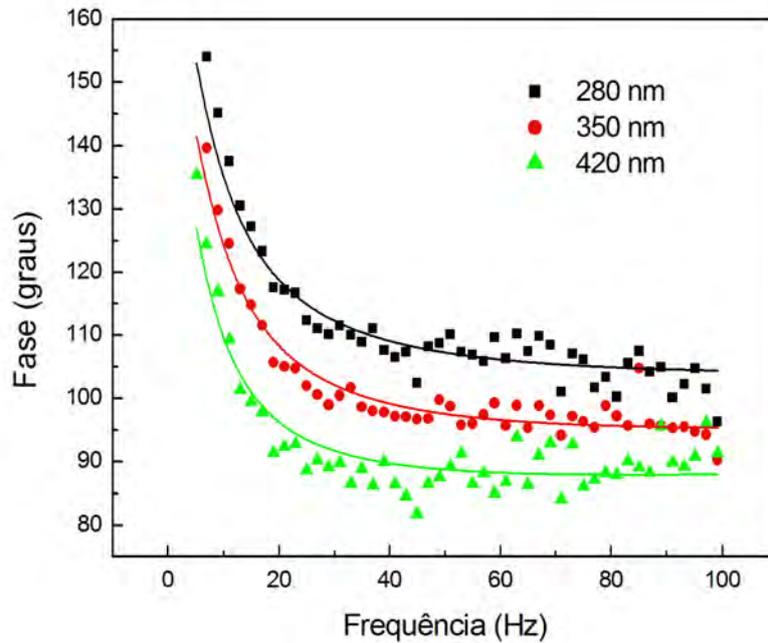


Figura 4.19: Fase do sinal fotoacústico da amostra codopada LSCAS + 0,5% Eu_2O_3 + 0,5% V_2O_5 em função da frequência de modulação para as bandas de absorção centradas em 280 nm, 350 nm e 620nm. A linha sólida corresponde ao ajuste da fase da Equação 4.16 aos dados experimentais.

O modelo se ajusta bem aos dados experimentais e os parâmetros obtidos para a banda de 280 nm foram $\tau = 38ms$ e $\tau_\beta = 71ms$. Através do valor obtido para τ_β pode-se calcular o valor do coeficiente de absorção para a banda de 280 nm chegando a $\beta = (50,7 \pm 7,1)cm^{-1}$. O erro do ajuste pode ser estimado entre 10 e 15%, já que consideram-se muitos parâmetros, como a difusividade térmica da amostra ($\alpha_a = 5,5 \times 10^{-3}cm^2/s$), o coeficiente de expansão térmica ($\alpha_T = 7,3 \times 10^{-6}/^\circ C$), a espessura da amostra ($l_a = 0,094cm$) e sua condutividade térmica ($k_a = 15mW/cmK$). Os valores destes parâmetros são conhecidos e encontrados na literatura (Almond e Patel, 1996) (Baesso *et al.*, 1997) (Andrade *et al.*, 2006).

O mesmo procedimento foi realizado para as demais bandas: 350 nm, e 420 nm. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados dos ajustes da fase do sinal aos dados experimentais: τ e τ_β para cada banda da amostra co-dopada com Eu_2O_3 e V_2O_3 e valores calculados para β .

λ (nm)	τ (ms)	τ_β (ms)	β (cm^{-1})	íon
280	38 ± 4	71 ± 7	$50,7 \pm 7,1$	Eu^{2+}
350	34 ± 3	77 ± 8	$48,7 \pm 7,4$	Eu^{2+}
420	33 ± 3	343 ± 34	$23,0 \pm 3,2$	V^{3+}

4.5 Conclusão

Dois modelos que permitem análise do deslocamento da fase, a expansão térmica e difusão térmica, foram revisitados. Foram consideradas as limitações quando a dependência do sinal fotoacústico está submetido a um dos dois mecanismos predominantemente e o desenvolvimento de um mecanismo acoplado. Um modelo alternativo foi proposto, levando em consideração as duas contribuições para uma solução única da equação diferencial do calor. Este modelo foi simulado para absorções de amostras perto da região termicamente grossa. O modelo foi aplicado a vidros co-dopados com Európio (Eu) e Vanádio (V) que apresentaram valores intermediários para a dependência do sinal, variando entre ω^{-1} e $\omega^{-3/2}$.

O tempo de relaxação não radiativo (τ) e o tempo característico de difusão (τ_β) foram avaliados, encontrando os valores: $33 < \tau(ms) < 39$, enquanto para o íon Eu $\tau_\beta \cong 70ms$ e para o íon V $\tau_\beta \cong 340ms$. Três bandas de absorção foram analisadas (280nm, 350nm e 420nm), os quais apresentaram uma dependência do sinal variando de f^{-1} até $f^{-1,5}$. Coeficientes de absorção foram determinados a partir de τ_β encontrando $23 < \beta(cm^{-1}) < 51$, estes valores concordam razoavelmente bem com dados de espectrofotômetro para estes íons.

Capítulo 5

Interferômetro de Ondas Térmicas para Medidas Simultâneas

5.1 Introdução

Motivado pelo sucesso de aplicações anteriores da técnica de interferometria de ondas térmicas (Lima *et al.*, 2000a, 2000b, 2001a, 2001b, 2001c, 2002, 2004), um analisador de gases melhorado é estudado. O novo analisador combina duas técnicas fototérmicas bem estabelecidas no meio científico para a medida simultânea de difusividade térmica e efusividade térmica de amostras gasosas. O esquema básico desse novo instrumento analítico é composto de uma célula fotoacústica (PA) e uma célula piroelétrica de interferometria de ondas térmicas (PE), separadas simplesmente por uma folha de alumínio absorvedora.

A investigação da difusividade térmica através da célula piroelétrica (PE) e a simultânea investigação da efusividade térmica na célula fotoacústica (PA) resulta numa caracterização térmica completa de gases e mistura de gases, pois permite o cálculo de outras propriedades importantes como a condutividade térmica e a capacidade térmica específica.

A evolução da técnica de interferometria de ondas térmicas mostra que inicialmente a difusividade térmica era determinada a partir do sinal fototérmico (piroelétrico) em função do comprimento da cavidade de ondas térmicas, em seguida foi desenvolvida a técnica de determinação direta da difusividade térmica através da normalização do

sinal pelo ar (Siqueira, 2005) e neste trabalho é proposto o interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas.

5.2 Metodologia

A Figura 5.1 apresenta a geometria do interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas. Nesta geometria tem-se a célula fotoacústica (PA) antes da folha de alumínio ($-L_0 < x < 0$) e a célula piroelétrica (PE) após a mesma ($-L_a < x < L_a + L$). O núcleo do analisador de gás é uma célula fechada cilíndrica com temperatura controlada, adequadamente adaptada para troca gasosa e controle de parâmetros ambientais.

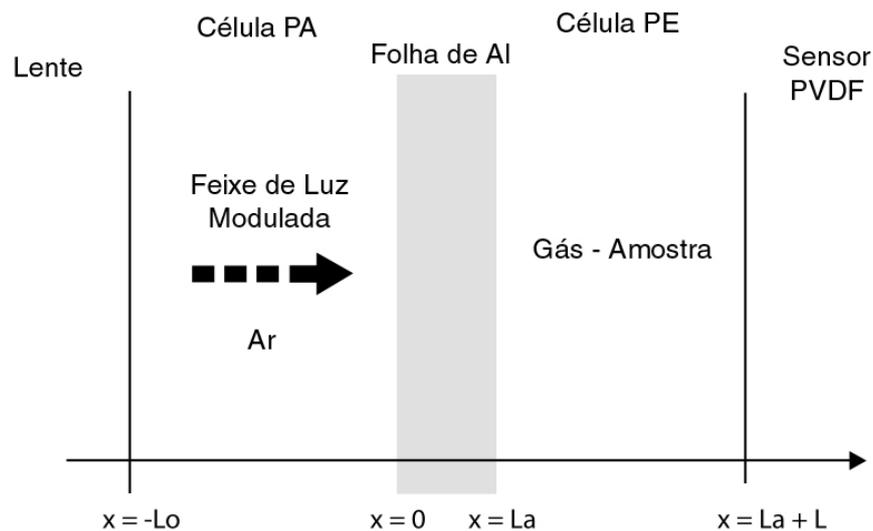


Figura 5.1: Geometria do analisador fototérmico de gases.

Originalmente, esta célula para gases e misturas foi utilizada na Interferometria de Ondas Térmica (IOT). No novo arranjo, uma célula fotoacústica foi integrada no gerador de ondas térmicas, entre a lente de colimação do diodo laser e a folha de alumínio absorvedora, como mostra a Figura 5.2. Nesta pequena e selada cavidade foi inserida uma miniatura de um microfone de eletreto de alta performance para a detecção do sinal fotoacústico.

Nesta nova configuração o iluminador consiste também de uma célula fotoacústica convencional, de tal modo que o IOT agora passa a ser constituído de uma célula

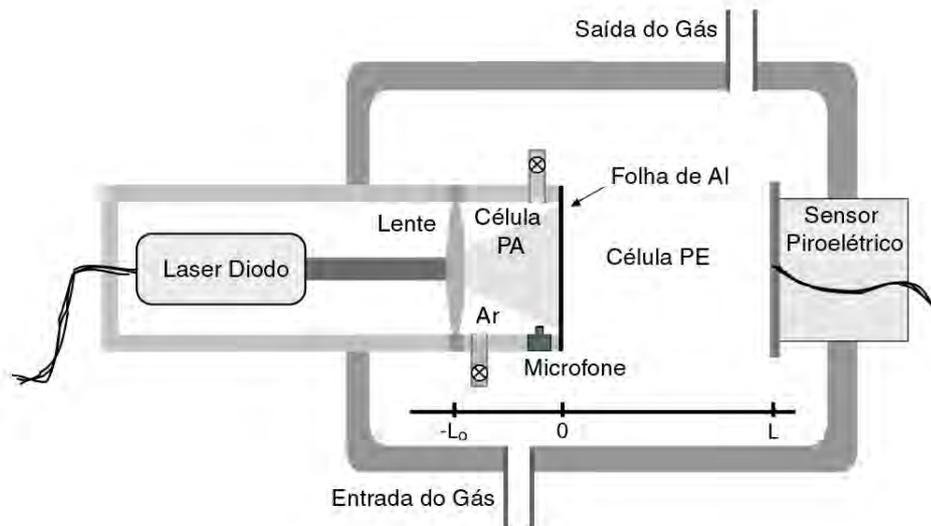


Figura 5.2: Esquema do interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas.

fotoacústica e de um sensor piroelétrico separados por um absorvedor de Al (Esquef *et al.*, 2006).

As ondas térmicas geradas pelo filme de alumínio se propagam através da célula PE e ao alcançar a interface gás-sensor promove numa flutuação de temperatura no sensor piroelétrico. O sensor é um filme piroelétrico feito de polifluoreto de vinilideno (PVDF) com superfícies metalizadas em alumínio.

Os sinais fotoacústico e piroelétrico são determinados pelas flutuações de temperatura na folha de alumínio e na superfície do sensor piroelétrico, respectivamente. A geração e comportamento destes sinais são descritos pelo conhecido modelo de difusão térmica (Rosencwaig e Gersho, 1976); (Vargas e Miranda, 1988); (Almond e Patel, 1996).

A distribuição de temperatura $T(x, t)$ nas células de gás devido ao aquecimento periódico da folha de alumínio, em $x = 0$ na Figura 5.1, é obtida pela solução da equação de difusão térmica para os três meios (ar na célula PA, Al absorvedor e o gás-amostra na célula PE), assumindo que o feixe de luz modulado é totalmente absorvido em $x = 0$. Considera-se que o feixe de luz *laser* ilumina uniformemente a folha de alumínio com o objetivo de minimizar o efeito de difusão térmica lateral, o que pode ser garantido pela focalização da luz na folha de Al. Nestas condições, os gradientes térmicos na direção radial são desprezados e o problema pode ser adequadamente tratado como unidimensional.

O componente harmônico da flutuação de temperatura na célula preenchida com gás-amostra é dado por $T(x)e^{j\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência de modulação do feixe de luz. A flutuação de temperatura na folha de Al absorvedora e, conseqüentemente, no gás de referência (ar) na célula PA são dados por $T_a(x)e^{j\omega t}$ e $T_0(x)e^{i\omega t}$, respectivamente. Após alguns cálculos e simplificações, as amplitudes de flutuação de temperatura, θ_{PA} e θ_{PE} , na interface gás de referência-Al absorvedor em $x = 0$ e na interface amostra-sensor piroelétrico em $x = L$, respectivamente, podem ser obtidos por:

$$\theta_{PA} = \frac{\beta I_0}{k_0 \sigma_0} \frac{1}{(1 + \epsilon/\epsilon_0)}; \quad \theta_{PE} = \frac{\beta I_0}{k_0 \sigma_0} \frac{1}{(1 + \epsilon/\epsilon_0)} e^{-L(\pi f/\alpha)^{1/2}} \quad (5.1)$$

onde, β é o coeficiente de absorção na superfície da folha de Al, I_0 representa a intensidade da luz, $\epsilon(\epsilon_0)$ é a efusividade térmica da amostra gasosa(ar), $k(k_0)$ é a condutividade térmica da amostra gasosa(ar) e $\sigma_0 = (1 + j)(\pi f/\alpha_0)^{1/2}$ é o coeficiente complexo de difusão térmica do ar (gás de referência), com α_0 sendo sua difusividade térmica. Ainda, na equação para a amplitude de temperatura na célula PE θ_{PE} , L é a espessura da célula PE e α é a difusividade térmica da amostra (gás ou mistura).

A difusividade térmica (α) e a efusividade térmica (ϵ) têm relação direta com a condutividade térmica (k), calor específico (c) e densidade de massa (ρ) através das equações $\alpha = k/\rho c$ e $\epsilon = (k\rho c)^{1/2}$.

Para chegar na Equação 5.1 assumiu-se que, numa frequência de modulação de 10 Hz, o alumínio absorvedor é termicamente fino, ou seja, $L_a(\pi f/\alpha_a)^{1/2} \ll 1$, onde α_a é a difusividade térmica do alumínio de espessura L_a . Para uma folha de alumínio de 15 μm de espessura, para o qual $\alpha_a = 0,92\text{cm}^2/\text{s}$, a condição termicamente fino é plenamente satisfeita na frequência de modulação de 10 Hz. Também considerou-se que o ar e a amostra gasosa são termicamente grossas nessa frequência de modulação e para o comprimento fixo da célula de gás (PE) em 2 mm, esta condição é satisfeita para a maioria dos gases e misturas.

De acordo com o modelo de difusão térmica para camadas gasosas termicamente grossas a flutuação de pressão resultante na célula PA é proporcional a θ_{PA} , logo $\delta P = P_0 \theta_{PA}/T_0 L_0 \sigma_0$ (onde P_0 e T_0 são a pressão e temperatura ambiente, respectivamente). E ainda, o sinal no sensor piroelétrico é proporcional a θ_{PE} . Isso significa que os

sinais do microfone na célula PA, S_{PA} , e o sinal do sensor piroelétrico na célula PE, S_{PE} , podem ser escritos da seguinte maneira:

$$S_{PA} = \chi_{PA} \frac{1}{1 + \epsilon/\epsilon_0}; \quad S_{PE} = \chi_{PE} e^{L(\pi f/\alpha)^{1/2}} \quad (5.2)$$

em que χ_i ($i = PA$ e PE) são funções complexas contendo as funções de resposta em frequência dos correspondentes componentes e parâmetros geométricos que caracterizam os sistemas de detecção.

No início do experimento, em $t = 0$, ambas as células estão preenchidas com ar sintético (gás de referência), logo as amplitudes dos sinais correspondentes na Equação 5.2 reduzem para $S_{PA} = (1/2)\chi_{PA}$ e $S_{PE} = \chi_{PE} \exp[L(\pi f)^{1/2}]$.

Após a troca do gás na célula PE para o gás de interesse, os sinais são dados pela Equação 5.2, assim as amplitudes dos sinais normalizados para a célula PA e PE em relação aos sinais iniciais são dados por:

$$S_{PA\text{norm}} = \frac{2}{(1 + \epsilon/\epsilon_0)}; \quad S_{PE\text{norm}} = \exp[L(\pi f)^{1/2}(1/\sqrt{\alpha_0} - 1/\sqrt{\alpha})] \quad (5.3)$$

De acordo com essas equações finais, pode-se concluir que iniciando o experimento com ambas as células preenchidas com ar sintético e realizando a troca do gás na célula PE para o gás de interesse, o sinal PA modifica sua amplitude, tal que, quando a célula PE estiver completamente preenchida com o gás de interesse, a razão do sinal PA somente dependerá do valor da efusividade térmica do gás de interesse (ϵ) em relação à efusividade térmica do ar sintético (ϵ_0). Da mesma forma, a razão do sinal PE dependerá somente da difusividade térmica do gás de interesse (α) em relação à difusividade térmica do ar sintético (α_0).

Assim, através de uma simples medida da razão das amplitudes dos sinais PA e PE em relação ao sinal com a célula originalmente preenchida com ar sintético, ambas propriedades térmicas do gás de interesse podem ser simultaneamente determinadas numa geometria e frequência de modulação fixas.

5.2.1 Aparato experimental

O interferômetro de ondas térmicas consiste num instrumento de dimensões 50 cm por 36 cm por 50 cm, possui uma tela de LCD e um teclado retrátil. O núcleo do interferômetro é uma célula de vidro cilíndrica com 48,2 mm de diâmetro e 60,7 mm de comprimento com temperatura controlada. O feixe de luz modulado é produzido por um diodo *laser* de 40 mW da *Mitsubishi* modelo ML101J8 operando a 663 nm e eletronicamente modulado.

No interferômetro para medidas simultâneas é acoplado à célula PA (que fica entre o diodo *laser* e a folha de Al) um microfone *Knowles* modelo EK-3024 para detecção do sinal PA. O sinal PA é detectado de forma síncrona por um amplificador *lock-in* (SRS, modelo SR830). Uma folha de Al de 12 mm de diâmetro e 15 μm de espessura fecha a célula PA, a superfície da folha de Al onde incide o feixe de luz é pintada de preto para deixá-la absorvedora.

A célula PE começa na folha de Al e termina com um sensor piroelétrico de 18 mm de diâmetro e 25 μm de espessura de difluoreto de polivinilideno (PVDF), metalizado em ambas as faces. O sinal do piroelétrico é detectado por um amplificador sincronizado *lock-in* (OL-4000 Optronics Laboratories) que já estava integrado no interferômetro, ver Figura 5.3. O sistema é controlado por uma plataforma PC/104 dedicado a aquisição de dados e ao programa de controle.

Como o microfone utilizado na célula PA possui um limite mínimo para resposta em frequência linear de 100 Hz e o sensor piroelétrico trabalha com bom nível de sinal a 10 Hz, foi utilizado um gerador de função (*Tektronix*, CFG 280) para gerar um sinal modulado em amplitude (AM) na faixa de 200-300 Hz por um sinal de 10 Hz. Desta forma, o feixe de luz do diodo *laser* foi modulado eletronicamente por um sinal contendo as duas frequências (200-300Hz e 10 Hz) o que resultou num bom nível de sinal para ambos os sensores (PA e PE).

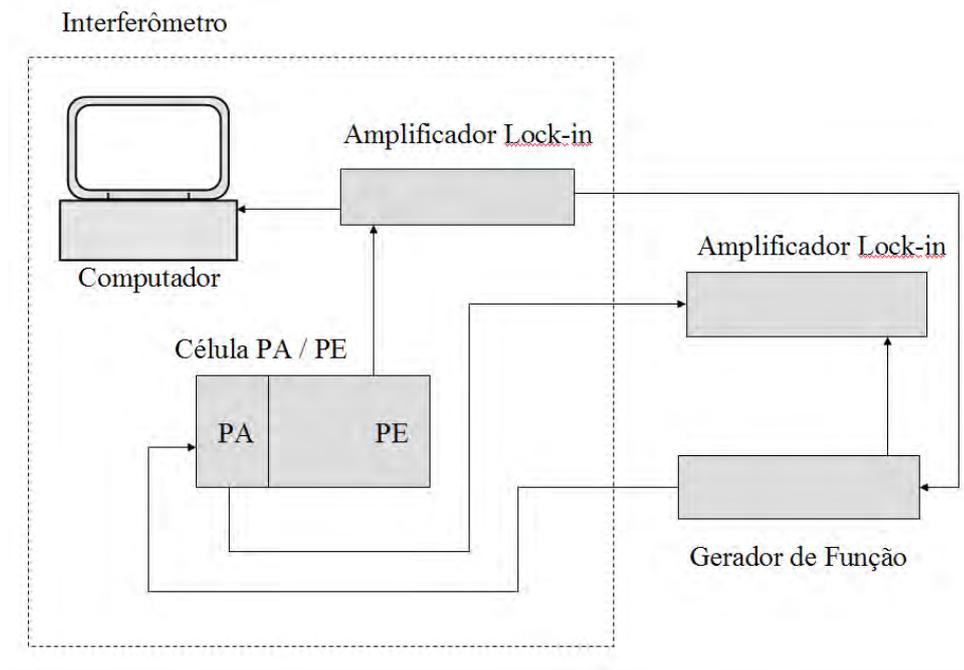


Figura 5.3: Esquema do aparato experimental do interferômetro de ondas térmicas para medidas simultâneas.

5.3 Resultados e Discussão

Neste trabalho foram utilizados os seguintes gases: ar sintético ($20\%O_2$ e $80\%N_2$) como gás de referência, CO_2 (99,99%), metano CH_4 (99,5%) e etano C_2H_6 (99,0%) como os gases a serem investigados e determinadas as suas propriedades térmicas. Todos os experimentos foram realizados a temperatura e pressão ambiente ($23^\circ C$ e $1atm$).

Para a realização das medidas foi utilizado um fluxo baixo de 5 sccm, ou seja, $5\text{ cm}^3/\text{min}$ que equivale a 0,3 l/h para garantir que o fluxo de gás para o interior da célula não afete a pressão constante (1 atm).

O procedimento experimental consiste em, inicialmente ($t=0$), preencher as duas células (PA e PE) com o gás de referência (ar sintético) e, em seguida, adquirir a evolução temporal do sinal PE e PA durante a troca do gás de referência pelo gás a ser investigado na célula PE. A célula PA é lacrada e permanece com o gás de referência (ar sintético). Após a troca do gás, ambos os sinais PA e PE apresentam uma saturação no sinal que fornece os valores de efusividade térmica (ϵ) através do sinal PA normalizado e de difusividade térmica (α) através do sinal PE normalizado.

A Figura 5.4 apresenta a evolução do sinal PA e do sinal PE para a célula PE preenchida inicialmente com ar sintético e trocado para CO_2 . O valor encontrado para o sinal PA normalizado foi $S_{PAnorm} = 1,031 \pm 0,001$ que fornece um valor para a efusividade térmica do CO_2 de $\epsilon_{CO_2} = (0,526 \pm 0,001)mWs^{1/2}/cm^2K$, para chegar a esse valor assumiu-se que a efusividade térmica do ar sintético é $0,560 mWs^{1/2}/cm^2K$ (Lide, 1994). O valor encontrado para a ϵ_{CO_2} apresenta um erro de 4% em relação ao valor encontrado na literatura (Lide, 1994) (Reid *et al.*, 1987). O sinal PE normalizado foi de $S_{PENorm} = 0,334 \pm 0,001$ que fornece um valor de difusividade térmica para o CO_2 de $\alpha_{CO_2} = (0,104 \pm 0,001)cm^2/s$, este valor possui um erro de 5% em relação aos valores encontrados na literatura (Lide, 1994) (Reid *et al.*, 1987).

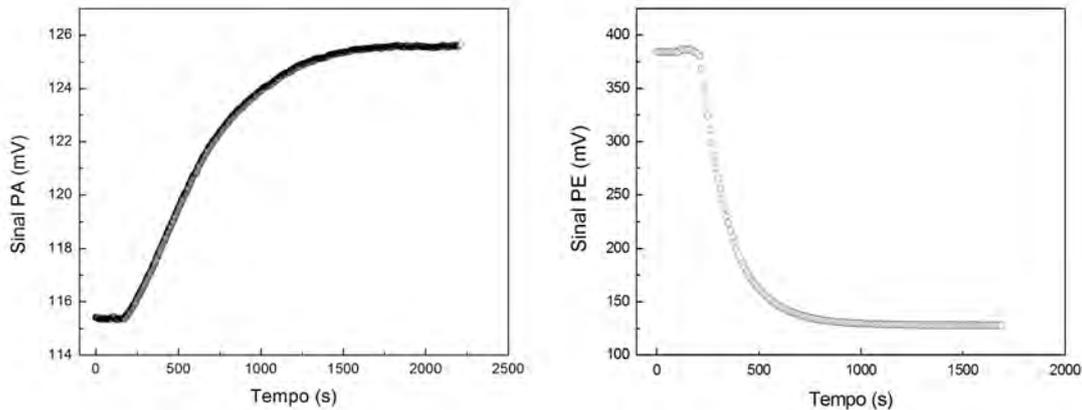


Figura 5.4: Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente ($t=0$) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o CO_2 .

A evolução do sinal PA e PE da troca do ar sintético para o metano (CH_4) é dada na Figura 5.5. Os valores dos sinais normalizados foram: $S_{PAnorm} = 0,872 \pm 0,001$ e $S_{PENorm} = 1,311 \pm 0,004$. Utilizando as Equações 5.3 encontrou-se os valores de efusividade térmica e difusividade térmica para o metano, $\epsilon_{CH_4} = (0,722 \pm 0,001)mWs^{1/2}/cm^2K$ e $\alpha_{CH_4} = 0,280 \pm 0,001cm^2/s$. Estes valores concordam com os valores encontrados na literatura (Siqueira, 2005) e apresentam um erro de 4% para a ϵ e 15% para a α . O valor para a difusividade térmica do metano foi investigado anteriormente pela técnica de interferometria de ondas térmicas e apresentou o mesmo valor encontrado neste trabalho (Siqueira, 2005).

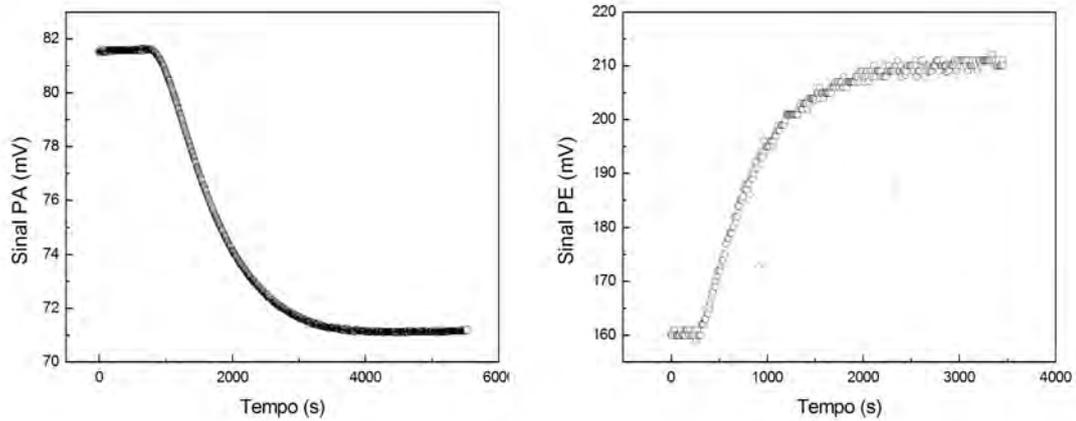


Figura 5.5: Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente ($t=0$) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o metano CH_4 .

O mesmo procedimento foi realizado para determinar simultaneamente a efusividade térmica e a difusividade térmica do gás etano (C_2H_6), os resultados para este gás estão apresentados na Figura 5.6.

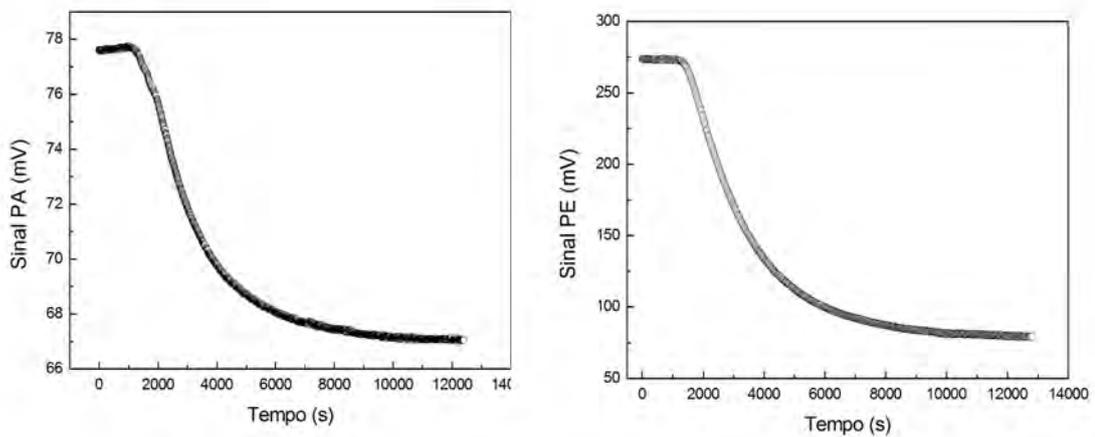


Figura 5.6: Evolução temporal do sinal PA e PE inicialmente ($t=0$) para o gás de referência (ar sintético) e troca para o etano C_2H_6 .

Os valores para os sinais normalizados para o caso de etano (C_2H_6) foram: $S_{PA\text{norm}} = 0,865 \pm 0,001$ e $S_{PE\text{norm}} = 0,296 \pm 0,005$. Os valores encontrados para a efusividade térmica e difusividade térmica foram $\epsilon_{C_2H_6} = (0,733 \pm 0,001)mW s^{1/2}/cm^2 K$ e $\alpha_{C_2H_6} = 0,097 \pm 0,002cm^2/s$, respectivamente. Estes valores concordam com aqueles encontrados na literatura (Siqueira, 2005); (Lide, 1994); (Reid *et al.*, 1987) e apresen-

tam um erro de 3% para a ϵ e 2% para a α .

De posse dos valores de efusividade térmica e difusividade térmica é possível calcular os valores de condutividade térmica (k) e capacidade térmica específica (ρc) para estes gases, através das relações: $\alpha = k/\rho c$ e $\epsilon = (k\rho c)^{1/2}$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores de efusividade térmica (ϵ) e difusividade térmica (α) determinados simultaneamente, e valores de condutividade térmica (k) e capacidade térmica específica (ρc) calculados para os gases CO_2 , CH_4 e C_2H_6 . Os valores da literatura foram retirados das referências: (Lide, 1994) (Reid *et al.*, 1987).

gás	ϵ ($mW s^{1/2}/cm^2 K$)	ϵ_{lit} ($mW s^{1/2}/cm^2 K$)	α (cm^2/s)	α_{lit} (cm^2/s)	k (mW/cmK)	k_{lit} (mW/cmK)	ρc ($J/cm^3 K$)
ar sintético		0,560		0,220		0,260	
CO_2	$0,526 \pm 0,001$	0,505	$0,104 \pm 0,001$	0,110	0,170	0,168	1,631
CH_4	$0,722 \pm 0,001$	0,693	$0,280 \pm 0,001$	0,242	0,382	0,334	1,364
C_2H_6	$0,733 \pm 0,001$	0,709	$0,097 \pm 0,002$	0,099	0,228	0,213	2,353

Os valores de condutividade térmica calculados concordam com os valores encontrados na literatura. O mesmo erro encontrado para a difusividade térmica do gás metano, cerca de 15%, está presente no trabalho de mestrado anterior (Siqueira, 2005) que também utiliza a medida do sinal normalizado pelo ar.

5.4 Conclusão

Neste trabalho, descrevemos um novo, simples e rápido método fototérmico para medição simultânea de duas importantes propriedades térmicas de gases: difusividade térmica e efusividade térmica. Foi demonstrado que tanto a difusividade térmica quanto a efusividade térmica pode ser investigada com boa precisão utilizando o descrito dispositivo experimental.

Os resultados aqui apresentados abrem a possibilidade de realizar medições de rotina das propriedades térmicas dos gases puros ou misturas de gases, incluindo a avaliação da sua condutividade térmica.

Por último, acrescentar que além das vantagens mencionadas anteriormente, deve-se salientar que a técnica proposta permite realizar as medições das propriedades térmicas de uma amostra de gás nas mesmas condições de medida, evitando-se even-

tuais discrepâncias experimentais, devido à diferença na condições de medição, se as medidas fossem feitas separadamente.

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas

Neste trabalho de tese foram utilizadas diferentes técnicas fotoacústicas para a investigação de propriedades térmicas de vidros dopados com Cromo, Európio e Vanádio e de gases como metano, CO_2 e etano. As técnicas utilizadas foram: Espectroscopia Fotoacústica, Célula Fotoacústica Aberta e Interferometria de Ondas Térmicas. A técnica de Espectroscopia Fotoacústica foi utilizada de várias formas: para determinar espectros de absorção; em função da frequência de modulação para investigação dos tempos de relaxação dessas absorções e realizando a separação dos espectros pela fase do sinal.

Para a investigação das propriedades do vidro LSCAS dopado com Cromo foi utilizada a espectroscopia fotoacústica com o objetivo de obter o espectro de absorção na faixa de 300 nm a 750 nm de amostras com diferentes concentrações de Cr . Foram identificadas duas bandas uma em 380 nm e outra em 620 nm, confirmando a presença dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} . O tempo de relaxação não radiativo (τ) e tempo característico de difusão térmica (τ_β) foram determinados para as bandas identificadas. O coeficiente de absorção óptica pôde ser calculado para estas absorções já que só depende de τ_β e da difusividade térmica do vidro. A difusividade térmica do vidro dopado com cromo foi determinada através da célula fotoacústica aberta, onde foi observado a predominância do mecanismo de flexão termoelástica da amostra termicamente grossa. Para permitir uma caracterização térmica completa do vidro dopado com Cr foi re-realizado o experimento com um calorímetro para a determinação da capacidade térmica específica (ρc_p), permitindo o cálculo de outra importante pro-

priedade térmica: a condutividade térmica (k). Neste trabalho o vidro dopado com Cr teve suas propriedades térmicas e ópticas determinadas com sucesso utilizando duas técnicas fotoacústicas: a espectroscopia e a célula aberta. Os resultados apresentados no capítulo 3 foram publicados no trabalho:

Siqueira, A. P. L., Sampaio, J. A., Filadelpho, M. C., Andrade, A. A., Vargas, H. (2008) A photothermal study on chromium doped low silica calcium aluminate glass. *Chem. Phys. Lett.* 459:175-179.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados para o vidro LSCAS dopado com Európio e também para o vidro LSCAS co-dopado com Vanádio. Como para este material o mecanismo de geração do sinal fotoacústico não apresentou uma predominância entre os mecanismos de difusão e expansão, o modelo acoplado proposto pelo prof. Antônio Carlos Bento foi apresentado, simulado e discutido. Observou-se que existia uma contribuição do mecanismo de expansão térmica para o sinal fotoacústico, apesar da contribuição maior ser do mecanismo de difusão térmica o outro mecanismo não poderia ser desprezado. Os espectros apresentaram 3 bandas principais de absorção apontando a presença dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} . Para a amostra co-dopada com Eu e V foi possível fazer a separação dos espectros pela fase do sinal dos dois centros absorvedores. Além disso, o tempo de relaxação não radiativo (τ) e tempo característico de difusão térmica (τ_β) também foram determinados para as bandas identificadas e calculado o coeficiente de absorção β . A realização de experimentos utilizando a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) podem, ainda, confirmar a presença desses íons identificados.

No caso das amostras gasosas, foi utilizado uma nova técnica que combina duas outras técnicas bem conhecidas: a interferometria de ondas térmicas e a célula fotoacústica convencional para a determinação simultânea de duas propriedades térmicas (difusividade térmica e efusividade térmica), que permitem a caracterização térmica completa de gases. Um novo aparato experimental que utiliza duas frequências de modulação ao mesmo tempo mostrou um sinal mais estável e bem comportado do que os resultados preliminares publicados no trabalho:

Esquef, I. A., Siqueira, A. P. L., Silva, M. G. da, Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2006) Photothermal gas analyzer for simultaneous measurements of thermal diffusivity and thermal effusivity. *Anal. Chem.* 78:5218-5221.

Como perspectiva desse trabalho temos a investigação simultânea das propriedades de misturas de gases e de gases combustíveis como o gás natural.

Referências

Alexandre, J., Saboya, F., Marques, B. C., Ribeiro, M. L. P., Salles, C., da Silva, M. G., Stell, M. S., Auler, L. T., Vargas, H. (1999) Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays. *Analyst* 124:1209-1214.

Almond, D. P., Patel, P. M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. Ed. London: Chapman & Hall.

Andrade, A. A., Coutinho, M. F., de Castro, M. P. P., Vargas, H., Rohling, J. H., Novatski, A., Astrath, N. G. C., Pereira, J. R. D., Bento, A. C., Baesso, M. L., Oliveira, S. L., Nunes, L. A. O. (2006) Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu_2O_3 by thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352:3624-3627.

Baesso, M. L., Mansanares, A. M., Silva, E. C. da, Vargas, H., Miranda, L. C. M. (1989) Phase-resolved photoacoustic spectroscopy and EPR investigation of MnO_2 - and CoO -doped soda-lime glasses. *Phys. Rev. B* 40:1880-1884.

Baesso, M. L. (1990) *Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica no estudo de vidros especiais e metafosfato de ferro*. Tese de doutorado, Unicamp.

Baesso, M. L., Bento, A. C., Andrade, A. A., Catunda, T., Sampaio, J. A., Gama, S. (1997) Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 219:165-169.

Baesso, M. L., Bento, A. C., Duarte, A. R., Neto, A. M., Miranda, L. C. M., Sampaio,

J. A., Catunda, T., Gama, S., Gandra, F. C. G. (1999) Nd_2O_3 doped low silica calcium aluminosilicate glasses: thermomechanical properties. *J. Appl. Phys.* 85:8112.

Balderas López, J. A., Yáñez, J.M., Tomás, S.A., Alvarado-Gil, J. J., Vargas, H., Frias, J., Olalde, V., Scheinvar, L., Falcony, C., Delgadillo, I., Silva, M.D., Miranda, L. C. M. (1996) Photoacoustic thermal characterization of wood. *J. of Forest Products* 46:84-89.

Bell, A. G. (1880) Bell's photophone. *Nature* 23:15-19.

Bennett, C. A. Jr., Patty, R. R. (1982) Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect. *Appl. Opt.* 21:49-54.

Bento, A. C., Vargas, H., Aguiar, M. M. F., Miranda, L. C. M. (1987) Photoacoustic characterisation of quartz: thermal diffusivity. *Phys. Chem. Glasses* 28:127-129.

Bertussi, B., Natoli, J., Commandré, M. (2006) High-resolution photothermal microscope: a sensitive tool for the detection of isolated absorbing defects in optical coatings. *Applied Optics* 45:1410-1415.

Callister, W. D. (2006) *Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. John Wiley.

Charpentier, P., Lepoutre, F., Bertrand, L. (1982) Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the drum effect. *J. Appl. Phys.* 53:608-614.

Choi, Y. G., Kim, K. H., Han, Y. S., Heo, J. (2000) Oxidation state and local coordination of chromium dopant in soda-lime silicate and calcium-aluminate glasses. *Chemical Physics Letters* 329:370-376.

Cottrell, T. L., MacFarlane, I. M., Read, A. W., Young, A. H. (1966) Measurement of vibrational relaxation times by the spectrophone. Application to CH_4 , CO_2 , N_2O , COS , NH_3 and HCN. *Trans. Faraday Soc.* 62:2655-2666.

Eisberg, R. M., Resnick, R. (1994) *Física Quântica*. Campus Elsevier.

Esquef, I. A., Siqueira, A. P. L., Silva, M. G. da, Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2006)

Photothermal gas analyzer for simultaneous measurements of thermal diffusivity and thermal effusivity. *Anal. Chem.* 78:5218-5221.

Grinberg, M., Sliwinski, A., Sikorska, A. (2003) Nonradiative processes in transition ions in crystals. *Rev. Sci. Instrum.* 74:312-315.

Gurevich, Y. G., Logvinov, G. N., la Cruz, G. G. de, López, G. E. (2003) Physics of thermal waves in homogeneous and inhomogeneous (two-layer) samples. *International Journal of Thermal Sciences* 42:63-69.

Jacinto, C., Andrade, A. A., Catunda, T., Lima, S. M., Baesso, M. L. (2005a) Thermal lens spectroscopy of Nd : Yag. *Appl. Phys. Lett* 86:034104.

Jacinto, C., Oliveira, S. L., Nunes, L. A. O., Catunda, T., Bell, M. J. V. (2005b) Thermal lens study of the OH^- influence on the fluorescence efficiency of Yb^{3+} doped phosphate glasses. *Appl. Phys. Lett.* 86:071911.

Jiménez-Pérez, J. L., Cruz-Orea, A., Maldonado Alvarado, E., Sanchez Ramirez, J. F., Ramón-Gallegos, E., Mendoza-Alvarez, J. G. (2008) Monitoring the non-radiative relaxation time of PpIX solution with Au nanoparticles using Photoacoustic Spectroscopy. *Applied Surface Science* 255(3):643-645.

Kimura, A., Ohbuchi, Y., Kawahara, T., Okamoto, Y., Morimoto, J. (2001) Photoacoustic spectra of ZnO-CdO alloy semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40:3614-3616.

Korpiun, P., Büchner, B. (1983) On the thermodynamics of the photoacoustic effect of condensed matter in gas cells. *Applied Physics B* 30:121-129.

Laufer, J., Delpy, D., Elwell, C., Beard, P. (2007) Quantitative spatially resolved measurement of tissue chromophore concentrations using photoacoustic spectroscopy: application to the measurement of blood oxygenation and haemoglobin concentration. *Phys. Med. Biol.* 52:141-168.

Lewicki, R., Wysocki, G., Kosterev, A. A., Tittel, F. K. (2006) Carbon dioxide and ammonia detection using $2\mu m$ diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Appl. Phys. B* 87:157-162.

Lide, D. R. (1994) *Handbook of Chemistry and Physics*. Crc Press Llc, Edição 74.

Lima, G. A. R., Baesso, M. L., Arguello, Z. P., Silva, E. C. da, Vargas, H., Miranda, L. C. M. (1987) Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: Application to metallic-ion-doped glasses. *Phys. Rev. B* 36:9812-9815.

Lima, J. A. P., Marín, E., Correa, O., Silva, M. G. da, Cardoso, S. L., Gatts, C., Rezende, C. E., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2000a) Measurement of the thermal properties of liquids using a thermal wave interferometer. *Meas. Sci. Technol.* 11:1522-1526.

Lima, J. A. P., Marin, E., Silva, M. G. da, Sthel, M. S., Cardoso, S. L., Takeuti, D. F., Gatts, C., Vargas, H., Rezende, C. E., Miranda, L. C. M. (2000b) On the use of the thermal wave resonator cavity sensor for monitoring hydrocarbon vapors. *Rev. Sci. Instrum.* 71:2928.

Lima, J. A. P., Marin, E., Cardoso, S. L., Delgado-Vasallo, O., Silva, M. G. da, Sthel, M. S., Gatts, C. E. N., Mariano, A., Rezende, C.E., Ovalle, A. R. C., Suzuki, M. S., Vargas, H. (2001a) Application of novel photoacoustic measurement designs to chromium(vi) determination in water. *Analytical Science* 17:S530-S533.

Lima, J. A. P., Cardoso, S. L., Silva, M. G., Sthel, M. S., Gatts, C., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2001b) Thermal diffusivity as an automotive fuel characterization parameter: correlation with motor octane number. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40:6207-6212.

Lima, J. A. P., Marin, E., Silva, M. G. da, Sthel, M. S., Cardoso, S. L., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2001c) Application of the thermal wave resonator to the measurement of the thermal difusivity of gas mixtures. *Rev. Sci. Instrum.* 72:1580.

Lima, J. A. P., Silva, M. G. da, Massunaga, M. S. O., Marín, E., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2002) Monitoring of hydrocarbon vapor diffusion in air using a thermal wave interferometer. *Journal Applied Physycs* 91:5581-5586.

Lima, J. A. P., Massunaga, M. S. O., Cardoso, S. L., Vargas, H., Monte, M. B. D., Duarte, A. C. P., Amaral, M. R., Souza-Barros, F. (2003) Contributions for soil treatment: The controlled release of biological phosphate monitored by the optothermal window technique. *Rev. Sci. Instrum.* 74:773-775.

Lima, J. A. P., Massunaga, M. S. O., Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2004) Photothermal detection of adulterants in automotive fuels. *Anal. Chem.* 76:114.

Lima, S. M., Izida, T., Figueiredo, M. S., Andrade, L. H.C., Del Ré, P. V., Jorge, N., Buba, E., Aristone, F. (2008) Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of ftir photoacoustic spectroscopy. *The European Physical Journal* 153:535-537.

Lucio M., J. L., Alvarado-Gil, J.J., Zelaya-Angel, O., Vargas, H. (1995) On the thermal properties of a two-layer system. *Phys Stat Sol A* 150:695-704.

McDonald, F. A. (1980) Photoacoustic cell for liquids and solids: Generalization of onedimensional models. *J. Opt. Soc. Am.* 70:555-557.

Malyarevich, A.M., Volk, Yu.V., Yumashev, K.V., Pavlovskii, V.K., Zapalova, S.S., Dymshits, O.S., Zhilin, A.A. (2005) Absorption, emission and absorption saturation of Cr^{4+} ions in calcium aluminate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351:3551-3555.

Mambrim, J. S. T., Partore, H., Davanzo, C. V., Vinchi, E. J. S., Nakamura, O, Vargas, H. (1993) Synthesis and characterization of chromium silicalite. *Chem. of Mater.*, 5:166-173.

Mandelis, A., Royce, B. S. H. (1979) Time-domain photoacoustic spectroscopy of solids. *J. Appl. Phys.*, 50:4330-4338.

Mandelis, A., Royce, B. S. H. (1980a) Nonradiative lifetime measurements in time-domain photoacoustic spectroscopy of condensed phases. *J. Appl. Phys.*, 51:610-615.

Mandelis, A., Royce, B. S. H. (1980b) Relaxation time measurements in frequency and time-domain photoacoustic spectroscopy of condensed phases. *J. Opt. Soc. Am.*, 70(5):474-480.

Mansanares, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F., Miranda, L. C. M. (1990) Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Phys. Rev. B*, 42:4477-4486.

- Mansanares, A. M. (1991) *Caracterização fotoacústica de materiais: difusividade térmica e perfil de profundidade*. Tese de doutorado, Unicamp.
- Marquezini, M. V. (1990) *Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo in vivo da toxicidade metálica em plantas*. Tese de doutorado, Unicamp.
- Mesquita, R. C., Mansanares, A. M., Silva, E. C. da, Barja, P. R., Miranda, L. C. M., Vargas, H. (2006) Open photoacoustic cell: Applications in plant photosynthesis studies. *Instrumentation Science and Technology* 34:33-58.
- Moreira, S.G.C., Albuquerque, M.L.S., Mansanares, A.M., Silva, E.C.da. (2005) Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: Application to margarine. *J. Phys. IV France* 125:849-852.
- Moulton, P. F. (1986) Spectroscopic and laser characteristics of $Ti : Al_2O_3$. *J. Opt. Soc. Am. B* 3:125-133.
- Munin, E., Villaverde, A. B., Bass, M., Cerqua-Richardson, K. (1997) Optical absorption, absorption saturation and a useful figure of merit for chromium doped glasses. *J. Phys. Chem. Solids* 58:51-57.
- Murata, T., Torisaka, M., Takebe, H., Morinaga, K. (1997) Compositional dependence of the valency state of cr ions in oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 220:139.
- Novatski, A. (2006) *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO_2* . PhD thesis, UEM.
- Oliveira, S. L., Mansanares, A. M., Silva, E. C. da, Barja, P. R. (2008) In vitro determination of the sun protection factor of sunscreens through photoacoustic spectroscopy: A new approach. *The European Physical Journal - Special Topics* 153:475-478.
- Payne, S. A., Wilke, G. D. (1991) Transient gratings by $4f \rightarrow 5d$ excitation of rare earth impurities in solids. *Journal of Luminescence* 50(3):159-168.
- Perondi, L. F., Miranda, L. C. M. (1987) Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending. *J. Appl. Phys.*

62:2955.

Pinto Neto, A., Vargas, H., Leite, N. F., Miranda, L. C. M. (1990) Photoacoustic characterization of semiconductors: Transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si. *Phys. Rev. B* 41:9971 - 9979.

Poley, L. H., Siqueira, A. P. L., Silva, M. G. da, Sanchez, R., Prioli, R., Mansanares, A. M., Vargas, H. (2005) Photothermal methods and atomic force microscopy images applied to the study of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate co-3-hydroxyvalerate) dense membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 97:1491 - 1497.

Reid, R. C., Praunitz, J. M., Poling, B. E. (1987) *The Properties of Gases and Liquids*. 4th ed. McGraw-Hill: New York.

Rohlfing, E. A., Gelfand, J., Miles, R. B. (1982) Time domain photoacoustic relaxation measurements: Vibrational energy transfer for HD in $v = 4, 5, \text{ and } 6$. *J. Appl. Phys.*, 53:5420-5426.

Rosencwaig, A., Gersho, A. (1976) Theory of the photoacoustic effect in solids. *J. Appl. Phys.* 47:64-69.

Rosencwaig, A. (1980) Photoacoustic spectroscopy. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* 9:31-54.

Rousset, G., Lepoutre, F., Bertrand, L. (1983) Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *J. Appl. Phys.* 54:2383.

Sampaio, J. A. (2001) Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 . PhDthesis, USP.

Sampaio, J. A., Gama, S., Baesso, M. L., Catunda, T. (2005) Fluorescence quantum efficiency of Er^{3+} in low silica calcium aluminate glasses determined by mode mismatched thermal lens spectrometry. *J. Non-Cryst. Solids* 351:1594.

Sampaio, J. A., Filadelpho, M. C., Andrade, A. A., Rohling, J. H., Medina, A. N., Bento, A. C., da Silva, L. M., GANDRA, F. C. G., Nunes, L. A. O., Baesso, M. L. (2010) Study on the observation of Eu^{2+} and Eu^{3+} valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Physics Condensed Matter* 22:055601.

Santos, D. R. dos, Toledo, R., Massunaga, M. S. O., Carrió, J. G., Silva, E. C. da, Garciaquiroz, A., Vargas, H. (2002) Photoacoustic spectroscopy applied to the study of clay soils. *Rev. Sci. Instrum.* 74:355-357.

Schramm, D. U., Sthel, M. S., da Silva, M. G., Carneiro, L. O., Junior, A. J. S., Souza, A. P., Vargas, H. (2003a) Application of the laser photoacoustic spectroscopy on the analysis of the gas sample emitted by diesel engines. *Infrared Phys. Technol.* 44:263-269.

Schramm, D. U., Sthel, M. S., Silva, M. G., Carneiro, L. O., Souza, A. P., Vargas, H. (2003b) Diesel engines gas emissions monitored by photoacoustic spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 74:513-515.

Shen, J., Mandelis, A. (1995) Thermal-wave resonator cavity. *Rev. Sci. Instrum.* 66:4999-5005.

Shen, J., Mandelis, A., Ashe. T. (1998) Pyroelectric thermal-wave resonant cavity: a precision thermal diffusivity sensor for gases and vapors. *Int. J. Thermophys* 19:579-593.

Sigrist, M. W. (1994) Air monitoring by spectroscopic techniques. *Chemical Analysis Series* 127.

Silva, M. G. da, Santos, E. O., Sthel, M. S., Cardoso, S. L., Cavalli, A., Monteiro, A. R., Oliveira, J. G., Pereira, M. G., Vargas, H. (2003) Effect of heat treatment on ethylene and CO_2 emissions rates during papaya (carica papaya l.) fruit ripening. *Rev. Sci. Instrum.* 74:703-705.

Siqueira, A. P. L. (2005) *Monitoramento de misturas binárias de gases por interferometria de ondas térmicas*. Dissertação de mestrado, UENF.

Siqueira, A. P. L., Sampaio, J. A., Filadelpho, M. C., Andrade, A. A., Vargas, H. (2008) A photothermal study on chromium doped low silica calcium aluminate glass. *Chem. Phys. Lett.* 459:175-179.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman T. A. (2002) *Princípios de análise instrumental*. Bookman.

Torres-Filho, A., Perondi, L. F., Miranda, L. C. M. (2003) Photoacoustic monitoring of adhesive curing. *J. Appl. Polym. Sci.* 35:103-114.

Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y., Nicolau, M. C. (1973) *Thermal properties of matter*. Plenum, New York, vol. 10.

Vargas, H., Miranda, L. C. M. (1988) Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Report* 161:43-101.

Vargas, H., Miranda, L. C. M. (2003) Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Rev. Sci. Instrum.* 74:794-799.

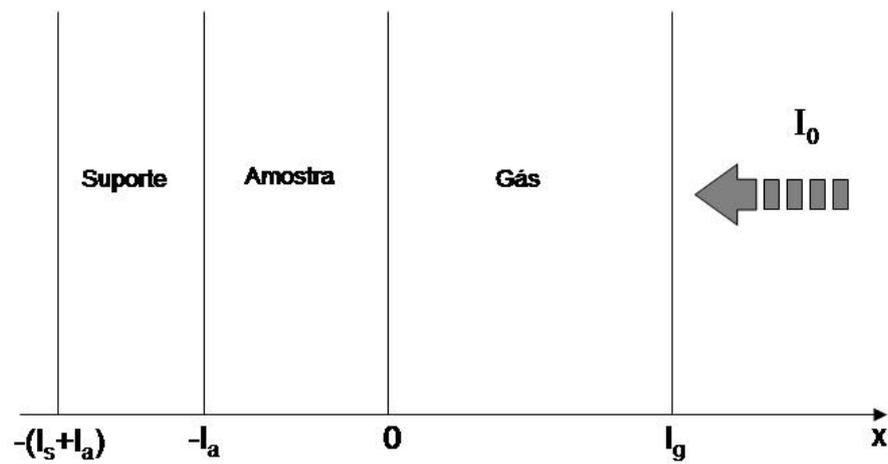
Webber, M. E., MacDonald, T., Pushkarsky, M. B., Patel, C. K. N., Zhao, Y., Marcillac, N., Mitloehner, F. M. (2005) Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy. *Meas. Sci. Technol.* 16:1547-1553.

Wu, X., Huang, S., Yen, W. M., Aitken, B. G., Newhouse, M. A. (1996) The temperature and excitation wavelength dependence of the luminescence from Cr^{4+} in MgCaBa aluminate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 203:120-126.

Apêndice I

Determinação da Expressão do Sinal Fotoacústico para o Mecanismo de Difusão Térmica

Na difusão térmica o pulso de calor produzido na amostra é transmitido ao gás, que expande periodicamente e gera a onda acústica. Para o caso da célula fotoacústica convencional, com incidência frontal e absorção superficial, temos o esquema:



As equações de difusão nos três meios (s =suporte, a =amostra e g =gás) são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} = 0 \quad - (l_s + l_a) < x < -l_a$$

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \frac{-\beta I_0}{k_a} e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad -l_a < x < 0$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < l_g$$

Solução para os meios suporte e gás:

$$T(x, t) = X(x)e^{i\omega t}$$

$$\frac{\partial^2 [X(x)e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial [X(x)e^{i\omega t}]}{\partial t} = 0$$

$$e^{i\omega t} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} i\omega X(x)e^{i\omega t} = 0$$

$$e^{i\omega t} \left(\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \frac{i\omega X(x)}{\alpha} \right) = 0$$

Logo:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \frac{i\omega X(x)}{\alpha} = 0$$

Como $\sigma^2 = \frac{i\omega}{\alpha}$, assim a equação fica:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \sigma^2 X(x)$$

E a solução desta equação será:

$$X(x) = Ae^{\sigma x} + Be^{-\sigma x}$$

Escrevendo as soluções para suporte(s) e gás(g) temos:

$$X_s(x) = A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x}$$

$$X_g(x) = A_g e^{\sigma_g x} + B_g e^{-\sigma_g x}$$

Solução para o meio amostra(a):

Manipulando algebricamente a equação de difusão para o meio amostra, temos:

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \frac{-\beta I_0}{k_a} e^{\beta x} - \frac{-\beta I_0}{k_a} e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

Considerando $\eta = \frac{\beta I_0}{k_a}$, têm-se:

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \eta e^{\beta x} - \eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

Como $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{-\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] = -\eta e^{\beta x}$ e $\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] = 0$, pode-se escrever:

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{-\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] - \eta e^{\beta x} e^{i\omega t} + \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right]$$

Arrumando a equação:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] = -\eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[T + \frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial}{\partial t} \left[T + \frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2} \right] = -\eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

Definindo a função: $\varphi(x, t) = T(x, t) + \frac{\eta e^{\beta x}}{\beta^2}$, temos:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = -\eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

E de forma análoga ao gás e suporte, a solução é do tipo: $\varphi(x, t) = X(x) e^{i\omega t}$.

$$\frac{\partial^2 [X(x) e^{i\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial [X(x) e^{i\omega t}]}{\partial t} = -\eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} e^{i\omega t} - \frac{X(x) i\omega}{\alpha_a} e^{i\omega t} = -\eta e^{\beta x} e^{i\omega t}$$

Eliminado o termo $e^{i\omega t}$ que aparece dos dois lados da equação temos:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - \sigma_a^2 X(x) = -\eta e^{\beta x}$$

A equação anterior é uma equação não homogênea, a solução completa tem uma parte homogênea e outra particular ($X(x) = X(x)_{hom} + X(x)_{part}$). A solução da parte homogênea é $X(x)_{hom} = A_a e^{\sigma_a x} + B_a e^{-\sigma_a x}$ e a solução particular será: $X(x)_{part} = C_1 e^{\beta x}$.

Como $\frac{\partial X(x)_{part}}{\partial x} = \beta C_1 e^{\beta x}$ e $\frac{\partial^2 X(x)_{part}}{\partial x^2} = \beta^2 C_1 e^{\beta x}$, podemos substituir os termos na equação não homogênea e determinar C_1 :

$$\beta^2 C_1 e^{\beta x} - \sigma_a^2 C_1 e^{\beta x} = -\eta e^{\beta x}$$

$$e^{\beta x} C_1 (\beta^2 - \sigma_a^2) = -\eta e^{\beta x}$$

$$C_1 = \frac{-\eta}{(\beta^2 - \sigma_a^2)}$$

Logo, a solução completa será:

$$X(x) = A_a e^{\sigma_a x} + B_a e^{-\sigma_a x} - \frac{\eta}{(\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{\beta x}$$

Onde $\eta = \frac{\beta I_0}{k_a}$, então:

$$X(x) = A_a e^{\sigma_a x} + B_a e^{-\sigma_a x} - \frac{\beta I_0}{k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{\beta x}$$

Enfim, as expressões para as temperaturas $T_i(x, t)$ na incidência frontal de luz para os meios $i = s$ (suporte), $i = a$ (amostra) e $i = g$ (gás) são:

$$T_s(x, t) = (A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x}) e^{i\omega t}, \quad -(l_s + l_a) < x < -l_a$$

$$T_a(x, t) = \left[A_a e^{\sigma_a x} + B_a e^{-\sigma_a x} - \frac{\beta I_0}{k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{\beta x} \right] e^{i\omega t}, \quad -l_a < x < 0$$

$$T_g(x, t) = (A_g e^{\sigma_g x} + B_g e^{-\sigma_g x}) e^{i\omega t}, \quad 0 < x < l_g$$

Considerando as condições de contorno:

- Continuidade de temperatura

$$T_g(0) = T_a(0) \implies A_g + B_g = A_a + B_a - \frac{\beta I_0}{k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)}$$

$$T_a(-l_a) = T_s(-l_a) \implies A_a e^{-\sigma_a l_a} + B_a e^{\sigma_a l_a} - \frac{\beta I_0}{k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{-\beta l_a} = A_s e^{-\sigma_s l_a} + B_s e^{\sigma_s l_a}$$

- Condição de regularidade

$$T_g(\infty) = 0 \implies A_g e^{\sigma_g x} = 0 \implies A_g = 0$$

$$T_s(-\infty) = 0 \implies B_s e^{-\sigma_s x} = 0 \implies B_s = 0$$

- Continuidade de fluxo

$$\phi_g(0) = \phi_a(0)$$

$$\phi_a(-l_a) = \phi_s(-l_a)$$

Onde $\phi_i(x) = -k_i \frac{\partial T_i(x)}{\partial x}$ (caso unidimensional). As equações para o fluxo ($\phi_i(x)$) são:

$$\phi_g(x) = -k_g A_g \sigma_g e^{\sigma_g x} + k_g B_g \sigma_g e^{-\sigma_g x}$$

$$\phi_a(x) = -k_a A_a \sigma_a e^{\sigma_a x} + k_a B_a \sigma_a e^{-\sigma_a x} + \frac{\beta^2 I_0}{(\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{\beta x}$$

$$\phi_s(x) = -k_s A_s \sigma_s e^{\sigma_s x} + k_s B_s \sigma_s e^{-\sigma_s x}$$

E as equações de continuidade de fluxo ficam:

$$k_a A_a \sigma_a - k_a B_a \sigma_a + k_g B_g \sigma_g = \frac{\beta^2 I_0}{(\beta^2 - \sigma_a^2)}$$

$$k_s A_s \sigma_s e^{-\sigma_s l_a} - k_a A_a \sigma_a e^{-\sigma_a l_a} + k_a B_a \sigma_a e^{\sigma_a l_a} = \frac{-\beta^2 I_0}{(\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{-\beta l_a}$$

Utilizando as 4 equações de continuidade (temperatura e fluxo) e considerando a condição de regularidade ($A_g = 0$ e $B_s = 0$), montou-se um sistema de equações para determinar os coeficientes A_s , B_s , A_a , B_a , A_g e B_g . Esse sistema foi resolvido utilizando operações matriciais no programa *mathematica*. A equação matricial utilizada foi:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \\ -e^{-\sigma_s l_a} & 0 & e^{-\sigma_a l_a} & e^{\sigma_a l_a} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_a \sigma_a & -k_a \sigma_a & 0 & k_g \sigma_g \\ k_s \sigma_s e^{-\sigma_s l_a} & 0 & -k_a \sigma_a e^{-\sigma_a l_a} & k_a \sigma_a e^{\sigma_a l_a} & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_a \\ B_a \\ A_g \\ B_g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \\ \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{-\beta l_a} \\ \frac{\beta^2 I_0}{(\beta^2 - \sigma_a^2)} \\ \frac{-\beta^2 I_0}{(\beta^2 - \sigma_a^2)} e^{-\beta l_a} \end{pmatrix}$$

Considerando que $b = \frac{k_s \sigma_s}{k_a \sigma_a}$, $g = \frac{k_g \sigma_g}{k_a \sigma_a}$, $r = \frac{\beta}{\sigma_a}$ e conseqüentemente $(\beta^2 - \sigma_a^2) = \sigma_a^2(r^2 - 1)$, chegamos as seguintes expressões para os coeficientes:

$$A_s = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a e^{-\sigma_s l_a}} \left[\frac{(g - 1)(1 - r)e^{-\beta l_a} e^{-\sigma_a l_a} + (1 + g)(1 + r)e^{-\beta l_a} e^{\sigma_a l_a} - 2(r + g)}{(g - 1)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} + (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$A_a = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1 + b)(g + r)e^{\sigma_a l_a} + (1 - g)(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$B_a = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1 - b)(g + r)e^{-\sigma_a l_a} + (1 + g)(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$B_g = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1 - b)(1 + r)e^{-\sigma_a l_a} + (1 + b)(r - 1)e^{\sigma_a l_a} + 2(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Finalmente, a expressão completa para a variação de temperatura da amostra $[T_a(x)]$ é dada por:

$$T_a(x) = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1 + b)(g + r)e^{\sigma_a l_a} + (1 - g)(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{\sigma_a x} + \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1 - b)(g + r)e^{-\sigma_a l_a} + (1 + g)(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{-\sigma_a x} + \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} e^{-\beta x}$$

Para $x = 0$ temos:

$$T_a(0) = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left\{ \left[\frac{(1 + b)(g + r)e^{\sigma_a l_a} + (1 - b)(g + r)e^{-\sigma_a l_a} + 2(b - r)e^{-\beta l_a}}{(1 - g)(1 - b)e^{-\sigma_a l_a} - (1 + g)(1 + b)e^{\sigma_a l_a}} \right] + 1 \right\}$$

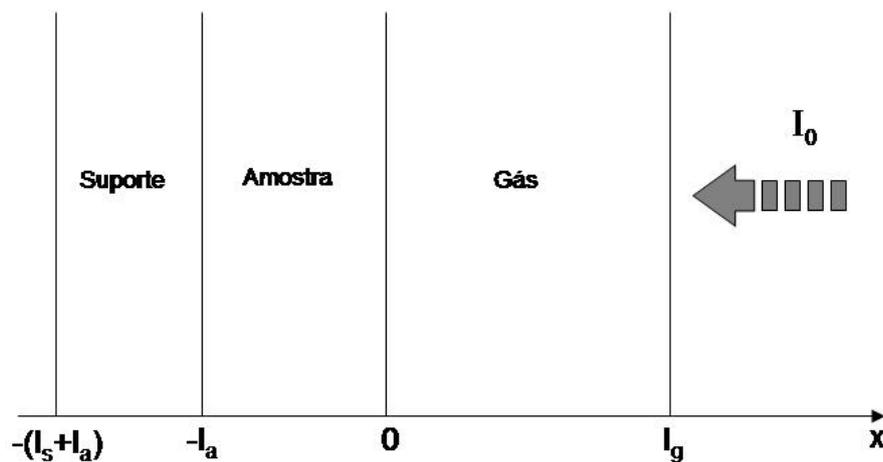
$$T_a(0) = \frac{-\beta I_0}{\sigma_a^2(r^2 - 1)k_a} \left[\frac{(1+b)(r-1)e^{\sigma_a l_a} + (1-b)(r+1)e^{-\sigma_a l_a} + 2(b-r)e^{-\beta l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Esta última equação para a temperatura da amostra em $x = 0$ é a equação que dá origem ao sinal fotoacústico considerando o mecanismo de difusão térmica.

Apêndice II

Determinação da Expressão do Sinal Fotoacústico para o Mecanismo de Expansão Térmica

No modelo de expansão térmica o que gera a onda acústica é a variação da temperatura média da amostra, que é proporcional ao coeficiente de dilatação térmica (α_T), é a expansão da amostra que gera a variação de pressão na câmara fotoacústica. Para o caso da célula fotoacústica convencional, com incidência frontal e absorção superficial, temos o esquema:



As equações de difusão nos três meios (s=suporte, a=amostra e g=gás) são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} = 0 \quad - (l_s + l_a) < x < -l_a$$

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \frac{-\beta I_0}{k_a} e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad -l_a < x < 0$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < l_g$$

A solução para o suporte é similar ao tratamento para o mecanismo de difusão:

$$T_s(x) = W e^{\sigma_s x}$$

E para a amostra temos como solução:

$$T_a(x) = A e^{\sigma_a x} + B e^{-\sigma_a x} + E e^{\beta x}$$

Onde:

$$E = \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)(1 + i\omega\tau)} \quad e \quad \sigma_a = (1 + i)a_a, \quad a_a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_a}}$$

O termo $(1 + i\omega\tau)$ representa o atraso na resposta do sistema e τ é o tempo de relaxação não radiativo.

Como na expansão não há passagem de calor para o gás, em $x = 0$:

$$\frac{\partial T_a}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial T_a}{\partial x} = A\sigma_a e^{\sigma_a x} - B\sigma_a e^{-\sigma_a x} + \beta E e^{\beta x} = 0$$

E em $x = 0$:

$$A\sigma_a - B\sigma_a + \beta E = 0$$

Assim:

$$A - B = \frac{-\beta E}{\sigma_a} = 0$$

Considerando a continuidade de temperatura em $x = -l_a$:

$$T_a(-l_a) = T_s(-l_a) \quad \longrightarrow \quad Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a} = We^{-\sigma_s l_a}$$

E considerando a continuidade de fluxo em $x = -l_a$:

$$\phi_a(-l_a) = \phi_s(-l_a), \quad \text{onde:} \quad \phi_i(x) = -k_i \frac{\partial T_i(x)}{\partial x}$$

Como:

$$\phi_a(x) = -k_a \sigma_a A e^{\sigma_a x} + k_a \sigma_a B e^{-\sigma_a x} - k_a \beta E e^{\beta x}$$

$$\phi_s(x) = -k_s \sigma_s W e^{\sigma_s x}$$

Temos:

$$-k_a \sigma_a A e^{-\sigma_a l_a} + k_a \sigma_a B e^{\sigma_a l_a} - k_a \beta E e^{-\beta l_a} = -k_s \sigma_s W e^{-\sigma_s l_a}$$

Fazendo as substituições pelas constantes $r = \frac{\beta}{\sigma_a}$ e $b = \frac{k_s \sigma_s}{k_a \sigma_a}$, reescrevemos as equações de continuidade de temperatura e fluxo:

$$A - B = -rE$$

$$Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a} = We^{-\sigma_s l_a}$$

$$Ae^{-\sigma_a l_a} - Be^{\sigma_a l_a} + rEe^{-\beta l_a} = bWe^{-\sigma_s l_a}$$

Para encontrar as constantes A, B e W, resolvemos o sistema de equações acima por substituição. Substituindo W, ficamos com:

$$Ae^{-\sigma_a l_a} - Be^{\sigma_a l_a} + rEe^{-\beta l_a} = b \left(\frac{Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a}}{e^{-\sigma_s l_a}} \right) e^{-\sigma_s l_a}$$

$$(1 - b)Ae^{-\sigma_a l_a} - (1 + b)Be^{\sigma_a l_a} = (b - r)Ee^{-\beta l_a}$$

Como $E = \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)}$, temos que A e B são:

$$A = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{re^{\sigma_a l_a} + rbe^{\sigma_a l_a} - re^{-\beta l_a} + be^{-\beta l_a}}{-e^{-\sigma_a l_a} + be^{-\sigma_a l_a} + e^{\sigma_a l_a} + be^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$B = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{re^{-\sigma_a l_a} - rbe^{-\sigma_a l_a} - re^{-\beta l_a} + be^{-\beta l_a}}{-e^{-\sigma_a l_a} + be^{-\sigma_a l_a} + e^{\sigma_a l_a} + be^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Arrumando as expressões para A e B:

$$A = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{r(1+b)e^{\sigma_a l_a} + (b-r)e^{-\beta l_a}}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$B = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{r(1-b)e^{-\sigma_a l_a} + (b-r)e^{-\beta l_a}}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Então a expressão completa para a temperatura da amostra é dada por:

$$T_a(x) = \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)(1 + i\omega\tau)} \left[\frac{r(1+b)e^{\sigma_a l_a} + (b-r)e^{-\beta l_a}}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{\sigma_a x} + \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)(1 + i\omega\tau)} \left\{ \left[\frac{r(1-b)e^{-\sigma_a l_a} + (b-r)e^{-\beta l_a}}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{-\sigma_a x} - e^{\beta x} \right\}$$

E finalmente a temperatura média $\langle T_a(x) \rangle$ é dada por:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{1}{l_a} \int_{-l_a}^0 (Ae^{\sigma_a x} + Be^{-\sigma_a x} + Ee^{\beta x}) dx$$

E, ainda, o incremento na espessura da amostra devido à expansão é:

$$\Delta x = \alpha_T l_a \langle T_a(x) \rangle$$

Resolvendo a equação para $\langle T_a(x) \rangle$:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{1}{l_a} \left[\frac{A}{\sigma_a} e^{\sigma_a x} - \frac{B}{\sigma_a} e^{-\sigma_a x} + \frac{E}{\beta} e^{\beta x} \right]_{-l_a}^0$$

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{1}{l_a} \left[\left(\frac{A}{\sigma_a} - \frac{B}{\sigma_a} + \frac{E}{\beta} \right) - \left(\frac{A}{\sigma_a} e^{-\sigma_a l_a} - \frac{B}{\sigma_a} e^{\sigma_a l_a} + \frac{E}{\beta} e^{-\beta l_a} \right) \right]$$

Substituindo as constantes A, B e E:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{\beta I_0}{k_a l_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \left\{ \left[\frac{r(1+b)e^{\sigma_a l_a} - r(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{\sigma_a (b-1)e^{-\sigma_a l_a} + \sigma_a (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] - \frac{1}{\beta} \right\} + \frac{\beta I_0}{k_a l_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \left\{ - \left[\frac{r(1+b) + (b-r)e^{-\sigma_a l_a} e^{-\beta l_a} - r(1-b) - (b-r)e^{\sigma_a l_a} e^{-\beta l_a}}{\sigma_a (b-1)e^{-\sigma_a l_a} + \sigma_a (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \right\} + \frac{\beta I_0}{k_a l_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \frac{1}{\beta} e^{-\beta l_a}$$

Arumando a expressão para $\langle T_a(x) \rangle$:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{\beta I_0}{k_a l_a \sigma_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \left\{ \frac{-1}{r} + \frac{1}{r} e^{-\beta l_a} + r \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a} + (b-1)e^{-\sigma_a l_a}}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \right\} + \frac{\beta I_0}{k_a l_a \sigma_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \left[\frac{(r-b)e^{-\beta l_a} (e^{-\sigma_a l_a} - e^{\sigma_a l_a}) - 2rb}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

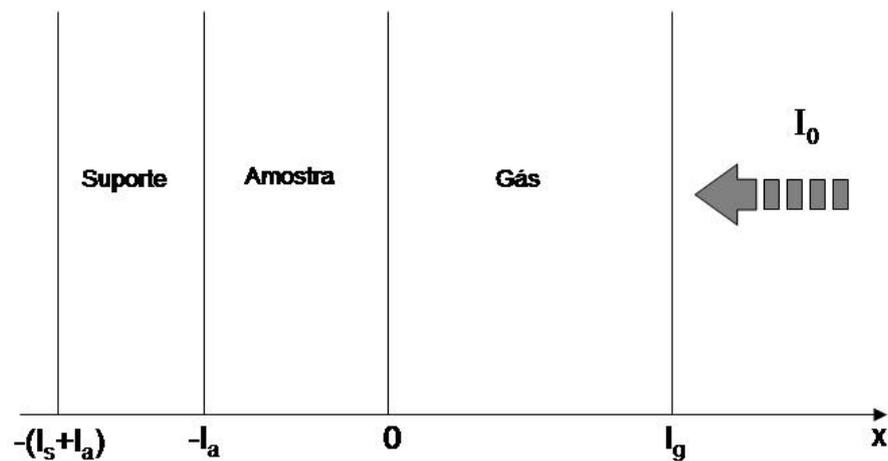
Assim, a expressão final para a temperatura média da amostra que dá origem ao sinal fotoacústico considerando o mecanismo de expansão é:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{-I_0}{k_a l_a (\beta^2 - \sigma_a^2) (1 + i\omega\tau)} \left\{ 1 - e^{-\beta l_a} - r^2 - r \left[\frac{(r-b)e^{-\beta l_a} (e^{-\sigma_a l_a} - e^{\sigma_a l_a}) - 2rb}{(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] \right\}$$

Apêndice III

Determinação da Expressão do Sinal Fotoacústico para o Mecanismo Acoplado - Expansão Térmica e Difusão Térmica (ETDT)

O modelo acoplado utiliza o modelo da expansão térmica que considera um fluxo de calor para o gás devido a difusão térmica. Para o caso da célula fotoacústica convencional, com incidência frontal e absorção superficial, temos o esquema:



As equações de difusão nos três meios (s =suporte, a =amostra e g =gás) são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} = 0 \quad - (l_s + l_a) < x < -l_a$$

$$\frac{\partial^2 T_a(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} = \frac{-\beta I_0}{k_a} e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad -l_a < x < 0$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < l_g$$

Soluções das equações acima para os meios amostra (a), suporte (s) e gás (g):

$$T_a(x) = Ae^{\sigma_a x} + Be^{-\sigma_a x} + Ee^{\beta x}$$

Onde:

$$E = \frac{-\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)(1 + i\omega\tau)} \quad e \quad \sigma_a = (1 + i)a_a, \quad a_a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_a}}$$

$$T_s(x) = We^{\sigma_s x}$$

$$T_g(x) = Ze^{-\sigma_g x}$$

Como neste caso há fluxo de calor para o gás:

$$\phi_a(0) = \phi_g(0), \quad \text{onde:} \quad \phi_i(x) = -k_i \frac{\partial T_i(x)}{\partial x}$$

Como:

$$\phi_a(x) = -k_a \sigma_a A e^{\sigma_a x} + k_a \sigma_a B e^{-\sigma_a x} - k_a \beta E e^{\beta x} \quad e \quad \phi_g(x) = k_g \sigma_g Z e^{-\sigma_g x}$$

Assim:

$$-k_a \sigma_a A + k_a \sigma_a B - k_a \beta E = k_g \sigma_g Z$$

Considerando a continuidade de temperatura:

$$T_a(0) = T_g(0) \quad \longrightarrow \quad A + B + E = Z$$

e

$$T_a(-l_a) = T_s(-l_a) \quad \longrightarrow \quad Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a} = We^{-\sigma_s l_a}$$

E, ainda, considerando a continuidade de fluxo em $x = -l_a$:

$$\phi_a(-l_a) = \phi_s(-l_a) \quad \longrightarrow \quad -k_a \sigma_a A e^{-\sigma_a l_a} + k_a \sigma_a B e^{\sigma_a l_a} - k_a \beta E e^{-\beta l_a} = -k_s \sigma_s W e^{-\sigma_s l_a}$$

Montando um sistema com as equações de continuidade podemos encontrar os coeficientes A, B e Z. Para isso substituímos, primeiramente, W:

$$\begin{aligned} -k_a \sigma_a A e^{-\sigma_a l_a} + k_a \sigma_a B e^{\sigma_a l_a} - k_a \beta E e^{-\beta l_a} &= -k_s \sigma_s \frac{(Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a})}{e^{-\sigma_s l_a}} e^{-\sigma_s l_a} \\ -Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} - r E e^{-\beta l_a} &= -b(Ae^{-\sigma_a l_a} + Be^{\sigma_a l_a} + Ee^{-\beta l_a}) \end{aligned}$$

Onde $r = \frac{\beta}{\sigma_a}$ e $b = \frac{k_s \sigma_s}{k_a \sigma_a}$. Arrumando a expressão anterior temos:

$$(b-1)Ae^{-\sigma_a l_a} + (b+1)Be^{\sigma_a l_a} = -(b-r)Ee^{-\beta l_a}$$

Então, as equações para determinar A, B e Z são (considerando $g = \frac{k_g \sigma_g}{k_a \sigma_a}$):

$$-A + B - rE = gZ$$

$$A + B + E = Z$$

$$(b-1)Ae^{-\sigma_a l_a} + (b+1)Be^{\sigma_a l_a} = (r-b)Ee^{-\beta l_a}$$

Resolvendo esse sistema de equações no programa *Mathematica* chegamos a:

$$Z = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{2(r-b)e^{-\beta l_a} + (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a l_a} + (1-r)(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$A = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{(1-g)(r-b)e^{-\beta l_a} - (g+r)(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

$$B = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (g+r)(b-1)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Logo, a expressão completa para a temperatura da amostra será:

$$T_a(x) = \frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left\{ \left[\frac{(1-g)(r-b)e^{-\beta l_a} - (g+r)(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{\sigma_a l_a} \right\} +$$

$$\frac{\beta I_0}{k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left\{ \left[\frac{(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (g+r)(b-1)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right] e^{-\sigma_a x} - e^{\beta x} \right\}$$

Agrupando alguns termos, podemos reescrever a expressão para $T_a(x)$:

$$T_a(x) = \frac{\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} e^{\sigma_a x} + e^{\beta x} \right] +$$

$$\frac{\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} e^{\sigma_a x} + e^{-\sigma_a x} \right] \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (g+r)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Em $x = 0$ temos:

$$T_a(x) = \frac{\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} + 1 \right] +$$

$$\frac{\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} + 1 \right] \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (g+r)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

A temperatura média da amostra será:

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{1}{l_a} \int_{-l_a}^0 T_a(x) dx$$

$$\langle T_a(x) \rangle = \frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{-(r-b)e^{-\beta l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} \left(\frac{1 - e^{-\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) + \left(\frac{1 - e^{-\beta l_a}}{l_a \beta} \right) \right] +$$

$$\frac{-\beta I_0}{k_a \sigma_a^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \left[\frac{(1+b)e^{\sigma_a l_a}}{(1-b)e^{-\sigma_a l_a}} \left(\frac{1 - e^{-\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) - \left(\frac{1 - e^{\sigma_a l_a}}{l_a \sigma_a} \right) \right] \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{-(1+g)(r-b)e^{-\beta l_a} + (g+r)(1-b)e^{-\sigma_a l_a}}{(1-g)(1-b)e^{-\sigma_a l_a} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_a l_a}} \right]$$

Finalmente a expressão para a variação de pressão na célula fotoacústica para o modelo acoplado é dada por:

$$\delta P_{cel} = \left(\frac{i\omega\tau_e}{1 + i\omega\tau_e} \right) \left(\frac{\gamma P_0}{l_g} \right) \left[\left(\frac{1}{\sigma_g T_0} \right) T_a(0) + l_a \alpha_T \langle T_a(x) \rangle \right]$$