

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA FOTOPIROELÉTRICA E
TRANSMISSÃO ÓPTICA NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DE BIODIESEL E ÓLEOS PRECURSORES

ERICK BERNABÉ ZANELATO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO DE 2014

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA FOTOPIROELÉTRICA E
TRANSMISSÃO ÓPTICA NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DE BIODIESEL E ÓLEOS PRECURSORES

ERICK BERNABÉ ZANELATO

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, CCT, UENF.

Orientador: Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

19/2014

Zanelato, Erick Bernabé

Aplicação da metodologia fotopirolétrica e transmissão óptica no estudo do comportamento térmico de biodiesel e óleos precursores / Erick Bernabé Zanelato. – Campos dos Goytacazes, 2014.

x, 112 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Área de concentração: Química e física aplicada.

Bibliografia: f. 102-112.

1. TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS 2. METODOLOGIA FOTOPIROELÉTRICA 3. PROPRIEDADES TÉRMICAS 4. ÓLEOS E BODIESEL 5. VARIAÇÃO DE TEMPERATURA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título

CDD 536.7

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA FOTOPIROELÉTRICA E
TRANSMISSÃO ÓPTICA NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DE BIODIESEL E ÓLEOS PRECURSORES

ERICK BERNABÉ ZANELATO

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, CCT, UENF.

Tese aprovada em 12 de maio de 2014.

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – UNICAMP



Prof. Dr. André Oliveira Guimarães – UENF



Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior – UENF



Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva – UENF (orientador)

*Dedicado aos meus pais, Lino e Cida, e ao meu irmão, Euzébio,
exemplos de perseverança, dedicação, carinho e amor.*

Agradecimentos

Primeiro, e acima de todas as coisas, ao Pai Celestial por todas as bênçãos, proteção e portas abertas em minha vida.

Aos meus pais, Lino e Cida, e ao meu irmão, Euzébio, por toda força, incentivo e paciência. Todos os abraços e as conversas que sempre demonstraram que eles estavam ao meu lado e sempre prontos a me ajudar.

À minha família pelos ensinamentos para vida e exemplos a serem seguidos. Aos meus tios e tias, primos e primas, meus avós (*in memorian*), e a vovó Leoltilde, ainda firme e forte. Enfim, a todos os familiares. Só vocês sabem o grande número que somos!

Ao prof. Edson Corrêa da Silva, pela valiosa orientação, explicações e ideias que ajudaram e deram total suporte na construção deste trabalho. Ao seu exemplo de pessoa e tratamento interpessoal com professores, servidores e alunos.

Ao prof. Helion Vargas pela sua enorme contribuição na construção e manutenção do LCFIS, permitindo que tantos alunos pudessem usufruir toda estrutura e compartilhando seu conhecimento e sua experiência acadêmica.

Aos professores do LCFIS, nas conversas de apoio e vontade para “ver dar certo”, além dos preciosos ensinamentos a respeito da teoria, metodologia experimental e discussão de resultados.

Aos amigos do laboratório, Francisco, Aline, Thalís, pela ajuda prestada na realização das medidas, ideias na construção e otimização da célula e força nas horas que mais precisava. Aos outros companheiros do LCFIS, Gustavo, Guilherme, Wily, além do Milton com seus preciosos conhecimentos sobre o Labview, e todos os outros que sempre torceram um pelos outros para o sucesso. Obrigado!

Aos técnicos do laboratório, Sérgio, Israel e, em especial, Luiz Antônio, pelas ferramentas, mão de obra, dicas experimentais e, principalmente, práticas. Obrigado por nos ajudar em grande parte dos problemas práticos e por toda paciência.

Aos meus amigos capixabas, amigos de conversas, amigos de festa, amigos para tudo. Pelo incentivo aos meus estudos e paciência quando estava no laboratório aos fins de semana.

À UENF / CCT / LCFIS pela oportunidade de estudo e crescimento pessoal.

Ao CAPES, CNPq e FAPERJ por auxílios que permitiram ter infraestrutura para desenvolvimento e execução desse projeto de doutorado e, em especial, ao CNPq pela bolsa de estudos.

A todos que aqui não estão citados, mas que de alguma forma contribuíram para a realização e concretização deste trabalho.

Sumário

Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1. Introdução.....	1
2. Metodologia Fotopiroelétrica.....	5
2.1. Generalidades das Técnicas Fototérmicas.....	5
2.2. Efeito Fotopiroelétrico.....	10
2.3. Geração do Sinal Fotopiroelétrico – Modelos Matemáticos.....	15
2.3.1. Equação de Difusão do Calor.....	15
2.3.2. Modelo de Mandelis e Zver.....	25
2.3.3. Configuração <i>Standard</i>	35
2.3.4. Configuração Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas.....	36
2.3.5. Configuração Inversa.....	38
3. Metodologia Experimental.....	42
3.1. Difusividade Térmica – SPPE.....	42
3.2. Configuração SPPE para Variação de Temperatura.....	45
3.3. Efusividade Térmica – IPPE.....	50
3.4. Transmissão Óptica.....	53
4. Óleos e Biodiesel.....	55
4.1. Óleos e Gorduras.....	55
4.1.1. Óleo de Coco.....	58
4.1.2. Óleo de Babaçu.....	60
4.2. Biodiesel.....	61

4.2.1. Histórico.....	61
4.2.2. O Que É o Biodiesel	62
4.2.3. Vantagens e Características.....	64
4.2.4. Desvantagens e Precauções	67
4.2.5. Biodiesel de Coco.....	68
4.2.6. Biodiesel de Sebo Animal.....	69
5. Resultados e Discussão	71
5.1. Experimentos à Temperatura Ambiente.....	71
5.1.1. Difusividade Térmica	71
5.1.2. Efusividade Térmica	75
5.1.3. Condutividade Térmica.....	79
5.2. Experimentos com Variação de Temperatura.....	81
5.2.1. Óleo de Coco.....	81
5.2.2. Biodiesel de Coco.....	86
5.2.3. Óleo de Babaçu.....	91
5.2.4. Biodiesel de Sebo Bovino.....	94
6. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	98
Perspectivas Futuras	100
7. Referências Bibliográficas	102

Índice de Figuras

Figura 2.1: Efeitos gerados na amostra por incidência de radiação.	6
Figura 2.2: Efeitos fototérmicos resultantes do aquecimento periódico. [15, adaptado]	7
Figura 2.3: Configurações fotopiroelétricas: <i>standard</i> e inversa, respectivamente. ..	12
Figura 2.4: Configuração da célula DSPPE.....	14
Figura 2.5: Esquema da montagem PPE para medidas térmicas.	14
Figura 2.6: Esquema das quantidades de energias que entram e saem de um material com volume dV . [14]	17
Figura 2.7: Relação entre sinal fototérmico (amplitude e fase) com a profundidade de penetração normalizada.	24
Figura 2.8: Meios considerados para a célula SPPE e condições de contorno. [14].	26
Figura 2.9: Cavidade Ressonante de Onda Térmica.	36
Figura 3.1: Vista expandida dos componentes da célula SPPE.	43
Figura 3.2: Corte transversal da célula SPPE. a) radiação modulada; b) micrômetro; c) amostra; d) sensor piroelétrico; e) disco de cobre; f) <i>peltier</i> ; g) base de alumínio.	44
Figura 3.3: Esquema experimental para obtenção da difusividade térmica (SPPE).	45
Figura 3.4: Esquema experimental para medidas com variação de temperatura.....	46
Figura 3.5: Normalização do sensor para variação de frequência.	47
Figura 3.6: Difusividade térmica do etileno glicol obtido com espessura fixa e variação de frequência.	48
Figura 3.7: Resposta do sensor PZT à variação de temperatura.	50
Figura 3.8: Vista expandida da célula IPPE desenvolvida.....	52
Figura 3.9: Esquema experimental para obtenção da efusividade térmica (IPPE)....	53
Figura 3.10: Esquema experimental para medidas de transmitância óptica.	54
Figura 4.1: Representação das estruturas moleculares dos ácidos graxos: palmítico (a) e oleico (b). [41-adaptado]	56
Figura 4.2: Polpa do coco (<i>Cocos nucifera</i> L) interna a sua casca. [52]	58
Figura 4.3: Palmeira e o fruto babaçu cortado ao meio. [59].....	61
Figura 4.4: Processo de transesterificação química. [65]	63
Figura 5.1: Amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função da espessura da amostra.	72

Figura 5.2: Logaritmo neperiano da amplitude e a fase em função da espessura da amostra de etileno glicol.....	73
Figura 5.3: Logaritmo neperiano da amplitude e a fase em função da espessura da amostra de água.	73
Figura 5.4: Obtenção da difusividade térmica para o biodiesel de babaçu.	74
Figura 5.5: Fase normalizada em varredura de frequência para amostras de calibração.....	76
Figura 5.6: Fase normalizada em varredura de frequência para algumas amostras de biodiesel.	77
Figura 5.7: Coeficiente de reflexão R_{sp} para amostras de referência e de algumas de interesse.....	78
Figura 5.8: Comparação da viscosidade entre óleo precursor e seus respectivo biodiesel. [77].....	81
Figura 5.9: Amplitude do sinal SPPE para o óleo de coco em função da temperatura.	82
Figura 5.10: Difusividade térmica do óleo de coco em função da temperatura.	84
Figura 5.11: Transmitância óptica em função da temperatura para o óleo de coco.	85
Figura 5.12: Sinal SPPE em função da temperatura para o biodiesel de coco.	87
Figura 5.13: Difusividade térmica em função da temperatura para o biodiesel de coco.....	89
Figura 5.14: Transmitância óptica para o biodiesel de coco em função da temperatura.....	90
Figura 5.15: Amplitude do sinal SPPE em função da temperatura para o óleo de babaçu.....	91
Figura 5.16: Difusividade térmica do óleo de babaçu em função da temperatura.	93
Figura 5.17: Transmitância óptica para o óleo de babaçu em função da temperatura.	94
Figura 5.18: Amplitude do sinal SPPE do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.....	95
Figura 5.19: Difusividade térmica do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.....	96
Figura 5.20: Transmitância óptica do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.....	97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades dos principais materiais piroelétricos. [22].....	11
Tabela 4.1: Pontos de fusão de diferentes ácidos graxos, insaturados e saturados. [43]	57
Tabela 4.2: Composição do óleo de coco em ácidos graxos. [53]	59
Tabela 4.3: Composição química do óleo de babaçu. [57].....	60
Tabela 4.4: Comparação biodiesel x diesel. [66].....	65
Tabela 4.5: Comparação das emissões de biodiesel e diesel decorrentes da combustão. [68].....	66
Tabela 4.6: Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético. [69].....	67
Tabela 4.7: Distribuição dos ácidos graxos no sebo bovino. [73].....	69
Tabela 5.1: Valores de difusividade térmica de diferentes óleos e seus biodieseis correspondentes.....	75
Tabela 5.2: Efusividade térmica de óleos vegetais e biodieseis correspondentes. ...	79
Tabela 5.3: Valores de condutividade térmica para óleos precursores.	80

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos aparatos experimentais baseados na metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades térmicas e também do comportamento térmico de materiais em função da temperatura. As amostras aqui utilizadas, de interesse tanto acadêmico como industrial e ambiental, foram óleos vegetais e seus respectivos tipos de biodiesel.

Esta metodologia permite a construção de diferentes configurações para obtenção de diferentes parâmetros. A partir da célula SPPE (*standard photopyroelectric*) é possível obter a difusividade térmica (α). As aproximações utilizadas foram tanto amostra e sensor opticamente opacos e termicamente grossos. Além disso, permite a obtenção do parâmetro por meio da amplitude e da fase do sinal fotopiroelétrico, varrendo-se a frequência da radiação incidente ou a espessura da amostra. Para ambos os modos, os resultados para as amostras investigadas foram reprodutivos com incertezas menores que 5%. Já a configuração IPPE (*inverse photopyroelectric*) permite o estudo da efusividade térmica (e) dos materiais. A aproximação adotada foi a mesma da célula SPPE, no entanto a efusividade é obtida da fase do sinal. Para ambos os parâmetros a técnica apresentou diferenças de valores em função da composição química de cada amostra. A reprodutibilidade dos dados é excelente e as incertezas estão abaixo dos 5%. Por meio destes parâmetros a determinação da condutividade térmica (k) e da capacidade térmica específica (ρc) é obtida pelas relações $k = e\sqrt{\alpha}$ e $\rho c = k/\alpha$, respectivamente.

Para a configuração SPPE, um sistema de variação de temperatura foi implantado para análise do comportamento térmico dos materiais, identificando transições de fase por meio das mudanças na taxa de variação do sinal fotopiroelétrico. A faixa de temperatura utilizada foi de 3 °C a 38 °C. Para amostras de óleo, que são mais viscosas, foi observado o fenômeno do supercongelamento. Para os biodieseis a temperatura de fusão e de solidificação foram as mesmas.

Para complementação e consolidação dos resultados obtidos pela metodologia fotopiroelétrica, a metodologia de transmissão óptica foi utilizada para os materiais analisados. Os resultados obtidos por ambas as técnicas apresentaram-se consistentes e estas apropriadas ao estudo dos materiais sendo sensíveis às sistemáticas de amostras de interesse.

Palavras-chave: Técnicas Fototérmicas; Metodologia Fotopiroelétrica; Propriedades Térmicas; Óleos e Biodiesel; Variação de Temperatura; Transmissão Óptica.

Abstract

In this work, experimental setups based on the photopyroelectric (PPE) methodology were developed to investigate not only thermal properties but also the thermal behavior of vegetable oils and their respective biodiesels as a function of temperature.

Two PPE configurations were implemented. From the standard PPE cell, the thermal diffusivity (α) is measured. Such configuration assumes that both sample and sensor are optically opaque and thermally thick. Moreover, it allows the determination of α by fitting the PPE amplitude as well as phase. The fitting procedure is accomplished varying the modulation frequency or the sample's thickness. For both measurements, results showed to be reproducible with uncertainties lower than 5%. The other configuration named inverse PPE makes possible the assessment of the thermal effusivity (e). The PPE technique showed changes in both parameter values by chemical sample composition. The boundary conditions are the same as those assumed for the standard cell. However, e is obtained through the fitting of the PPE phase. The data reproducibility is excellent and uncertainties are below 5%. Using these parameters, the determination of the thermal conductivity (k) and the specific heat capacity (ρc) is obtained through relations $k = e\sqrt{\alpha}$ and $\rho c = k/a$, respectively.

For SPPE configuration, a variable temperature system was implemented to analyze the thermal behavior of materials, identifying phase transitions through changes in photopyroelectric signal variation rate. The temperature range used was 3 °C to 38 °C. For oil samples, which are more viscous, the supercoiling phenomena was detected. For biodiesels the cooling and the heating paths are quite the same showed the not presence of that phenomena.

To complement and consolidate the results obtained with the photopyroelectric technique, the optical transmission method was used for the analyzed materials. The results obtained by these techniques showed to be suitable and sensitive to the study of these materials.

Keywords: Photothermal Techniques; Photopyroelectric Methodology; Thermal Properties; Oils and Biodiesel; Temperature Range; Optical Transmission.

1. Introdução

Dada a crescente evolução tecnológica e científica, com artifícios cada vez mais sofisticados para criação, extração ou alteração de novos materiais, para que estes tenham uma aplicação adequada e eficiente, de interesse tanto no ramo industrial como acadêmico, faz-se indispensável uma análise criteriosa de suas propriedades e características. Destas propriedades as termofísicas são essenciais, sendo de grande importância para a completa caracterização de um material.

Para estudos de caracterização térmica e análises espectroscópicas as técnicas fototérmicas, de um modo geral, têm se apresentado cada vez mais eficazes na sua aplicação em materiais tanto sólidos como líquidos ou gasosos [01-12]. Algumas de suas vantagens que favorecem e motivam seu uso são: caráter não destrutivo da amostra; a não necessidade de uma especial preparação do material a ser estudado; serem aplicáveis a amostras opticamente absorvedoras, ou transparentes ou ainda espalhadoras de luz. Isso se deve ao fato que apenas importa a parcela de intensidade luminosa absorvida pela amostra que relaxa não radiativamente gerando calor. Desta maneira as parcelas que são espalhadas ou refletidas não contribuem para geração do sinal fototérmico.

O sinal fototérmico gerado é proporcional ao calor que chega a cada sensor e, assim, revelando as propriedades térmicas e óticas dos materiais ou as que daquelas dependam. Geralmente sua aplicação é feita na forma de incidência de radiação modulada, e o calor gerado periodicamente propagando-se como uma onda térmica por diversos meios até chegar aos diferentes sensores que podem ser utilizados: microfone, piezo-piroelétrico, fotodiodo, detector de posição, entre outros.

O tipo de propriedade térmica e o tipo de material a ser estudado é que determinam a conveniência da aplicação de uma ou mais configurações fototérmicas específicas. São várias as configurações, no entanto a que se destaca no estudo de materiais líquidos e pastosos é a técnica fotopiroelétrica (PPE). Esta possui algumas configurações para análise de diferentes parâmetros térmicos, que são a difusividade térmica α e a efusividade térmica e , a partir das quais é possível obter

outro importante parâmetro, a condutividade térmica k , e mesmo estimar o valor do calor específico c .

O estudo de uma ou mais destas propriedades revelam informações características de cada material quando estudadas em temperatura ambiente. Nos casos onde as análises podem ser feitas variando a temperatura, permite-se avaliar o comportamento destas amostras em casos onde a temperatura não pode ser mantida constante, muitas vezes como ocorre em armazenagem ou transportes incorretos. Nestas variações, podem ocorrer efeitos interessantes nos materiais como transições de fase, principalmente em líquidos e pastosos como, por exemplo, margarina, óleos e gorduras. Devido a isso, outra grande vantagem que a técnica fotopiroelétrica possui é que ela permite a varredura de temperatura para detecção das propriedades térmicas de interesse.

Dado o exposto, abaixo relacionamos os objetivos deste projeto:

- Desenvolvimento da célula SPPE para medidas de propriedades térmicas com variação de temperatura por meio da utilização de elemento *peltier* e um controlador de temperatura;
- Ajuste do aparato experimental com o uso de amostras de referência como água destilada e etileno glicol (líquidos com propriedades térmicas bastante conhecidas);
- Realização de medidas de difusividade térmica de amostras de biodiesel, óleos precursores de origem vegetal e animal;
- Análise do comportamento térmico dos materiais em função da temperatura para diferentes amostras com composição em ácidos graxos variada; identificando transições de fase;
- Desenvolvimento do aparato experimental de transmissão óptica para observação de transições de fase e formação de cristais nos materiais líquidos em função da temperatura.

Para cumprimento dos objetivos supracitados, este trabalho está dividido em capítulos, que vão desde a teoria até a execução do experimento, resultados e conclusão. Para cada capítulo, o conteúdo abordado será feito da seguinte forma:

No capítulo seguinte, o capítulo 2, será feita a exposição das generalidades das técnicas fototérmicas como um todo e, em seguida, as especificidades da metodologia PPE incluindo fundamentos teóricos e práticos. Os modelos matemáticos descritos por Mandelis são aqui mostrados e as considerações a respeito das condições impostas às células PPE utilizadas são feitas para nosso caso de interesse prático, como absorção superficial da radiação luminosa, condução unidimensional do calor, amostra e sensor termicamente grossos e opticamente opacos.

Seguindo para o capítulo 3, trataremos dos aspectos experimentais que foram utilizados para garantir todas as condições impostas descritas no capítulo 2. Apresentam-se as disposições experimentais das células SPPE (incluindo o sistema de variação de temperatura), IPPE e transmissão óptica. Os detalhes das câmaras fotopiroelétricas, com cortes transversais, vistas em perspectivas e materiais utilizados para suas confecções também são descritas.

No capítulo 4 são abordados, resumidamente, os assuntos referentes às amostras de interesse de estudo. As amostras alvo foram os óleos vegetais, o sebo bovino e biodiesel. No caso dos óleos estes tem uma vasta aplicação, desde ser uma fonte para produção do biodiesel como nos ramos da indústria alimentícia e de cosméticos. Já o biodiesel possui sua importância sendo um forte tema da atualidade quando se fala de energia renovável. São apresentadas as etapas de produção, conceitos, desenvolvimento e suas vantagens e características.

No capítulo 5 apresentamos os resultados. Aqui são descritas as medidas realizadas de calibração da célula com amostras padrão, cujos parâmetros térmicos já são bastante difundidos na literatura. Estas amostras foram etileno glicol e água destilada. Após as medidas de calibração apresentamos as medidas feitas com as amostras de óleos precursores e biodiesel. Neste caso, as amostras alvo foram produzidas de diferentes origens de oleaginosas, cada uma com suas propriedades e características. As aplicações para temperatura ambiente foram para análise da difusividade e efusividade térmicas. Já para medidas com variação de temperatura, a metodologia PPE foi aplicada na configuração *standard*, onde foram analisadas a amplitude do sinal SPPE e a evolução da difusividade térmica com a temperatura para amostras de óleo e biodiesel. Experimentos de transmitância óptica foram realizados com dependência da temperatura e foram importantes para a diversidade

e a confirmação de informações. Isso permite uma mais discussão mais detalhada da dinâmica dos arranjos moleculares das amostras sob variação de temperatura.

Finalizando, no capítulo 6 as conclusões a respeito de todo trabalho e dos resultados obtidos são apresentadas. São descritas aqui as considerações finais. A partir de algumas conclusões abre-se um leque de opções para perspectivas futuras de trabalho, tanto de exploração da metodologia como para a sistemática de amostras, permitindo outros modos de medida ou novos parâmetros a serem analisados.

2. Metodologia Fotopiroelétrica

A técnica utilizada neste trabalho para determinação de alguns parâmetros térmicos faz uso da metodologia fotopiroelétrica. Esta faz parte de um conjunto de fenômenos e técnicas de detecção fundamentadas na conversão da energia eletromagnética em calor. O princípio destas técnicas consiste na detecção e análise do calor produzido na amostra devido à absorção de uma radiação, em geral luz laser. Além disso, uma grande variedade de materiais, tanto sólidos líquidos ou gasosos, pode ser analisada por estas técnicas.

Devido a isto apresentaremos nesta seção uma breve introdução sobre as técnicas fototérmicas, com algumas de suas características e particularidades. Posteriormente, será apresentada em detalhes a técnica fotopiroelétrica e as configurações utilizadas.

2.1. Generalidades das Técnicas Fototérmicas

Na incidência de radiação sobre uma amostra, vários fenômenos podem ocorrer como transmissão, reflexão e absorção. Da parte que é absorvida uma fração interage de imediato com as moléculas da superfície do material e o restante, à medida que penetra na amostra, vai interagindo com camadas moleculares cada vez mais profundas provocando uma diminuição na intensidade luminosa. Essa atenuação do feixe luminoso obedece a uma lei exponencial conhecida como Lei de Beer [13]. Um parâmetro óptico importante de ser medido, denominado comprimento de absorção óptica, está diretamente relacionado com a Lei de Beer e mede a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade se reduza a $1/e$ da inicial.

Quando ocorre absorção de radiação em um material dentre os fenômenos que podem se suceder podemos relacionar decaimentos radiativos como fluorescência, luminescência e reações fotoquímicas. É comum que estados eletrônicos excitados em átomos ou moléculas percam sua energia através de transições não radiativas que resultam, em geral, no aquecimento imediato do

material (relaxação térmica). Estes processos constituem a origem do efeito fototérmico e suas técnicas. Os efeitos em geral que podem ocorrer na amostra quando incidida alguma radiação são citados na figura 2.1:

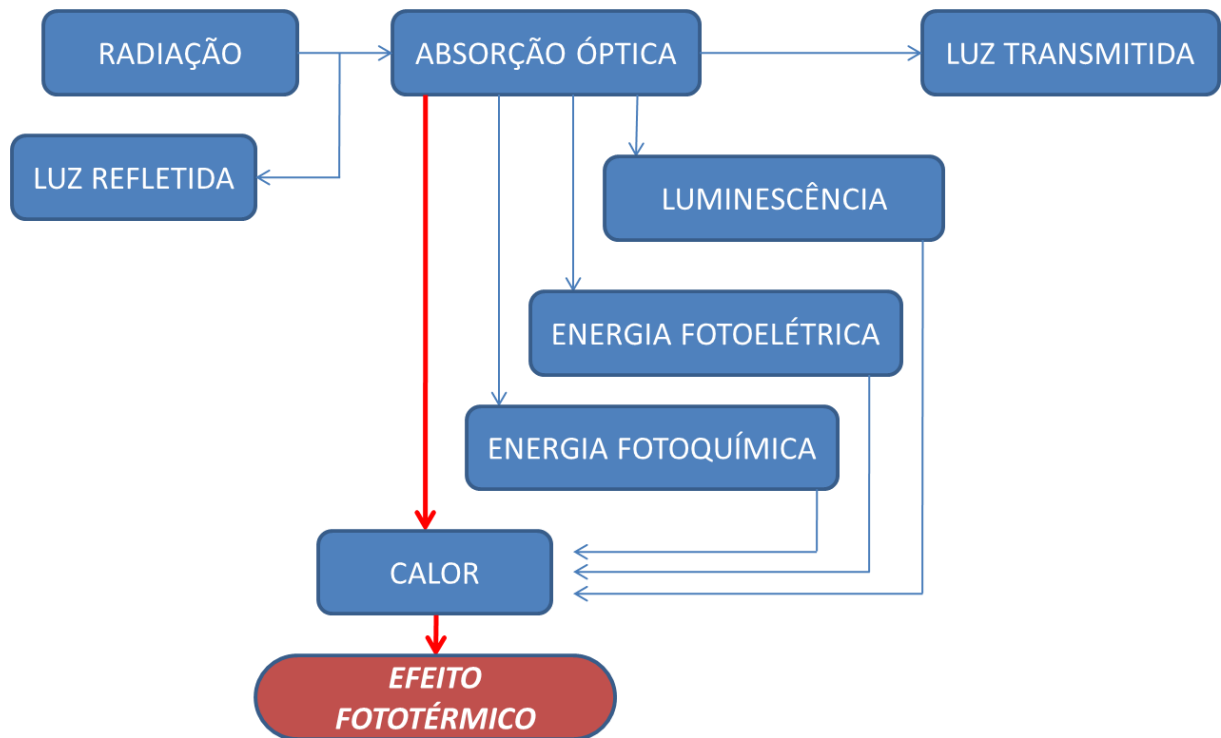


Figura 2.1: Efeitos gerados na amostra por incidência de radiação.

Para fins de detecção do efeito fototérmico e utilização deste fenômeno para caracterização térmica de materiais, somente o calor gerado diretamente da absorção da amostra é considerado, o qual está destacado no diagrama pelas setas vermelhas. O calor gerado em função dos decaimentos radiativos pode ser desconsiderado uma vez que sua contribuição é pequena e ocorrem em tempos mais longos comparados com os de detecção.

Ao final do aquecimento fototérmico a variação de temperatura pode ser detectada por transdutores específicos, gerando um sinal fototérmico que permite a obtenção de informações de propriedades da amostra tais como: coeficiente de absorção óptica (β), eficiência térmica de conversão de luz em calor (η) e propriedades termofísicas da matéria como difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e a capacidade térmica específica (ρc).

O aquecimento fototérmico modulado pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra ou em sua vizinhança [14]. Cada efeito consiste na base de detecção de uma determinada técnica fototérmica e a melhor adequação e aplicação de cada uma está relacionada ao tipo de estudo e material de interesse. Alguns desses efeitos fototérmicos são mostrados na figura 2.2:

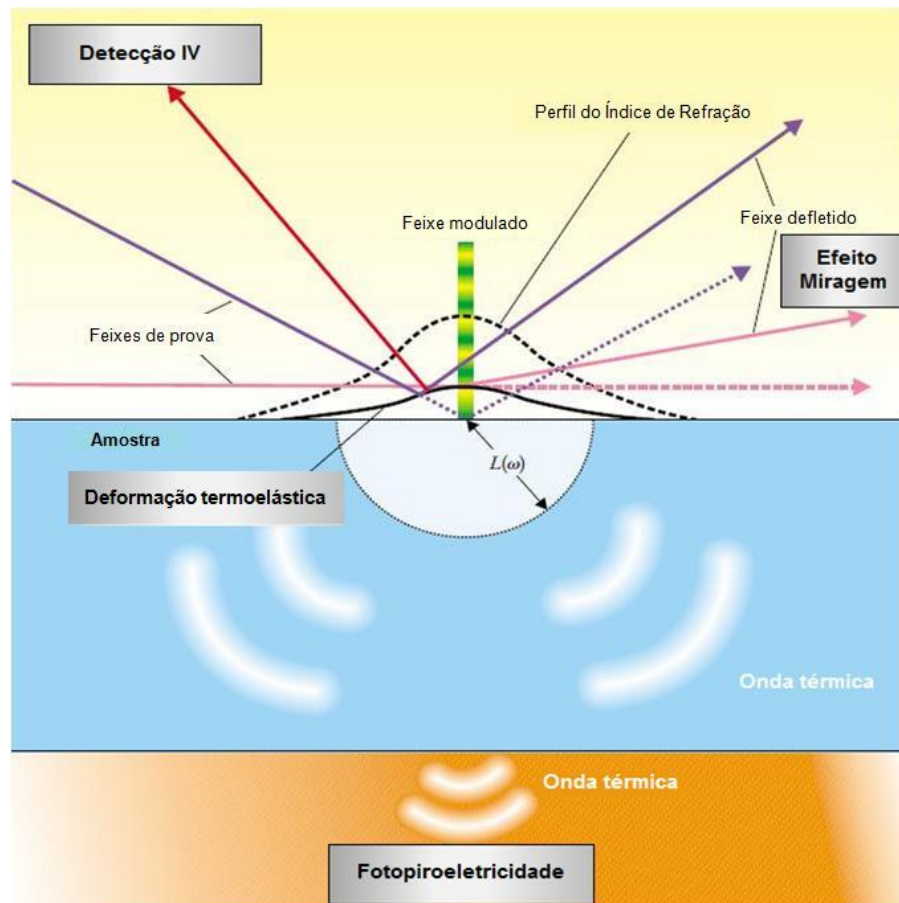


Figura 2.2: Efeitos fototérmicos resultantes do aquecimento periódico. [15, adaptado]

De modo geral, independente do material a ser analisado e o método de detecção, há alguns componentes desta metodologia que são básicos para compor o esquema experimental. Os principais componentes e suas função são:

- Fonte de excitação: podem ser coerentes, como lasers de CO_2 , hélio-neônio, rubi, argônio; ou fontes incoerentes, tais como lâmpadas e filamentos;

- Modulador: a modulação pode ser mecânica utilizando um disco circular com orifícios ou fendas (*chopper*); pode ser eletrônica direta, por meio de circuito que altera diretamente a corrente do laser, não necessitando assim de um componente para este fim; ou a modulação pode ser eletro-óptica, onde o feixe do laser passa por um cristal não linear que funciona como um polarizador onde é aplicado um campo elétrico modulado alimentado por uma fonte de radiofrequência (modulador acústico-óptico);
- Detector: são os sensores específicos para a detecção de cada efeito fototérmico, como microfones ou materiais piroelétricos;
- Processador de sinal: sistemas que permitam extrair dados de boa qualidade mesmo que o sinal gerado seja ruidoso. Em geral é utilizado um amplificador seletivo (*lock-in*) que permite obter um sinal vetorial de saída que contém a amplitude e fase do sinal fototérmico utilizando um sinal de referência, que é a frequência de modulação da radiação.

Devido à diversidade de configurações e modos de detecção as técnicas podem ser separadas em dois conjuntos distintos: técnicas em que o sistema de detecção está em contato direto com a amostra, como é o caso da fotopiroelétrica; e técnicas em que o sistema de detecção não está em contato direto com a amostra, como é o caso das técnicas por deflexão de feixe (efeito miragem), fotoacústica, efeito de lente térmica ou radiometria fototérmica de infravermelho. Mais detalhes sobre as técnicas fototérmicas em geral podem ser vistas em [14, 16-17].

Devido à variedade de aplicações e de amostras de estudo grupos de pesquisa nacionais e internacionais tem escolhido tais técnicas, sendo aplicável em diversas áreas do conhecimento devido sua versatilidade. Isso se deve ao fato de seus arranjos experimentais serem simples, de modo geral, favorecendo-as quando comparadas à espectroscopia convencional [16, 18-19]. As principais características e vantagens das técnicas fototérmicas são:

- Possibilidade de aplicação em diversos tipos de materiais (sólidos, líquidos, pastosos, opacos ou transparentes, géis, filmes finos, cristais líquidos, pós, inclusive materiais biológicos vivos, etc.);
- Permite determinar propriedades ópticas e térmicas da matéria;
- As fontes de radiação utilizadas, em geral, são da ordem de mW . Com isso as oscilações de temperatura devidas à absorção do feixe são da ordem de mK garantindo as propriedades estruturais dos materiais tornando-as técnicas não destrutivas;
- As técnicas medem apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor; toda radiação refletida, espalhada ou transmitida não interfere na medida;
- Em alguns casos, o detector da radiação é a própria amostra, o que significa que a técnica pode ser utilizada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético;
- Possibilita a análise do perfil de profundidade de uma amostra, de quase superficial a uma escala variável de profundidade de penetração. Isso ocorre porque o efeito fototérmico é sensível apenas ao calor que é gerado dentro de certa espessura da amostra, a qual, em princípio, pode ser controlada variando-se a frequência de modulação da radiação incidente.

No tópico a seguir, onde discutiremos com maior ênfase a metodologia fotopiroelétrica, faremos uma breve revisão a respeito dos mecanismos e equações básicas de transferência de calor e discutiremos princípios físicos embutidos na formulação das ondas térmicas, tendo como intuito final obter uma expressão para a distribuição de temperatura em um meio que é submetido a um aquecimento que varia periodicamente com o tempo.

2.2. Efeito Fotopiroelétrico

A metodologia fotopiroelétrica (PPE) é uma das técnicas fototérmicas. A técnica PPE recebe esse nome porque o sensor de ondas térmicas utilizado possui a característica piroelétrica. Para materiais líquidos e pastosos esta técnica é bastante apropriada possibilitando a análise de diversas propriedades físicas, incluindo térmicas e ópticas.

Nesta metodologia a radiação modulada incidente sobre o meio terá completa ou parcial absorção pelo mesmo, sendo que, em ambas as situações, o calor é produzido gerando ondas térmicas que irão se propagar pelo meio. Essas ondas são detectadas diretamente por um sensor de calor (sensor piroelétrico) colocado em íntimo contato com a amostra, que as converte em tensão através do efeito piroelétrico.

Materiais piroelétricos fazem parte de uma classe de materiais denominados ferroelétricos. Os ferroelétricos são materiais dielétricos cristalinos não lineares que apresentam uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo sendo aplicado. Eles possuem um momento de dipolo elétrico permanente. Para que um material seja ferroelétrico ele não deve apresentar centro de simetria. Dentre as 32 classes cristalográficas que compõe os sete sistemas cristalográficos existentes, 21 não possuem centros de simetria e podem ser ferroelétricas¹, sendo 20 delas piezoelétricas. Esse último grupo engloba um subgrupo de 10 classes cristalográficas que possuem momento de dipolo elétrico [20]. Esses cristais podem gerar, além de cargas piezoelétricas devido à tensões mecânicas, cargas elétricas devido ao aquecimento não uniforme, o que é atribuído à mudança na magnitude dos dipolos elétricos com a variação de temperatura, caracterizando o chamado efeito piroelétrico.

Os detectores piroelétricos são bastante utilizados como sensores de temperatura devido à sua extrema sensibilidade. Além disso, com o aperfeiçoamento das técnicas fototérmicas nos últimos anos, algumas configurações foram

¹ Materiais ferroelétricos são materiais dielétricos que podem apresentar polarização mesmo na ausência de um campo elétrico. [21]

desenvolvidas com intuito de detectar ondas térmicas. A tabela 2.1 apresenta as propriedades térmicas e elétricas dos piroelétricos mais comuns.

Tabela 2.1: Propriedades dos principais materiais piroelétricos. [22]

Material	PVDF	LiTaO ₃	BaTiO ₃	PZT	PbTiO ₃	VF ₂ VF ₃	TGS
p	30	200	400	420	230	50	350
$\varepsilon/\varepsilon_0$	10,7	45	1000	1600	200	8,0	30
α	0,06	1,31	1,00	0,44	0,67	0,06	0,16
L	138	646	564	374	461	138	225
P_V	0,47	0,50	0,05	0,03	0,10	0,71	1,32
M	0,20	0,16	0,02	0,01	0,03	0,31	0,53

onde:

p é o coeficiente de carga piroelétrica [$\mu C m^{-2} K^{-1}$];

$\varepsilon/\varepsilon_0$ é a constante dielétrica, e $\varepsilon_0 = 8,85 pF/m$;

α é a difusividade térmica ($\times 10^{-6}$) [m^2/s];

L é o comprimento de difusão térmica ($a 1 Hz$) [μm];

P_V é o coeficiente de voltagem piroelétrica (P/ε_0) [$V/\mu m.K$];

M é a figura de mérito piroelétrica [$V.mm^2/J$];

A figura de mérito piroelétrica é determinada pela razão entre o coeficiente piroelétrico p e a permissividade dielétrica ε do material.

Para melhor detecção e qualidade do sinal algumas considerações importantes devem ser feitas. Independente do modo, calorimétrico ou termométrico, a capacidade térmica do detector deve ser pequena, ou seja, o material piroelétrico deve ter o produto de densidade e calor específico baixo. Com relação às propriedades elétricas é importante que o sensor tenha um coeficiente piroelétrico

alto de modo a gerar a maior quantidade de carga possível para um mínimo acréscimo de temperatura. Uma vez que a figura de mérito do sensor é a combinação das propriedades térmicas e elétricas, um bom sensor piroelétrico possui também alta figura de mérito.

Estas configurações utilizam um sensor piroelétrico que fica em contato direto com a amostra e, em geral, é um PVDF (fluoreto de polivinilideno), PZT (titanato zirconato de chumbo) ou um LiTaO_3 (tantalato de lítio). Na configuração SPPE (*standard*) [23], a luz modulada atinge primeiro a amostra. Já na configuração IPPE (inversa) [24], a luz primeiro atinge o detector piroelétrico. Na figura 2.3 a representação das configurações usadas para as duas formas:

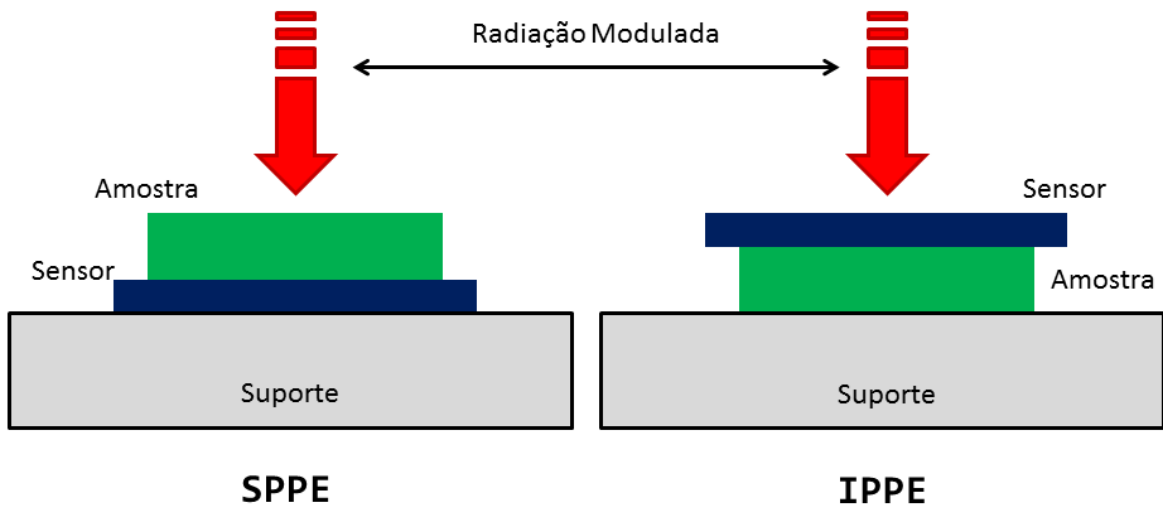


Figura 2.3: Configurações fotopiroelétricas: *standard* e inversa, respectivamente.

Quando se deseja estudar as propriedades térmicas de um material um importante parâmetro é a condutividade térmica, sendo este bastante difundido na literatura e de interesse tanto industrial como acadêmico. Ela não é obtida diretamente por nenhuma das duas configurações anteriores. Em geral, a partir da célula SPPE é possível determinar a difusividade térmica (α) do meio. Por definição [14] a difusividade é a razão entre a condutividade térmica (k) e a capacidade térmica por unidade de volume (C). Desse modo:

$$\alpha_s = \frac{k_s}{C_s} = \frac{k_s}{\rho_s c_s} \quad (2.1)$$

onde c_s e ρ_s são respectivamente o calor específico e densidade do material s .

Conceitualmente a difusividade térmica está relacionada com a “velocidade” com que o calor se difunde por esse meio.

Já a célula IPPE determina a efusividade térmica (e). Por definição ela é a razão entre a temperatura e a densidade de fluxo de calor. Ela é mais facilmente compreendida quando relacionada à impedância térmica, à resistência de um meio trocar calor com outro, ou seja, o fluxo de calor que penetra pela superfície da amostra. Por meio desta analogia:

$$z \equiv \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{i\omega\rho ck}} = \frac{1}{\sqrt{\rho ck}} \frac{\exp(-i\pi/4)}{\sqrt{\omega}} \quad (2.2)$$

onde σ é o coeficiente de difusão térmica (definido na equação 2.34). A efusividade nesta equação é a quantidade $\sqrt{\rho ck}$.

De modo geral, um material com baixa impedância térmica, ou seja, alta efusividade térmica possui também alta difusividade térmica. Uma exceção a esta regra é o ar, que possui alta difusividade, mas baixa efusividade.

A condutividade térmica se relaciona com essas duas propriedades a partir da seguinte relação:

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad (2.3)$$

Além disso, uma vez conhecida a densidade do material (ρ) obtém-se também o calor específico da amostra, dado por:

$$c = \frac{e}{\rho\sqrt{\alpha}} \quad (2.4)$$

Pensando numa forma de otimização da medida e na configuração experimental, no ano de 2000, durante o 11º ICPPP (*International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*) no Japão, foi proposta a configuração de duplo sensor fotopiroelétrico (DSPPE). Com esta configuração é possível a

análise simultânea da difusividade e efusividade térmica [22]. Isso é possível uma vez que ela retrata uma combinação das configurações SPPE e IPPE. A figura 2.4 apresenta sua esquematização:

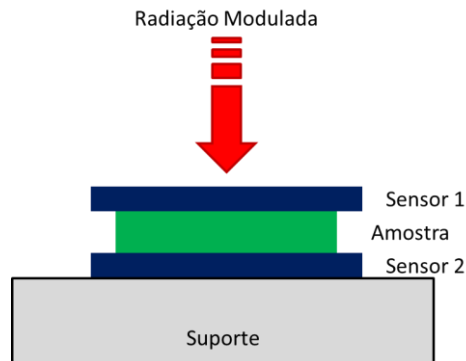


Figura 2.4: Configuração da célula DSPPE.

Para todas as configurações descritas o aparato experimental é simples quando comparado com métodos convencionais e até mesmo outras técnicas fototérmicas, como no caso da técnica de lente térmica. A seguir apresenta-se a figura 2.5, que representa todo aparato experimental utilizado no LCFIS para as medidas para obtenção da difusividade térmica com variação de temperatura (para medidas a temperatura ambiente, tanto na SPPE como na IPPE, o controlador de temperatura é desligado e todos os outros componentes são operados normalmente):

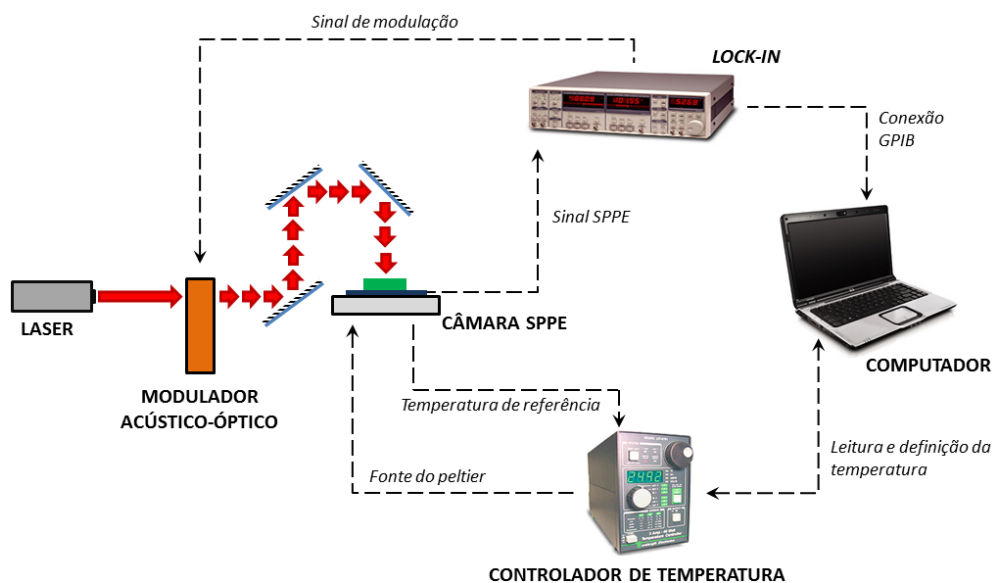


Figura 2.5: Esquema da montagem PPE para medidas térmicas.

Embora esta técnica seja mais adequada para os sistemas líquidos e pastosos, ela também pode ser aplicada para amostras sólidas, desde que seja tomado bastante cuidado com o acoplamento térmico entre amostra e sensor [23,25]. Além disso, não apenas a determinação das propriedades térmicas foi realizada, mas a investigação de sistemas que passam por transições de fase, como os cristais líquidos, materiais magnéticos e orgânicos, também tem sido descrito com sucesso [26-28].

2.3. Geração do Sinal Fotopiroelétrico – Modelos Matemáticos

2.3.1. Equação de Difusão do Calor

Consideramos então um sensor com coeficiente piroelétrico $p(\vec{r}, t)$, onde \vec{r} e t são as dependências espacial e temporal, respectivamente [29]. Ele possui espessura L_p , entre as faces que são metalizadas e paralelas uma em relação a outra, de área A cada uma.

Uma variação de temperatura $\Theta(\vec{r}, t) = T(\vec{r}, t) - T_0(\vec{r}, t)$ causa uma variação da polarização elétrica ΔP . Esta induz uma variação na carga de polarização nas superfícies metalizadas do sensor:

$$q(t) = \Delta PA \quad (2.5)$$

Assim, para todo volume do sensor, tem-se que:

$$q(t) = \frac{pA}{L_p} \int \Theta(\vec{r}, t) dr \quad (2.6)$$

Uma variação de temperatura $\Theta(\vec{r}, t)$ também está associada a uma variação da energia ΔQ dentro do sensor, dada por:

$$\Delta Q(\vec{r}, t) = \rho c \int \Theta(\vec{r}, t) dr \quad (2.7)$$

onde ρ e c são densidade e calor específico do material piroelétrico, respectivamente. Então:

$$q(t) = \frac{p}{\rho c L_p} \Delta Q(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

e, portanto, o sinal $q(t)$ também é proporcional à variação de energia no material piroelétrico.

Da equação (2.6) e considerando o sensor um capacitor de placas paralelas, onde $C_p = q(t)/V(t)$, obtém-se:

$$V(t) = \frac{pA}{C_p L_p} \int \Theta(\vec{r}, t) dr \quad (2.9)$$

Desta equação, podemos chamar a parte integral sobre L_p de $\Theta(\vec{r}, t)$, que representa o valor médio da variação de temperatura no interior do sensor. A quantidade $\Theta(\vec{r}, t)$ então pode ser calculado a partir da equação de difusão do calor.

A equação de difusão do calor é o ponto de partida para elaboração dos modelos teóricos para interpretação dos fenômenos físicos que surgem devido ao efeito fototérmico.

O resultado é uma equação diferencial cuja solução, para um dado conjunto de condições de contorno, fornece a distribuição de temperatura no meio, princípio fundamental na análise dos efeitos fototérmicos. Em muitos experimentos as variações de temperatura induzidas são pequenas, sendo necessário considerar apenas o efeito de condução térmica e desprezar o efeito da transferência radiativa.

Para isso iniciamos aplicando a lei da conservação da energia em um elemento de volume infinitesimalmente pequeno (diferencial) $dV = dx dy dz$ do corpo, conforme mostra a figura 2.6, identificando o processo de transferência e aplicando a equação da taxa apropriada.

Em um ponto do corpo dV , a taxa resultante de condução de calor para dentro de dV mais o calor nele gerado deve ser igual à taxa de variação de energia acumulada naquele ponto [14].

$$Q_{in} - Q_{out} + Q_g = Q_{ac} \quad (2.10)$$

onde Q_{in} e Q_{out} são:

$$Q_{in} = q_x + q_y + q_z \quad (2.11)$$

$$Q_{out} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} \quad (2.12)$$

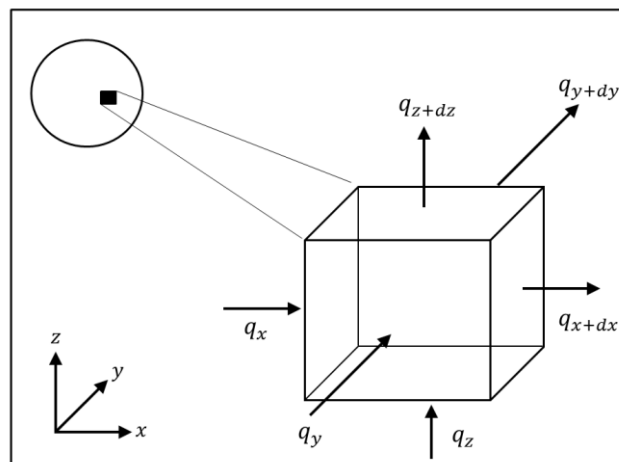


Figura 2.6: Esquema das quantidades de energias que entram e saem de um material com volume dV . [14]

As taxas de transferência de calor por condução nas superfícies opostas podem ser expressas por expansão de Taylor:

$$\begin{aligned}
 q_{x+dx} &= q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \\
 q_{y+dy} &= q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy \\
 q_{z+dz} &= q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

A taxa de geração de energia no volume é dada por:

$$Q_g = \dot{g} dx dy dz \tag{2.14}$$

onde \dot{g} é a taxa na qual a energia é gerada por unidade de volume [W/m^3].

Na ausência de mudanças de fase (calor latente), o termo referente ao acúmulo de energia, considerando ρ e c_p constantes, é:

$$Q_{ac} = \rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz \tag{2.15}$$

Substituindo as equações (2.14) e (2.15) na equação (2.10):

$$\begin{aligned}
 q_x + q_y + q_z + \dot{g} dx dy dz - (q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}) \\
 = \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

Substituindo o sistema de equações (2.13) na equação (2.16):

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial q_x}{\partial x} dx - \frac{\partial q_y}{\partial y} dy - \frac{\partial q_z}{\partial z} dz + \dot{g} dx dy dz \\
 = \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

Pela Lei de Fourier, obtêm-se as taxas de transferência de calor por condução:

$$\begin{aligned} q_x &= -k \, dy \, dz \, \frac{\partial T}{\partial x} \\ q_y &= -k \, dx \, dz \, \frac{\partial T}{\partial y} \\ q_z &= -k \, dx \, dy \, \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Substituindo o sistema de equações (2.18) na equação (2.17):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{g} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.19)$$

A partir da solução da equação (2.19), pode-se obter a distribuição de temperatura $T(x, y, z)$ como uma função do tempo. Da equação (2.19), se a difusividade térmica fosse constante:

$$\underbrace{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_1 + \underbrace{\frac{\dot{g}}{k}}_2 = \underbrace{\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}}_3 \quad (2.20)$$

onde $\alpha = k/\rho c$. O primeiro termo da equação se refere à variação de energia no volume. O segundo se refere às fontes ou sumidouros de calor. Já o terceiro termo representa a energia armazenada no volume.

A equação (2.20) é a equação x geral de difusão do calor. É a partir dela que efetuamos as considerações necessárias para chegarmos ao modelo específico.

A principal condição a ser feita é a de condição unidimensional do calor, ou seja, somente em uma direção (eixo x). Esta condição é satisfeita quando a propagação do calor é desprezível comparada ao diâmetro do feixe de incidência.

No caso de um regime estacionário, ou seja, quando não há variação da quantidade de energia armazenada no volume, a equação (2.20) se reduz à chamada equação de Laplace:

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (2.21)$$

Considerando os termos $f(x, t)$ em meios homogêneos e isotrópicos:

$$f(x, t) = \frac{\dot{q}}{k} = \frac{s(x, t)}{k} \quad (2.22)$$

onde $s(x, t) [W/m^3]$ é a taxa de calor depositado em x por unidade de volume.

Sendo $s(x, t)$:

$$s(x, t) = s(x) \cdot e^{i\omega t} \quad (2.23)$$

Considerando uma absorção de Beer no meio:

$$I(x, t) = I_0 e^{-\beta x} \quad (2.24)$$

onde β é o coeficiente de absorção óptica do meio.

Seja η a eficiência quântica térmica, ou seja, o rendimento de conversão de luz em calor, $s(x)$ corresponderá à taxa de energia luminosa absorvida que foi convertida em calor:

$$s(x) = \eta \left[\frac{I(x) - I(x + dx)}{dx} \right] = -\eta \frac{dI(x)}{dx} \quad (2.25)$$

Portanto:

$$s(x) = \eta \beta I_0 e^{-\beta x} e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

Substituindo a equação (2.26) na equação (2.22), temos:

$$f(x, t) = \frac{\eta \beta I_0}{k} e^{-\beta x} e^{i\omega t} \quad (2.27)$$

que expressa a distribuição de fontes de calor no meio.

Outra condição usada é a de absorção superficial. Considera-se que o a fonte de aquecimento periódico dá-se apenas na superfície da amostra, ou seja, $f(x, t) = 0$.

Sobre a superfície, aplica-se um aquecimento periódico do tipo:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (2.28)$$

que é a parte real de uma excitação $\frac{I_0}{2} (1 + e^{i\omega t})$ em $x = 0$ e $t = 0$. O calor gerado será dissipado por condução no meio:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (2.29)$$

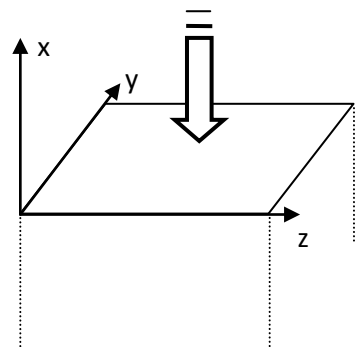
que oscila entre zero e Q_0 com período $2\pi/\omega$.

O aquecimento $\frac{Q_0}{2} + \frac{Q_0}{2} (1 + e^{i\omega t})$ é dividido em duas partes:

- i. $Q_0/2$, que contribui para um aumento na componente DC da temperatura;
- ii. $\frac{Q_0}{2} (1 + e^{i\omega t})$, que contribui para a componente AC da temperatura.

É esta contribuição AC da temperatura que gera o sinal que é detectável medido pelo amplificador seletivo *lock-in*. Desse modo, a temperatura vai oscilar entre $(T_0 + T_{DC})$ e $(T_0 + T_{DC} + T_{AC})$.

Continuando com a solução para a equação de difusão do calor vamos utilizar as seguintes condições: meios homogêneos, isotrópicos, condução do calor unidimensional e absorção superficial do calor. Neste último caso, faremos a seguinte adoção:

$$\begin{aligned} f(x, t) &= 0 \rightarrow x < 0 \\ f(x, t) &= \frac{\eta\beta}{k} P_0 \rightarrow x = 0 \\ f(x, t) &= 0 \rightarrow x > 0 \end{aligned}$$


onde P_0 é a densidade de potência [W/m^2] depositada em $x = 0$.

Já considerando todas as condições necessárias, a equação geral (2.20) é representada por:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.30)$$

O calor periódico depositado na superfície da amostra (em $x = 0$, plano yz , homoganeamente) é dissipado na mesma por condução. Da equação (2.29) temos:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + \cos wt) = \text{Re} \left[\frac{Q_0}{2} (1 + e^{iwt}) \right], x = 0, t = 0 \quad (2.31)$$

Separando a parte espacial da temporal para $T(x, t)$:

$$T(x, t) = \text{Re} [T(x) e^{iwt}] \quad (2.32)$$

obtém-se:

$$e^{i\omega t} \left[\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha} T(x) \right] = 0 \quad (2.33)$$

com $i\omega/\alpha = \sigma^2$, onde σ é o coeficiente complexo de difusão térmica, dado por:

$$\sigma = (1 + i) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1 + i}{\mu} \quad (2.34)$$

onde μ é o comprimento de difusão térmica.

Sendo $T(x)$ a requerida amplitude de oscilação de temperatura, a solução da sua parte espacial será do tipo:

$$T(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x} \quad (2.35)$$

sendo A e B constantes arbitrárias.

Determinando B : para $x \rightarrow \infty$, temos que $Ae^{-\sigma x}$ vai a zero e $e^{\sigma x}$ vai para infinito. Mas $T(x)$ deve ser finito para $x \rightarrow \infty$, tendendo a zero. Então, obrigatoriamente, $B = 0$ e, assim, $T(x) = Ae^{-\sigma x}$.

Determinando A : aplica-se uma condição de contorno, como segue:

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.36)$$

que para $x = 0$ e $t = 0$, e considerando somente a componente AC da temperatura, fornece:

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2}; \quad \frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{-\sigma x}) = kA\sigma e^{-\sigma x} \quad (2.37)$$

Em $x = 0$: $A = Q_0/2k\sigma$.

Portanto: $T(x) = Q_0 e^{-\sigma x} / 2k\sigma$. Retomando a dependência temporal, temos:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{(-\sigma x + i\omega t)} \quad (2.38)$$

Substituindo a equação (2.34) na equação (2.38), obtém-se:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k w}} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \exp\left[i\left(-\frac{x}{\mu} + \omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (2.39)$$

Assim, chegamos à expressão que caracteriza uma onda térmica que se origina na superfície de um material e que se propaga para seu interior. A amplitude de oscilação da temperatura cai exponencialmente e a fase decai linearmente com a distância x da fonte de calor (figura 2.3) [14].

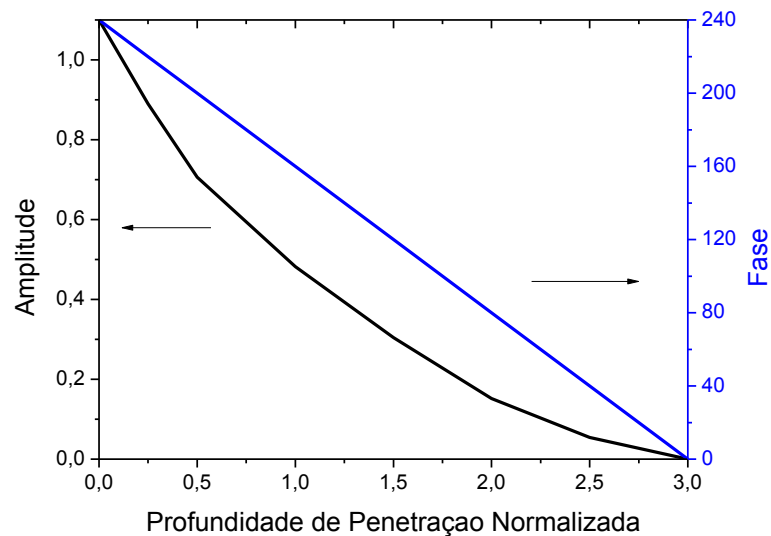


Figura 2.7: Relação entre sinal fototérmico (amplitude e fase) com a profundidade de penetração normalizada.

A oscilação temperatura no meio tem uma amplitude $\theta(x, t)$ e uma fase $\varphi(x, t)$. Essa oscilação é um número complexo dado por $T(x, t) = C(x, t) + iD(x, t)$. Então:

$$\theta(x, t) = \sqrt{C^2 + D^2} \text{ e } \varphi(x, t) = \arctan\left(\frac{D}{C}\right) \quad (2.40)$$

Fazendo relação com a equação (2.39):

$$\theta(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{k\rho c}} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \quad (2.41)$$

$$\varphi(x, t) = \omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.42)$$

A amplitude de oscilação da temperatura cai exponencialmente com a distância x da fonte de calor. Já a fase da oscilação cai linearmente com a distância x .

2.3.2. Modelo de Mandelis e Zver

O aquecimento periódico do sensor piroelétrico induz diferentes cargas nas superfícies metalizadas do sensor em função de sua polarização. As cargas que geram essa ddp são dadas por:

$$q = p\delta T \quad (2.43)$$

onde δT é a temperatura média no sensor.

Para uma variação senoidal do campo da temperatura a média das cargas induzidas devido ao efeito é:

$$\langle q \rangle = p\delta T = \left(\frac{p}{L_p}\right) \text{Re} \left[\left(\int_0^{L_p} T(x) dx \right) \exp(i\omega_0 t) \right] \quad (2.44)$$

Considerando o sensor com as superfícies metalizadas como um capacitor de placas paralelas a ddp será:

$$V = \frac{\langle q \rangle}{C} \quad (2.45)$$

Se esse elemento constituinte do sensor tem uma constante dielétrica K , a tensão fotopiroelétrica pode ser dada por:

$$V(w_0) = \left(\frac{pAL_p\theta_p w_0}{K\varepsilon_0} \right) \exp(iw_0 t) \quad (2.46)$$

onde $\theta_p(w_0)$ é expresso por:

$$\theta_p(w_0) \equiv \frac{1}{L_p} \int_0^{L_p} T(x, w_0) dx \quad (2.47)$$

O termo relevante da equação acima é o termo $T(x, w_0)$. Este termo será obtido solucionando as equações diferenciais de calor acopladas ao transporte térmico para os quatro meios considerados: ar, amostra, sensor e suporte, como dado na figura 2.8:

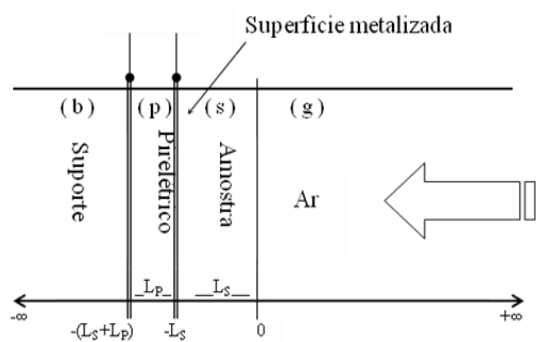


Figura 2.8: Meios considerados para a célula SPPE e condições de contorno. [14]

As formas unidimensionais para cada plano são:

- i) $x > 0$, acima da amostra: ar

$$\frac{d^2 T_g(x, w_0)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_g} T_g(x, w_0) = 0 \quad (2.48)$$

ii) $L_s > x > 0$, interior da amostra

$$\frac{d^2 T_s(x, w_0)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_s} T_s(x, w_0) = -\frac{1}{2k_s} I_0 \beta_s \eta_s \exp(\beta_s x) \quad (2.49)$$

iii) $(L_p + L_s > x > L_s)$, interior do sensor

$$\begin{aligned} \frac{d^2 T_p(x, w_0)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_p} T_p(x, w_0) \\ = -\frac{1}{2k_p} I_0 \beta_p \eta_p \exp(-\beta_s x) \exp[\beta_p (x + L_s)] \end{aligned} \quad (2.50)$$

iv) $x > (L_p + L_s)$, suporte

$$\frac{d^2 T_b(x, w_0)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_b} T_b(x, w_0) = 0 \quad (2.51)$$

As soluções para estas equações são encontradas aplicando-se as condições de continuidade para temperatura e fluxo de calor, que são:

Temperatura: $T_i(w_0, \text{fronteira}) = T_j(w_0, \text{fronteira})$

Fluxo: $k_i \frac{dT_i}{dx}(w_0, \text{fronteira}) = k_j \frac{dT_j}{dx}(w_0, \text{fronteira})$

Dadas as condições, as soluções são:







$$T_g(w, x) = C_1 \exp(-\sigma x) \quad (2.52)$$

$$T_s(w, x) = \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \exp(\beta_s x) + C_2 \exp(\sigma_s x) + C_3 \exp(-\sigma_s x) \quad (2.53)$$

$$T_p(w, x) = \frac{I_0 \beta_p \eta_p}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \exp(-\beta_s L_s) \exp[\beta_p(x + L_s)] + C_4 \exp(\sigma_p x) + C_5 \exp(-\sigma_p x) \quad (2.54)$$

$$T_b(w, x) = C_6 \exp(\sigma_b x) \quad (2.55)$$

As quatro soluções acopladas às duas condições de contorno vão originar seis equações e seis incógnitas (as constantes C_i).

	$T_i = T_j$	$\phi_i = \phi_j$
T_g	 (1)	 (2)
T_s	 (3)	 (4)
T_p	 (5)	 (6)
T_b		

Da 1ª equação: $x = 0, T_g = T_s$

$$T_g(0) = C_1$$

$$T_s(0) = C_2 + C_3 - \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)}$$

Portanto:

$$C_1 - C_2 - C_3 = -\frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \quad (2.56)$$

Da 2ª equação: $x = 0, \phi_g = \phi_s$

$$C_1 \sigma_g k_g + C_2 \sigma_s k_s - C_3 \sigma_s k_s = \frac{I_0 \beta_s^2 \eta_s}{2(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \quad (2.57)$$

Da 3ª equação: $T_s(-L_s) = T_p(-L_s)$

$$\begin{aligned} & C_2 \exp(-\sigma_s L_s) + C_3 \exp(-\sigma_s L_s) - C_4 \exp(-\sigma_p L_s) \\ & - C_5 \exp(-\sigma_p L_s) \\ & = \frac{I_0 \eta_s \beta_s \exp(-\beta_p L_s)}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \\ & - \frac{I_0 \eta_p \beta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)L_s]}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \exp(-\beta_s L_s) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Da 4ª equação: $\phi_s(-L_s) = \phi_p(-L_s)$

$$\begin{aligned} & C_2 \exp(-\sigma_s L_s) - C_3 \exp(-\sigma_s L_s) - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} C_4 \exp(-\sigma_p L_s) \\ & + \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} C_5 \sigma_p L_s \\ & = \frac{\beta_s}{\sigma_s} \left[\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] \exp(-\beta_s L_s) \\ & - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} \left(\frac{\beta_p}{\sigma_p} \right) \left[\frac{I_0 \eta_p \beta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)L_s]}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] \exp(-\beta_p L_s) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Da 5ª equação: $T_p[-(L_p + L_s)] = T_b[-(L_p + L_s)]$

$$\begin{aligned}
& C_4 \exp[-\sigma_p(L_p - L_s)] + C_5 \exp[\sigma_p(L_p - L_s)] \\
& \quad - C_6 \exp[-\sigma_b(L_p - L_s)] \\
& \quad = \frac{I_0 \eta_p \beta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)L_s] \exp[-\beta_p(L_p - L_s)]}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)}
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Da 6ª equação: $\phi_p[-(L_p + L_s)] = \phi_b[-(L_p + L_s)]$

$$\begin{aligned}
& C_4 \exp[-\sigma_p(L_p + L_s)] - C_5 \exp[-\sigma_p(L_p + L_s)] - \frac{k_b \sigma_b}{k_p \sigma_p} C_6 \exp[-\sigma_b(L_p + L_s)] \\
& \quad = \frac{\beta_p}{\sigma_p} \left\{ \frac{I_0 \eta_p \beta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)L_s] \exp[-\beta_p(L_p + L_s)]}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right\}
\end{aligned} \tag{2.61}$$

Pode-se resolver o sistema de seis equações com seis incógnitas por meio de matriz. Em especial as incógnitas C_4 e C_5 , que irão compor requerida $T_p(w, x)$

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & b_{sg} & -b_{sg} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X^{-1} & X & -Y^{-1} & -Y & 0 \\ 0 & X^{-1} & -X & -b_{ps}Y^{-1} & b_{ps}Y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & Z & W^{-1} \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & -Z & -b_{bp}W^{-1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E \\ b_{sg}r_s E \\ E \exp(-\beta_s L_s) - F \exp(-\beta_p L_s) \\ Er_s \exp(-\beta_s L_s) - F b_{ps} r_p \exp(-\beta_p L_s) \\ F \exp[-\beta_p(L_s + L_p)] \\ Fr_p \exp[-\beta_p(L_s + L_p)] \end{pmatrix} \tag{2.62}$$

onde:

$$\begin{aligned}
b_{ij} &= \frac{k_i \alpha_i}{k_j \alpha_j} & Z &\equiv \exp[\sigma_p(L_s + L_p)] \\
r_i &= \beta_i / \sigma_i & W &\equiv \exp[\sigma_b(L_s + L_p)] \\
X &\equiv \exp(\sigma_s L_s) & E &\equiv \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \\
Y &\equiv \exp(\sigma_p L_s) & F &\equiv \frac{I_0 \beta_p \eta_p \exp[-L_s(\beta_s - \beta_p)]}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)}
\end{aligned}$$

A partir desta matriz, encontram-se as constantes C_i do seguinte modo:

$$\begin{aligned}
 M &= C \cdot D \\
 C &= M^{-1} \cdot D \\
 M_{kl}^{-1} &= \frac{(\text{cofator}M)_{kl}}{\det(M)} \\
 C_i &= \frac{1}{\det(M)} \sum_1^6 (\text{cofator}M)_{ij}(D)_j
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Para as constantes C_4 e C_5 , que são constantes de interesse para a solução da equação final, ficamos com:

$$\begin{aligned}
 C_4 &= \frac{1}{\det(M)} [(cfM)_{14}(D)_1 + (cfM)_{24}(D)_2 + \dots + (cfM)_{64}(D)_6] \\
 C_5 &= \frac{1}{\det(M)} [(cfM)_{15}(D)_1 + (cfM)_{25}(D)_2 + \dots + (cfM)_{65}(D)_6]
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Voltando às equações (2.54) e (2.47), e incluindo a primeira nesta, temos:

$$\begin{aligned}
 \theta_p &= \frac{1}{L_p} \left\{ \frac{1}{\sigma_p} [(1 - e^{\sigma_p L_p}) e^{-\sigma_p L_s} C_4 + (e^{\sigma_p L_p} - 1) e^{\sigma_p L_p} C_5] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{I_0 \beta_p \eta_p e^{-L_s(\beta_s - \beta_p)}}{2k_p(\beta_p^2 - \sigma_p^2)\beta_p} (1 - e^{-\beta_p L_p}) e^{-\beta_p L_s} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

Neste ponto, utilizando o resultado da equação (2.64) ficamos com a seguinte equação para θ_p , já realizando algumas considerações algébricas: Erro! Fonte de referência não encontrada.

$$\begin{aligned}
\theta_p = & \left(\frac{I_0}{2\sigma_p L_p} \right) \left\{ \left[\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] \left([(e^{\sigma_p L_p} - 1)(b_{bp} - 1) - (1 - e^{-\sigma_p L_p})(b_{bp} - 1)] \right) \right. \\
& \times \{ 2(b_{sg} r_s + 1) - [(r_s + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\beta_s L_s} \} \\
& + \left(\frac{\beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s}}{k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right) \left\{ \left[(e^{\sigma_p L_p} - 1)(b_{bp} - 1) - (1 - e^{-\sigma_p L_p})(b_{bp} - 1) \right] (b_{ps} r_p + 1) \right. \\
& + [(e^{\sigma_p L_p} - 1)(b_{ps} + 1) + (1 - e^{-\sigma_p L_p})(b_{ps} - 1)] (b_{bp} - r_p) e^{-\beta_p L_p} \\
& - \frac{1}{r_p} [(b_{bp} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_p L_p}] \times (1 - e^{-\beta_p L_p}) \left. \right\} \times (b_{sg} + 1) e^{\sigma_s L_s} \\
& + \left[[(e^{\sigma_p L_p} - 1)(b_{bp} + 1) - (1 - e^{-\sigma_p L_p})(b_{bp} - 1)] (b_{ps} - 1) \right. \\
& + [(e^{\sigma_p L_p} - 1)(b_{ps} - 1) + (1 - e^{-\sigma_p L_p})(b_{ps} + 1)] (b_{bp} - r_p) e^{-\beta_p L_p} \\
& - \frac{1}{r_p} [(b_{bp} + 1)(b_{ps} - 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_p L_p}] (1 - e^{-\beta_p L_p}) \left. \right] \times (b_{sg} - 1) e^{-\sigma_s L_s} \\
& \div \{ (b_{sg} + 1) [(b_{bp} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_p L_p}] e^{\sigma_s L_s} \\
& + (b_{sg} - 1) [(b_{sg} + 1)(b_{ps} - 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} + 1)e^{-\sigma_s L_s}] \times e^{-\sigma_s L_s} \}
\end{aligned}$$

(2.66)

onde:

$\sigma_j = (1 + i)/a_j$ é o coeficiente complexo de difusão térmica;

$a_j = (w_0/2\alpha_j)^{1/2}$ é o coeficiente de difusão térmica do material;

$r_j = \rho_j/\sigma_j$ é o parâmetro de acoplamento opto-térmico;

$b_{jm} = (k_j\sigma_j/k_m\sigma_m)$ é o parâmetro de acoplamento térmico;

η_j é a eficiência de conversão de luz absorvida pelo material j em calor;

β é o coeficiente de absorção óptica da amostra;

$\mu_j = a_j^{-1}$ é o comprimento de difusão térmica do material.

Da equação (2.66), realizamos algumas aproximações matemáticas que representam as condições experimentais da configuração utilizada. Veremos em detalhes aqui apenas os casos especiais que foram utilizados neste trabalho, condições estas impostas à célula SPPE e IPPE. Há várias aproximações que nos conduzem a outras propriedades térmicas e ópticas [14, 16-18, 22], mas aqui seremos específicos.

Em nosso caso, para ambas as configurações fotopiroelétricas utilizadas, um dos fatores de aproximação usado é o sensor ser opticamente opaco e termicamente grosso. Isso quer dizer que a espessura do sensor L_p é maior que o comprimento de difusão térmica μ_p e muito maior que o comprimento de absorção óptica $L_{\beta p}$. Representativamente, temos:



Portanto:

$$L_p > \mu_p \text{ e } L_p \gg L_{\beta p}$$

Desse modo, algumas aproximações já podem ser feitas, tais como:

$$\exp(-\sigma_p L_p) \approx 0 \text{ e } \exp(-\beta_p L_p) \approx 0$$

$$|r_p| = \frac{\beta_p}{\sigma_p} \cong \frac{\mu_p}{L_{\beta p}} > 1 \Rightarrow r_p^{-1} \rightarrow 0$$

Da equação:

$$V(w) = \left[\frac{pI_0}{2K\varepsilon_0} \theta_p(w) \right] \exp(iwt) \quad (2.67)$$

ficamos com:

$$\begin{aligned} V(w) = & \left\{ \frac{pI_0}{2K\varepsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right) \{ 2(b_{sg} r_g + 1) \right. \right. \\ & - [(r_s + 1)(b_{sg} + 1) \exp(\sigma_s L_s) \\ & + (r_s - 1)(b_{sg} - 1) \exp(-\sigma_s L_s)] \exp(-\beta_s L_s) \} \\ & + \left. \left. \left(\frac{\eta_p \exp(-\beta_s L_s)}{K_p \beta_p \sigma_p} \right) \{ (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p + 1) \exp(\sigma_s L_s) \} \right] \right. \\ & \div [(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) \\ & \left. + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \right] \left. \right\} \end{aligned} \quad (2.68)$$

A equação (2.68) já não apresenta mais parâmetros do suporte.

2.3.3. Configuração *Standard*

Para o caso da SPPE, onde temos o sensor opticamente opaco e termicamente grosso, como já foi descrito, agora consideraremos para a amostra um comportamento termicamente grosso e opticamente opaco, podendo ser representado como segue:



Desse modo as seguintes aproximações podem ser feitas:

$$-L_s > \mu_s \text{ e } \mu_s > L_{\beta_s}$$

$$r_s > 1 \Rightarrow \exp(-\sigma_s L_s) = 0$$

$$r_s > b_{gs}, \text{ pois a efusividade do ar é muito pequena}$$

Portanto, para a configuração *standard*, dada as condições experimentais supracitadas, temos as seguintes equações de obtenção da amplitude do sinal fotopiroelétrico e de sua fase, respectivamente:

$$V(w, L_s) = A \left[\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) w} \right] \exp - \left(\frac{w}{2\alpha_s} \right)^{1/2} L_s \quad (2.69)$$

$$\varphi(w, L_s) = - \left[\frac{\pi}{2} + \left(\frac{w}{2\alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \quad (2.70)$$

As equações (2.69) e (2.70) são as utilizadas para determinar a difusividade térmica das amostras na célula SPPE. Pode-se perceber que é possível calcular a difusividade tanto pela amplitude do sinal como por sua fase.

A partir disso, podemos obter a difusividade térmica das amostras a partir do coeficiente angular (S) da reta obtida pelos dados experimentais. As medidas

podem ser feitas de duas maneiras: variando-se a frequência de modulação (w) e fixando a espessura da amostra, ou fixando uma frequência e variando a espessura da amostra (L_s). Para o caso da variação de frequência o comportamento é linear, considerando o logaritmo da amplitude do sinal e raiz da frequência, e para a fase, fase em radianos e raiz da frequência. Já para variação de espessura para um comportamento linear considera-se o logaritmo da amplitude do sinal e da fase em radianos em função da espessura da amostra. As equações finais usadas são para variação de frequência e espessura, respectivamente:

$$S_{freq} = \left(\frac{\pi L^2}{\alpha_s}\right)^{1/2} \text{ e } S_{esp} = \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2} \quad (2.71)$$

2.3.4. Configuração Cavity Ressonante de Ondas Térmicas

A figura 2.9 mostra o esquema geométrico de uma cavidade ressonante de ondas térmicas. Neste esquema luz laser modulada incide sobre um disco de alumínio enegrecido que funciona como fonte geradora de ondas térmicas. A distância entre a fonte de ondas térmicas e o detector (sensor piroelétrico) pode ser variada precisamente através de um estágio micrométrico.

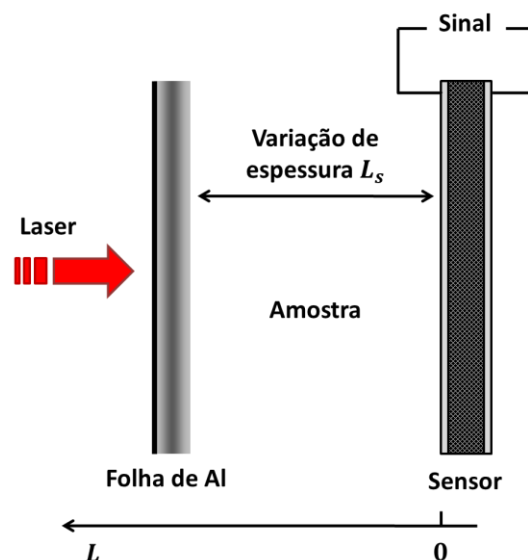


Figura 2.9: Cavidade Ressonante de Onda Térmica.

A *priori* este modelo foi utilizado para medir propriedades térmicas de amostras gasosas [30]. Desde então diversos autores têm utilizado a base deste modelo para medir propriedades térmicas de amostras líquidas e pastosas [31-33]. O sinal que é gerado no piroelétrico a partir de uma frequência de modulação fixa é dado por:

$$V(L, \alpha_s, w) = \text{const} (w) \frac{\exp(-\sigma_s L)}{1 - \gamma_s \gamma_p^{-2\sigma L}} \quad (2.72)$$

onde, L é a largura variável da cavidade.

Na expressão 2.72, $\gamma = R$ (coeficiente de reflexão de ondas térmicas) e pode ser escrito como:

$$\gamma_{ij} = \frac{(1 - b_{ij})}{(1 + b_{ij})} \quad (2.73)$$

onde b_{ij} é a razão entre as efusividades térmicas dos meios i e j .

A amplitude e fase do sinal complexo (equação 2.72) podem ser representadas respectivamente por:

$$|V(L, \alpha, w)| = C(w) \exp(-S_s L) \quad (2.74)$$

$$\varphi = \varphi_0 - S_s L \quad (2.75)$$

onde:

$$S_s = \left(\pi f / \alpha_s \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.76)$$

e φ_0 é um parâmetro que pode ser definido e depende somente de características do sensor e da eletrônica de detecção.

As expressões (2.74) e (2.75) mostram que é possível determinar a difusividade térmica tanto pela amplitude quanto pela fase do sinal fotopiroelétrico, em função da largura da cavidade fazendo um simples ajuste linear. A expressão (2.76) é análoga à expressão (2.71).

Vantagens da medida com varredura de espessura da amostra em relação à varredura de frequência:

- Não há interferência da rede elétrica ou da própria eletrônica de detecção do sinal SPPE;
- Para varredura de frequência é necessário conhecer o valor exato da espessura da amostra, o que pode ser complicado para amostras líquidas ou pastosas, para conhecermos o real valor da propriedade térmica do material, enquanto na varredura de espessura, o que importa é o intervalo de espessura utilizado;
- Como consideramos uma absorção superficial da radiação, dada por uma folha de alumínio pintada de preto, a interferência da onda térmica neste meio é a mesma para todas as espessuras da amostra durante o experimento, e já para o caso da varredura de frequência essa interferência é diferente para cada frequência.

Cada um destes fatores implicam em ruídos menores, interferências no sinal SPPE e, conseqüentemente, em valores mais precisos da propriedade térmica obtida pela SPPE por varredura de espessura da amostra.

2.3.5. Configuração Inversa

O modelo inverso é análogo ao modelo *standard*. Na configuração inversa a fonte de luz incide diretamente sobre a superfície do sensor piroelétrico, enquanto este está em contato térmico com a amostra. Este modelo foi primeiramente proposto por Dadarlat e colaboradores em 1990 [34] onde foi considerada uma célula constituída de quatro planos (ar, piroelétrico, amostra e suporte). Esta configuração é normalmente usada para investigar a efusividade térmica de amostras líquidas e pastosas.

O procedimento realizado neste caso é similar ao da configuração SPPE. Descreve-se o conjunto de equações diferenciais que representa o fenômeno, encontram-se as soluções para os meios envolvidos, e a partir de condições de contorno determina-se o campo térmico θ_p . A imposição de regimes de operação

permite simplificações na expressão do sinal. No modelo descrito por Dadarlat a imposição realizada é que o sensor seja opaco e termicamente fino e a amostra termicamente grossa, ou seja, a luz incide no sensor, normalmente um filme de PVDF (9-25µm), gera uma onda térmica que é transmitida e completamente atenuada na amostra. Recentemente uma nova condição dos limites ópticos e térmicos foi proposta para a célula inversa, neste caso, o sensor e a amostra são termicamente grossos [35-36] e a efusividade térmica é determinada pela fase do sinal fotopiroelétrico. Esta última condição é a que será descrita na forma como segue:

Considerando o sinal fotopiroelétrico na seguinte forma (equivalente a equação 2.66):

$$V(w, t) = V_0 \Gamma \exp(iwt) \quad (2.77)$$

onde $V_0 = \frac{A\alpha_p\tau_E}{k_p(1+w\tau_E i)}$ e $A = \frac{I_0 p}{2\varepsilon}$, τ_E é a constante de tempo da eletrônica de detecção.

O parâmetro V_0 é considerado a função de transferência e representa a resposta global do sistema com a frequência de modulação, considerando sensor e eletrônica de detecção. O fator Γ é adimensional e contém informações relevantes sobre as propriedades térmicas e espessuras dos diferentes meios envolvidos na propagação do calor.

Para nosso caso de interesse, onde temos sensor e amostra termicamente grossos e opticamente opacos, na IPPE é comum fazer a normalização do sinal piroelétrico medido para uma amostra pelo sinal medido com a célula vazia, ou seja, tendo o ar como amostra. Para este caso, se a frequência de modulação é alta o suficiente para que o sensor seja termicamente grosso, o fator Γ quando normalizado ($\Gamma_n(f)$) é dado por [36]:

$$\Gamma_n(f) = 1 - (1 + R_{sp}) \exp(-\sigma_p L_p) \quad (2.78)$$

e assim a fase do sinal normalizado pode ser escrita como:

$$\tan \varphi = \frac{(1 + R_{sp}) \sin(L_p/\mu_p) \exp(-L_p/\mu_p)}{1 - (1 + R_{sp}) \cos(L_p/\mu_p) \exp(-L_p/\mu_p)} \quad (2.79)$$

A fase do sinal depende então da frequência de modulação, de propriedades do sensor e do coeficiente de reflexão R_{sp} , que carrega informações acerca da efusividade térmica da amostra. A inversão da equação (2.79) leva a:

$$R_{sp} = \frac{\tan \varphi \exp(L_p/\mu_p)}{\sin(L_p/\mu_p) + \cos(L_p/\mu_p) \tan \varphi} - 1 \quad (2.80)$$

A fase normalizada (φ_N) é uma função oscilatória, que passa pelo 0 (zero) quando $L_p/\mu_p = n\pi$, com n inteiro positivo. Substituindo μ_p chegamos à expressão:

$$\alpha_p = \frac{f_0 L_p^2}{\pi} \quad (2.81)$$

onde denominamos f_0 a menor frequência para a qual a fase é zero. Este tipo de experimento também tem sido utilizado para determinar parâmetros térmicos de materiais piroelétricos [36-37].

Assim, realizando uma varredura em frequência, L_p/μ_p pode ser obtido com base na fase do sinal e usado então na equação (2.80) para se obter R_{sp} . Esta equação não é definida matematicamente para $\varphi = 0$, mas é possível escolher uma região de frequência em que R_{sp} é constante e obter seu valor médio. Conhecendo então a efusividade térmica do sensor, e_p , é possível determinar a efusividade térmica da amostra, e_s , com base em:

$$e_s = \frac{(1 + R_{sp})}{(1 - R_{sp})} e_p \quad (2.82)$$

Em geral a efusividade térmica do sensor é muito particular para cada sensor, pois não depende apenas das propriedades de volume, mas é também muito sensível às propriedades de superfície, como a metalização usada para medir o sinal elétrico. Neste sentido, é muito comum usar, ao invés de dados de e_p da literatura, uma amostra de referência para primeiramente obter o valor de efusividade do sensor, apenas invertendo a equação (2.82). Os erros experimentais estão em torno de 1-3 % [05, 33].

Vantagens da utilização de sensor e amostra termicamente grossos em relação ao sensor termicamente fino e amostra termicamente grossa:

A configuração IPPE utilizando sensor e amostra termicamente grossos possui algumas vantagens em relação à aproximação sensor termicamente fino e amostra termicamente grossa tais como:

- O sensor utilizado para esta aproximação consiste de um disco rígido, normalmente disco cerâmico (PZT, LiTaO₃), de espessura em torno de 300-500µm, ao invés de folhas poliméricas de PVDF (9-25µm), facilitando, inclusive, o desenvolvimento de células com sistemas de variação de temperatura;
- A informação do valor da efusividade térmica está expressa na fase do sinal ao invés da amplitude. Com isso consegue-se uma maior reprodutibilidade do valor da efusividade térmica uma vez que a amplitude é sensível a fatores como variação da potência do laser;
- Todos os componentes da célula de detecção são termicamente grossos facilitando escolher o intervalo de frequência de modulação da luz laser;
- Permite determinar, além da efusividade térmica da amostra em análise, a difusividade térmica do sensor piroelétrico.

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo trataremos das especificidades de cada célula da metodologia fotopiroelétrica de modo a atender todas as condições descritas no capítulo 2 a fim de chegarmos às equações finais que regem o modelo. Além disso, trataremos da montagem experimental de transmissão óptica, que foi de grande importância na obtenção de dados complementares aos parâmetros térmicos obtidos.

3.1. Difusividade Térmica – SPPE

Para chegarmos aos resultados a célula fotopiroelétrica foi confeccionada de modo a reproduzir todas as condições impostas pelas aproximações no modelo matemático e condições de contorno anteriormente citadas. As especificidades abaixo citadas são válidas tanto para medidas a temperatura ambiente como para variação de temperatura.

A célula SPPE é constituída dos seguintes componentes, cada qual com sua função específica:

- Base de alumínio com 110 mm de diâmetro e 40 mm de espessura que suporta toda a estrutura da célula e possui o contato via cabo BNC para aquisição do sinal no *lock in*;
- Um disco de cobre de 5 mm de diâmetro e 50 mm de espessura, que dará suporte ao sensor piroelétrico;
- Um sensor piroelétrico PZT, com área de aproximadamente 1 cm². O sensor é colocado sobre a face superior do disco de cobre. Entre o sensor e o disco é utilizada tinta condutora a base de prata para aumentar a eficiência do contato elétrico e também ajudar a fixar o sensor sobre o disco. Através deste disco de cobre é feito o contato elétrico da parte inferior do sensor. O contato elétrico da parte superior do sensor é feito através de uma solda no próprio sensor quando este é um sensor cerâmico, no caso do PVDF, o contato é feito com um fio de cobre, que é fixado com tinta prata condutora. Os contatos

elétricos de ambas as extremidades são ligados a um conector BNC, o qual se encontra na base de alumínio. O aterramento do sistema é feito na própria base. O sensor utilizado foi um PZT com $305 \mu\text{m}$ de espessura, frequência de corte (frequência a partir da qual ele é considerado termicamente grosso) de $1,5 \text{ Hz}$ e difusividade térmica dada como na tabela 2.1: $0,44 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

- A amostra fica em contato direto com o sensor piroelétrico.
- Um disco de vidro com uma folha de alumínio pintada com *spray* preto foi utilizada para garantir a absorção superficial. Deste modo toda radiação é absorvida na superfície da amostra e somente o calor proveniente do decaimento não radiativo se propaga pela mesma. O fato de usar o vidro levaria à inserção de outro elemento nas equações de difusão do calor. No entanto isso pode ser desconsiderado uma vez que sua efusividade é bem próxima à da água [38]. Este disco de vidro é colado a uma máscara de alumínio e está fixada a um micrômetro que controla a espessura da amostra.

As figuras 3.1 e 3.2 apresentam esquematicamente a distribuição dos componentes na célula utilizada.

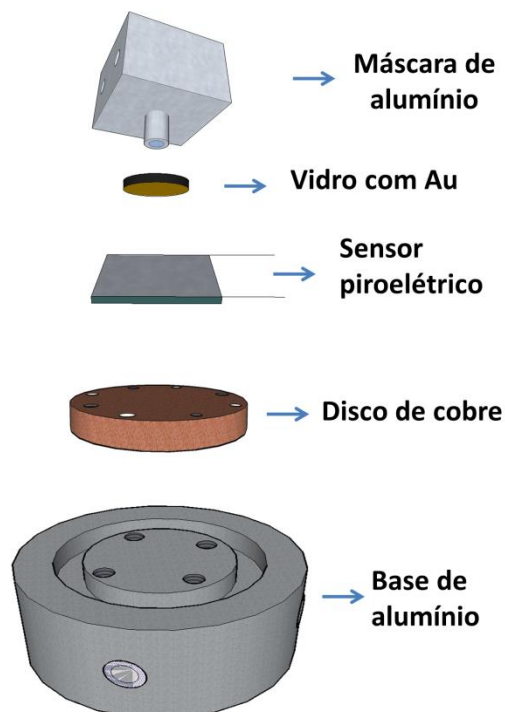


Figura 3.1: Vista expandida dos componentes da célula SPPE.

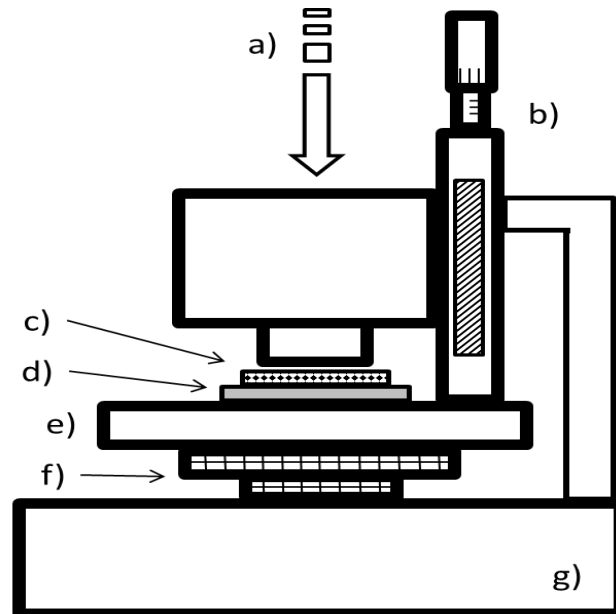


Figura 3.2: Corte transversal da célula SPPE. a) radiação modulada; b) micrômetro; c) amostra; d) sensor piroelétrico; e) disco de cobre; f) *peltier*; g) base de alumínio.

Um aparato não representado no esquema expandido é o acoplamento da máscara de alumínio a um micrômetro. Este permite a definição de uma espessura para a amostra quando a medida é realizada variando-se a frequência, ou ainda variar a espessura da amostra a cada $20 \mu\text{m}$, manualmente, quando o experimento é conduzido com frequência fixa. A esquematização da célula SPPE apresentada pode ser utilizada tanto para experimentos à temperatura ambiente como para experimentos com variação da mesma.

Além da célula SPPE um amplificador *lock in* foi utilizado para aquisição do sinal. O modelo utilizado foi um SR 830 (Stanford Research Systems), que também é responsável pelo sinal de referência para a modulação. Este equipamento possui uma interface GPIB de forma que a aquisição dos dados é feita com base em um software desenvolvido em Labview. Deste modo obtemos um experimento com menos ruído externo e outras contribuições na geração dos dados fotopiroelétricos. Entre as opções de modos de operação de obtenção dos dados do *lock in* (modo corrente e modo tensão) temos que o modo corrente é o que menos sofre interferências externas [39].

Ainda relativo ao aparato experimental, o laser utilizado para produzir as fontes de calor na amostra foi um laser da Coherent, modelo 300C. Como ele não é

modulado eletronicamente, um modulador acústico-óptico foi empregado. Com o seu uso há a consequência da diminuição da potência do feixe ao passar por ele. O comprimento de onda que menos sofria esta influência foi o de 488 nm. A potência que chegava à célula era da ordem de 90 mW.

Desse modo percebe-se que a montagem experimental desta metodologia é simples quando comparada a outros sistemas convencionais ou até mesmo outras metodologias fototérmicas. Todo aparato experimental pode ser representado pela figura 3.3:

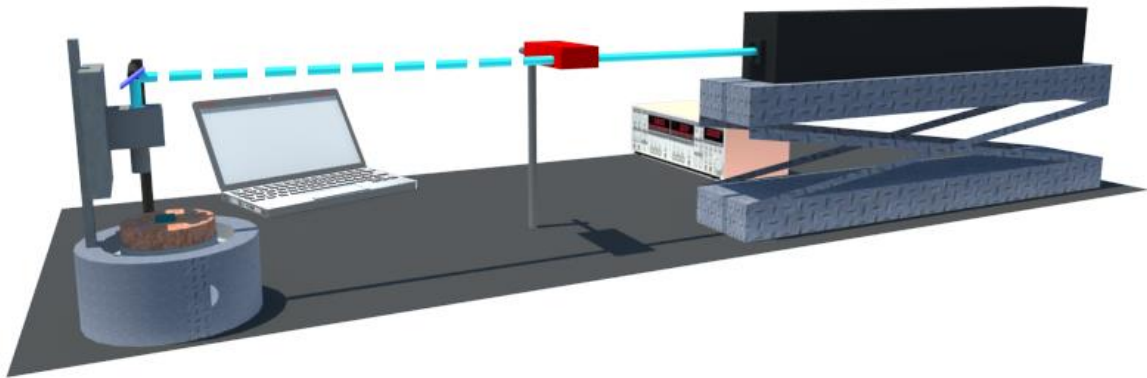


Figura 3.3: Esquema experimental para obtenção da difusividade térmica (SPPE).

3.2. Configuração SPPE para Variação de Temperatura

O procedimento experimental para análise térmica de amostras líquidas e pastosas foi realizado na configuração SPPE da metodologia fotopiroelétrica. A implementação de um elemento *peltier* controlado eletronicamente por um controlador de temperatura (Wavelength Electronics – modelo LFI3751) na célula SPPE permitiu um bom controle de temperatura do sistema e, principalmente, da amostra entre 2 °C e 38 °C. O elemento *peltier* foi implantado entre a placa de cobre e a base da célula. Desse modo o calor é conduzido por toda superfície do cobre garantindo estabilidade térmica do sistema. No entanto, em função da alta interferência do *peltier* no sinal SPPE, uma folha de mica, cujo material é bom condutor térmico e mau condutor elétrico, foi inserida logo acima da placa de cobre,

abaixo do sensor e, juntamente com o aterramento que já era feito, o sinal se apresentou estável.

Todo o aparato experimental para obtenção dos dados à temperatura ambiente permanece o mesmo, só havendo mudança no incremento destes instrumentos e os cabos de conexão de controle da temperatura e termopares para sua leitura. A nova configuração para a célula SPPE pode ser apresentada na figura 3.4:

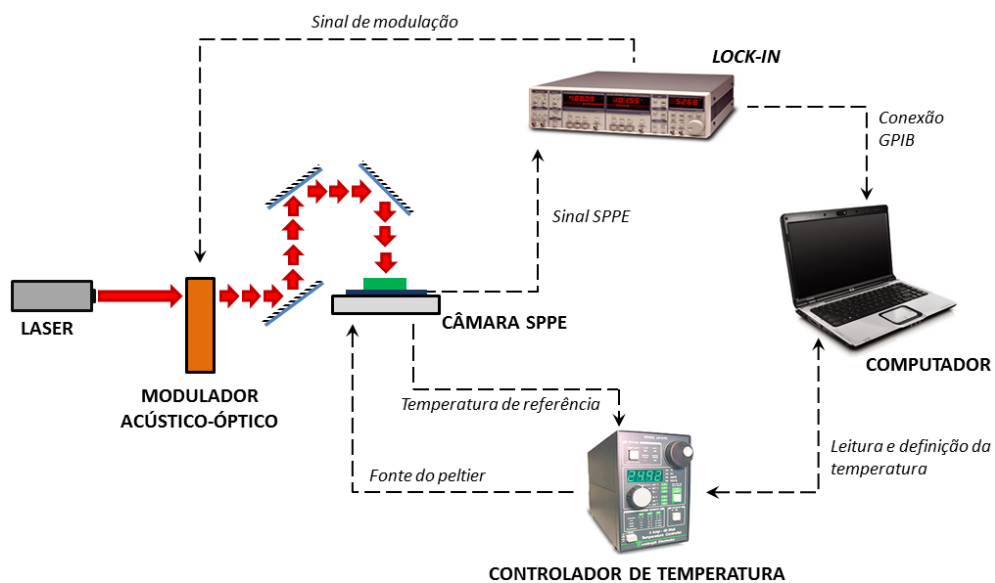


Figura 3.4: Esquema experimental para medidas com variação de temperatura.

A câmara PPE aqui apresentada é idêntica à apresentada na seção 3.1.1., figura 3.2, onde o elemento *peltier* já é representado em sua posição de uso.

As medidas foram realizadas de modo a observar mudanças de fase e/ou estruturais nas amostras de óleo e biodiesel, bastante comuns na região de temperatura entre 2 °C e 38 °C. Isso ocorre em função da composição de ácidos graxos diferentes para cada tipo de óleo, onde as transições variam de acordo com a concentração de cada um. Para observar melhor essas mudanças a configuração SPPE foi utilizada de duas formas.

Na primeira, a medida de difusividade térmica foi obtida em várias temperaturas específicas, seguindo esta ordem de resfriamento: a 38 °C, temperatura acima da ambiente onde todas as amostras analisadas se apresentam

na fase líquida; 22 °C, temperatura ambiente do laboratório; 11 °C, temperatura próxima à região de transição de algumas amostras e comum em várias regiões serranas do Brasil, e a 3 °C, região de temperatura onde a maioria das amostras já apresenta completa transição de fase. A difusividade foi obtida da mesma forma descrita no item 4.1.1. No entanto, para algumas amostras, como foi o caso do óleo de coco e o óleo de babaçu, as amostras em baixas temperaturas se apresentam bastante consistentes, no estado sólido. Em função disso, a variação de espessura da amostra para obtenção da difusividade não é mais possível, tornando necessário o experimento com varredura de frequência e espessura fixa das amostras. Para isso, conhecer a resposta do sensor em função da frequência de trabalho é essencial para normalização do sinal e obtenção de dados mais exatos.

Para varredura de frequência de modulação da radiação e espessura da amostra fixa, o experimento foi conduzido da seguinte forma: varreduras de frequência entre 9 e 36 Hz, variando em um passo de 5% e espessura fixa em 300 μm , garantindo as aproximações adotadas no modelo. Para esta faixa de temperatura, a resposta do sensor PZT de 305 μm em função da frequência é apresentada no gráfico da figura 3.5:

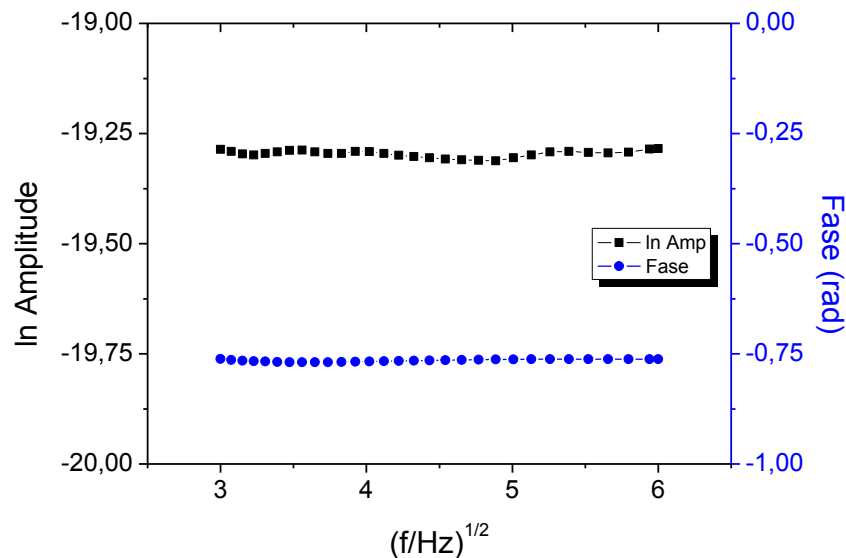


Figura 3.5: Normalização do sensor para variação de frequência.

Por meio dos dados obtidos da resposta do sensor com a frequência, fica claro que qualquer mudança tanto no sinal como na fase depende exclusivamente da amostra. Para o intervalo de temperatura adotado as variações do sinal SPPE e sua fase são desprezíveis.

Como forma de sabermos a exatidão dos parâmetros obtidos por meio deste método novamente foi realizada uma medida com uma amostra com parâmetro bem conhecido na literatura. A seguir apresenta-se um gráfico da medida de difusividade térmica do etileno glicol, figura 3.6, obtida a temperatura ambiente, por meio da varredura de frequência.

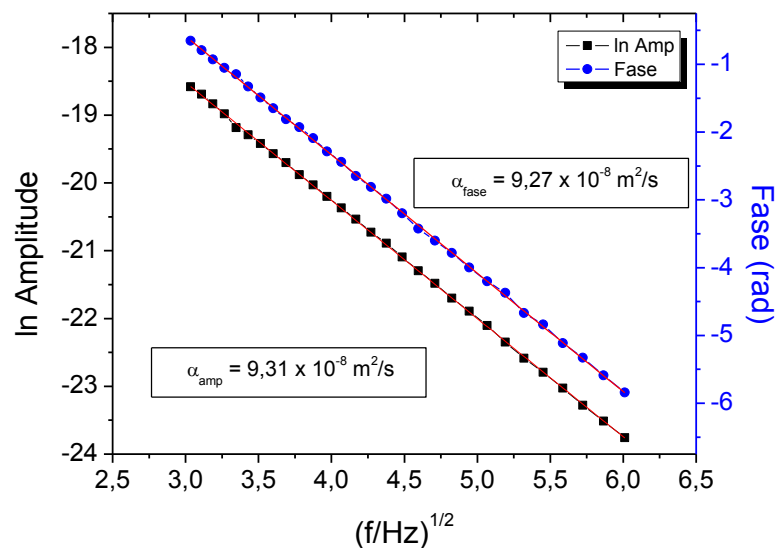


Figura 3.6: Difusividade térmica do etileno glicol obtido com espessura fixa e variação de frequência.

Por meio dos valores da difusividade térmica obtidos para a amostra de etileno glicol de $9,31 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ e $9,27 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo respectivamente amplitude e fase do sinal SPPE, podemos concluir que os dados estão de acordo com os encontrados na literatura [38], inclusive dando valores muito próximos aos encontrados com variação de espessura.

Para varredura de espessura das amostras, uma vez que os resultados obtidos para temperatura ambiente foram satisfatórios, adotamos aqui um passo de $40 \mu\text{m}$ para minimizar o tempo de execução do experimento e evitar possíveis

processos não esperados na amostra, como degradação ou oxidação. Os outros itens do experimento foram conduzidos da mesma maneira que para temperatura ambiente, onde a temperatura do sistema era mantida fixa em determinado valor e a varredura de espessura era realizada. Neste caso não se faz necessária uma normalização do sinal do sensor já que a frequência de modulação é fixa e a interferência da temperatura é a mesma para todas as espessuras durante o experimento.

Além da difusividade nestas temperaturas específicas o comportamento do sinal SPPE também foi observado durante toda a faixa de 38 °C a 2 °C (resfriamento), seguido do processo reversivo, de 2 °C a 38 °C (aquecimento). Isso se deve ao fato de que estes materiais podem apresentar diferentes formas de variação da estrutura química ou organização das moléculas dependendo do caminho térmico percorrido – aquecimento/resfriamento. Conseqüentemente isso implica em uma variação na condução de calor e, assim, no sinal SPPE. Para esta verificação do sinal a espessura da amostra foi mantida fixa em 300 μm e a frequência também fixa em 3 Hz, garantido os regimes de aproximação do modelo. Dessa forma, qualquer variação do sinal seria consequência de alterações na amostra. Como o sensor pode responder de forma diferente para cada temperatura realizamos uma medida de normalização como a feita para frequência, mas mantendo a frequência fixa em 3 Hz e varrendo a temperatura do sensor na mesma faixa de medida utilizada: entre 2 °C e 38 °C. A resposta do PZT de 305 μm de espessura com a temperatura é apresentada na figura 3.7:

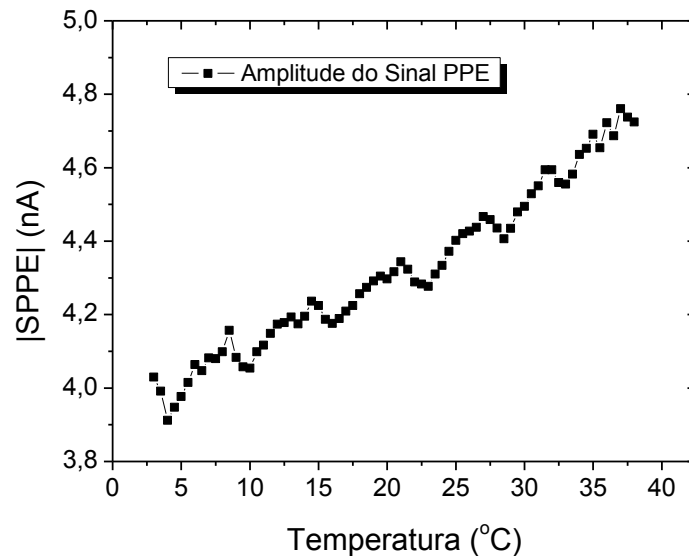


Figura 3.7: Resposta do sensor PZT à variação de temperatura.

Nota-se que a interferência da temperatura na resposta do sensor a 3 Hz é desprezível quando comparada às mudanças que são influenciadas pela amostra, as quais serão apresentadas na seção 5.2.3. A frequência de 3 Hz foi escolhida uma vez que é a região onde há menos perturbação do sensor no caso da varredura de temperatura, conforme visto em literatura.

3.3. Efusividade Térmica - IPPE

A figura 3.8 ilustra a célula inversa (IPPE) desenvolvida para o estudo da efusividade térmica. Esta célula é composta de:

- Uma base metálica de alumínio com 110 mm de diâmetro e 40 mm de espessura que suporta toda a estrutura da célula;
- Hastes de alumínio com comprimento de 16 cm e diâmetro de 0,5 cm;
- Um disco de alumínio de 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura com um furo no centro para permitir a passagem de luz laser e suportar um disco de fibra;
- Um disco de fibra de vidro de mesmo diâmetro do disco de alumínio, com lâmina de cobre em uma das faces (material para circuito impresso) também

com um furo no centro para permitir a passagem de luz laser. Da face superior do disco, onde existe a lâmina de cobre, é retirada boa parte do cobre restando apenas uma área igual à área do sensor. Uma fina trilha de cobre do centro até a extremidade do disco também não é removida. O contato elétrico da face inferior do sensor é feito através desta trilha, onde um fio isolado é soldado na mesma.

- Um sensor piroelétrico que atenda às condições térmicas e ópticas requeridas. Foram utilizados sensores poliméricos (PVDF) e cerâmicos (PZT). Estes sensores são colocados sobre a face superior do disco de fibra de vidro. Entre o sensor e o disco de fibra de vidro é utilizada tinta condutora a base de prata, para aumentar a eficiência do contato elétrico e também ajudar a fixar o sensor sobre a placa, sempre atento para não curto-circuitar o sensor.
- Um anel vazado de latão é fixado sobre o sensor com auxílio de silicone para evitar vazamentos. A amostra fica então em contato direto com o sensor piroelétrico. O contato elétrico da parte superior do sensor é feito através de uma solda na própria carcaça do anel de latão. Os contatos elétricos de ambas as extremidades são ligados a um conector BNC, o qual se encontra na base de alumínio. O aterramento do sistema é feito na própria base.

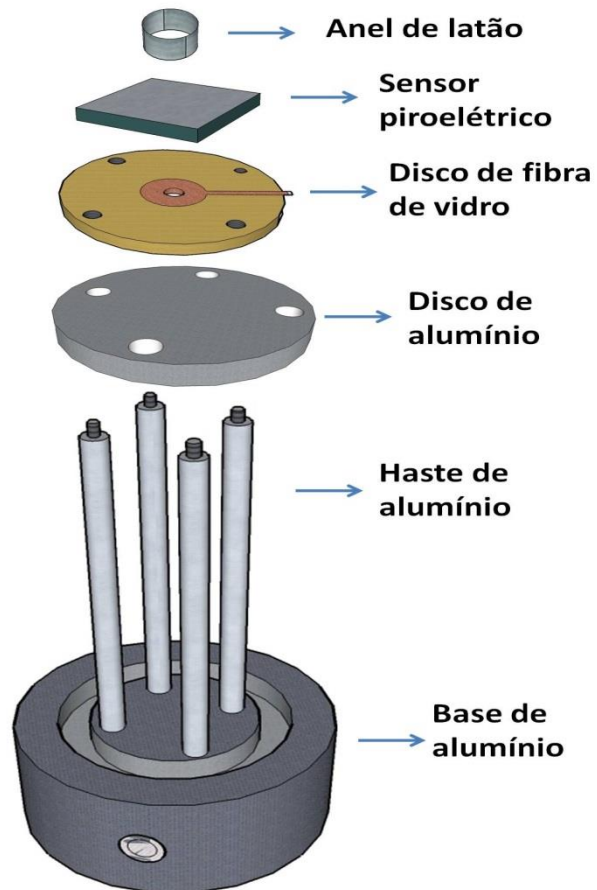


Figura 3.8: Vista expandida da célula IPPE desenvolvida.

Diferentemente da configuração SPPE, a fonte de radiação utilizada foi um laser de estado sólido (Coherent), modulado eletronicamente, com potência de 10 mW. Não há necessidade de um laser de elevada potência uma vez que a radiação incide diretamente sobre o sensor, o que favorece um sinal de alta qualidade. A aquisição do sinal já é idêntica à da SPPE por meio de um amplificador *lock in* SR830. A figura 3.9 mostra o esquema experimental que foi utilizado para as medidas de efusividade térmica realizadas neste trabalho.

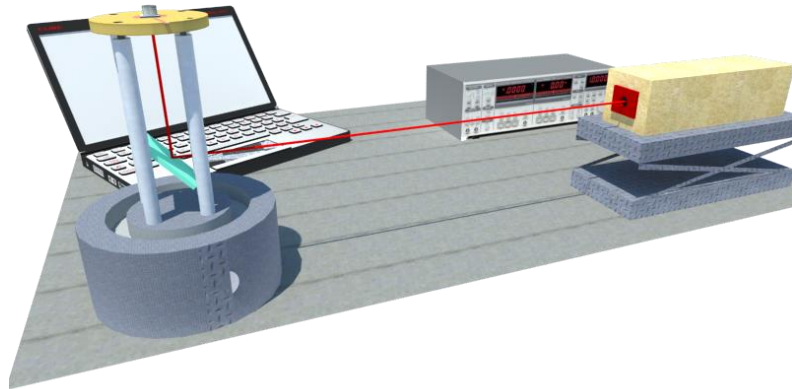


Figura 3.9: Esquema experimental para obtenção da efusividade térmica (IPPE).

3.4. Transmissão Óptica

Para as medidas de transmitância utilizou-se um aparato simples constituído de:

- Laser de estado sólido, com comprimento de onda de 632 nm (mesmo modelo utilizado nas medidas de efusividade térmica);
- Dois elementos *peltier* de formato anelar, uma vez que o feixe de luz laser é transmitido por este orifício;
- Cubeta de quartzo para inserção de amostra (espessura de 2 mm);
- Termopar para leitura da temperatura da amostra;
- Dissipadores de calor de alumínio com *coolers* (trocadores de calor) para melhorar a eficiência de dissipação;
- Placas de cobre com superfícies de contato entre cubeta e *peltier* com pasta térmica para garantir a máxima condução de calor;
- Potenciômetro para fazer a leitura da intensidade de luz laser que é transmitida pela amostra, e;
- Controlador de temperatura para controle dos elementos *peltier*.

A disposição dos elementos constituintes é apresentada na figura 3.10:

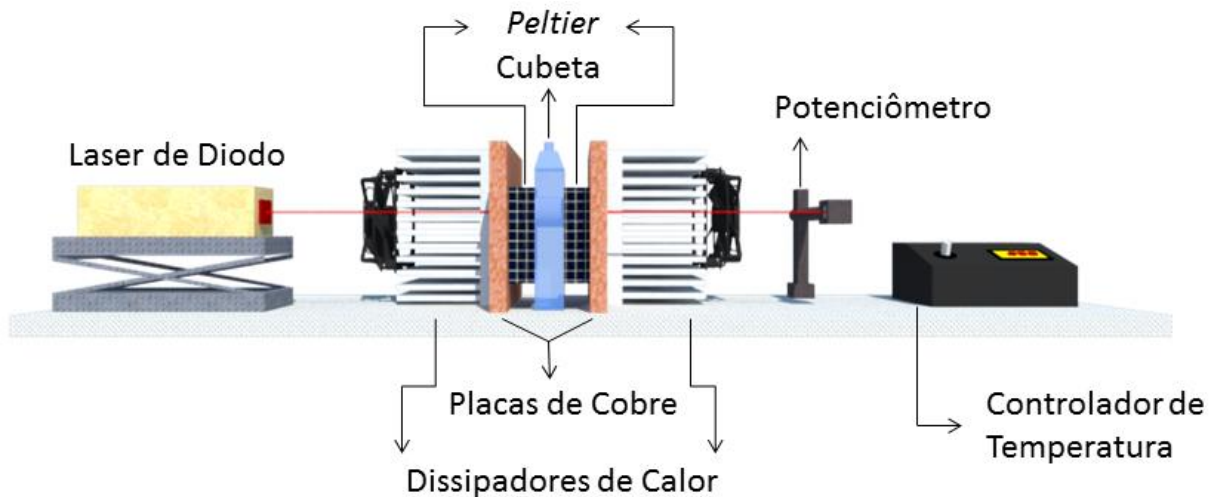


Figura 3.10: Esquema experimental para medidas de transmitância óptica.

No experimento parte da luz que é transmitida pela amostra chega ao potenciômetro. Dessa forma, qualquer mudança de fase ou mudança estrutural química, como pontos de névoa e fluidez para o biodiesel e ponto de fusão para os óleos, pode ser detectada pela variação da intensidade de luz laser que é transmitida. Portanto, no experimento considerado utilizamos a transmissão relativa, desprezando absorção da amostra ou a reflexão na cubeta.

A equação que rege este experimento é dada por $T = (P/P_0)100$, onde P_0 é a potência que é transmitida pela amostra em $t = 0$ e P a potência lida a cada variação de temperatura.

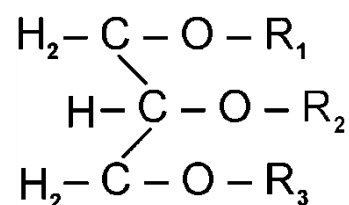
Para esta metodologia os processos de execução do experimento seguiram os passos usados na metodologia fotopiroelétrica: variação de temperatura foi feita no intervalo entre 40 °C e 0 °C, salvo para determinadas amostras as quais apresentamos um campo ainda maior de temperatura levando o sistema a -10 °C. O passo utilizado foi de 0,5 °C a cada 2 minutos. O valor médio da intensidade de radiação incidida durante os 2 minutos revelava a transmitância da amostra àquela determinada temperatura.

4. Óleos e Biodiesel

Os materiais que foram objeto de estudo neste trabalho foram amostras de óleos de diferentes fontes e biodieseis como produtos finais dos processos de transesterificação destes óleos. Aqui estudaremos algumas características relevantes para análise e interpretação dos resultados obtidos.

4.1. Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras podem ser originados de diferentes fontes, sendo sua grande maioria renovável, tanto vegetal como animal. São substâncias classificadas como lipídios, onde sua composição é de no mínimo 95% de ácidos graxos² com outros diversos compostos químicos. Nesta mistura a variação de concentração de cada componente, entre os ácidos graxos e seus derivados, está relacionada com o tipo de oleaginosa e, conseqüentemente, com a região onde é produzida e cultivada. Cada óleo e/ou gordura possui uma cadeia diferente que formam o triglicerídeo:



onde os radicais R1, R2 e R3 são definidos pelo ácido carboxílico de origem e que irão definir o tamanho e grau de insaturação (e posição das ligações) da cadeia de carbonos. Diz-se que uma molécula é insaturada quando apresenta uma ou mais ligações duplas ou triplas entre átomos de carbono em sua estrutura. Quando somente há ligações simples entre estes átomos, diz-se que a molécula é saturada.

De modo geral os triglicerídeos saturados se apresentam sólidos ou pastosos à temperatura ambiente, na forma de gordura. Os exemplos destes

² Ácidos graxos são longas cadeias de carbono e hidrogênio com um grupo ácido (-COOH) em uma das extremidades, reagem com álcoois produzindo ésteres.

materiais são o sebo animal, manteigas e óleos como de coco ou babaçu. Eles formam estruturas cristalinas mais facilmente, apresentam pouca reatividade química e possuem elevado ponto de fusão. Para os triglicerídeos insaturados, como a maioria dos óleos vegetais, à temperatura ambiente eles se apresentam como líquidos, uns com maior viscosidade do que outros. Estes já são mais reativos quimicamente e susceptíveis à oxidação. Classificam-se como mono-, di-, tri- e poli-insaturados, dependendo do número de ligações duplas da cadeia de carbonos.

No uso de óleos como precursores na produção de biocombustíveis a viscosidade dos óleos é fator determinante na limitação da escolha de algumas matérias-primas. Valores ideais de viscosidade favorecem a lubrificação do biocombustível, no entanto quando seus valores são bastante elevados acabam gerando materiais sem as especificações necessárias, comprometendo seu uso.[40]. Mais detalhes do biodiesel como fonte renovável de energia são descritos no tópico seguinte.

Dois ácidos graxos frequentes e importantes estão representados na figura 4.1. Do lado esquerdo temos o ácido graxo palmítico (a) que é saturado, com todos os carbonos preenchidos por ligações simples e com uma cadeia de forma linear, favorecendo a formação de uma rede cristalina. Já do lado direito (b), o ácido oleico, insaturado, com uma ligação dupla em sua cadeia e, dessa forma, denominado monoinsaturado. Neste último, em função da ligação dupla, há uma dobra característica que impede a livre rotação dos átomos de carbono e, assim, dificultando a formação de uma estrutura cristalina. Associando estes fatos ao ponto de fusão de cada um, temos que o ácido palmítico possui maior ponto de fusão (63 °C) que o ácido oleico (16 °C).

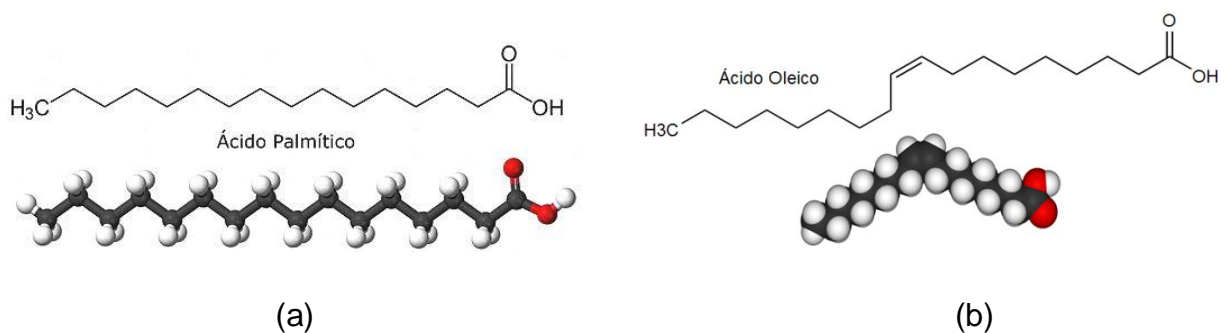


Figura 4.1: Representação das estruturas moleculares dos ácidos graxos: palmítico (a) e oleico (b). [41-adaptado]

Além do ponto de fusão outras propriedades da matéria são afetadas pelo tamanho da rede carboxílica ou do número de insaturações. Propriedades como a viscosidade e os pontos de névoa (PN) e de fluidez (PF) também são exemplos. O ponto de névoa é a temperatura a partir da qual as moléculas em seu estado líquido começam a formar pequenos cristais sólidos isolados no meio, dando início a certa opacidade. Já o ponto de fluidez é a mínima temperatura na qual o material ainda apresenta escoamento apesar de sua alta viscosidade [42]. A relação é que com o aumento do grau de insaturação há uma diminuição dos valores das propriedades citadas [43]. Esta relação pode ser observada para diversos ácidos, saturados e insaturados, como mostrado na tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1: Pontos de fusão de diferentes ácidos graxos, insaturados e saturados. [43]

Ácidos Graxos – Estrutura Química e Pontos de Fusão		
Saturados		
Nome do ácido	Estrutura Química	Ponto de Fusão (°C)
Butírico	(C4:0)	-5,3
Capróico	(C6:0)	-3,2
Caprílico	(C8:0)	16,5
Cáprico	(C10:0)	31,6
Láurico	(C12:0)	44,8
Mirístico	(C14:0)	54,4
Palmítico	(C16:0)	62,9
Estereárico	(C18:0)	70,1
Araquídico	(C20:0)	76,1
Behenico	(C22:0)	80,0
Lignocérico	(C24:0)	84,2
Insaturados		
Palmitoleico	(C16:1) <i>cis</i> -9	0,0
Oleico	(C18:1) <i>cis</i> -9	16,3
Vacênico	(C18:1) <i>cis</i> -11	39,5
Linoleico	(C18:2) <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12	5,0
Linolênico	(C18:3) <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15	11,0
Araquidônico	(C20:4) <i>cis</i> 5, <i>cis</i> -8, <i>cis</i> -11, <i>cis</i> -4	49,5

Outras características também são influenciadas pela estrutura química dos ácidos. A estabilidade térmica (ácidos saturados são mais estáveis que os insaturados), a estabilidade oxidativa (quanto mais insaturado mais susceptível à oxidação) [44-46].

A composição dos óleos é um misto dos ácidos graxos da tabela 4.1. Alguns óleos têm alta concentração de um determinado ácido e baixa concentração de outros. Outros óleos ficam praticamente divididos em concentrações iguais de diversos ácidos. Dessa forma, as propriedades de cada óleo serão dependentes da composição de cada ácido que compõe o óleo.

O conhecimento e estudo das propriedades dos óleos se faz muito importante devido à sua variada gama de aplicação, desde a indústria de cosméticos à indústria alimentícia, além do fato de ser um produto precursor na produção de biocombustíveis [47-51].

A seguir, algumas características dos óleos específicos que foram utilizados neste trabalho para medidas com variação de temperatura.

4.1.1. Óleo de Coco

O óleo de coco utilizado neste trabalho provém da extração da fruta do coqueiro (*Cocos nucifera* L), sendo esta uma das frutíferas mais difundidas no mundo. Possui vasta exploração comercial, incluindo o Brasil. Em território nacional adaptou-se muito bem aos solos arenosos de toda costa. Dessa forma é uma das principais fontes de renda das famílias que vivem no litoral durante todo o ano.

O óleo desta fruta é extraído de sua polpa (sua massa branca), que está envolta a uma casca verde ou castanha quando seca:



Figura 4.2: Polpa do coco (*Cocos nucifera* L) interna a sua casca. [52]

Sua composição apresenta ácidos graxos tanto saturados como insaturados, e a concentração de cada um está apresentada na tabela 4.2:

Tabela 4.2: Composição do óleo de coco em ácidos graxos. [53]

Ácidos graxos	Estrutura química	Composição em % de massa	Média
Ácido Capróico	(C6:0)	0,4 – 0,6	0,5
Ácido Caprílico	(C8:0)	6,9 – 9,4	7,8
Ácido Cáprico	(C10:0)	6,2 – 7,8	6,7
Ácido Láurico	(C12:0)	45,9 – 50,3	47,5
Ácido Mirístico	(C14:0)	16,8 – 19,2	18,1
Ácido Palmítico	(C16:0)	7,7 – 9,7	8,8
Ácido Estereárico	(C18:0)	2,3 - 3,2	2,6
Ácido Oleico	(C18:1)	5,4 – 7,4	6,2
Ácido Linoleico	(C18:2)	1,3 – 2,1	1,6

Observa-se que o óleo de coco apresenta em torno de 90% de ácidos graxos saturados, principalmente o láurico, o mirístico e o palmítico, sendo o láurico predominante com uma concentração de 47,5%. O ponto de fusão do óleo de coco é 26 °C [54].

Devido às suas características e principalmente pelo modo de extração empregado para produção do óleo, o coco tem sido bastante requisitado nas indústrias de cosméticos e alimentos [55]. Propriedades fitoquímicas importantes são mantidas, o que levam diversos fatores positivos na sua utilização até como prevenção e tratamento de doenças, uma vez que ele é um forte antioxidante.

Esta última característica é interessante também para uso do óleo de coco na produção de biodiesel. Atualmente, a maior parte dos óleos utilizados na produção de biodiesel possui ácidos graxos predominantemente insaturados o que torna esse combustível susceptível à oxidação, principalmente quando estocado por longos períodos. As substâncias geradas pela degradação oxidativa do biodiesel comprometem tanto a qualidade do combustível quanto o funcionamento dos motores que o utilizam [56].

Devido sua extrema importância em vários ramos da indústria seu interesse cresce também no meio acadêmico. Diversas pesquisas podem ser feitas em todas as áreas do conhecimento, o que gerou interesse, inclusive, no estudo de suas propriedades térmicas. Além disso, por apresentar ponto de fusão de 26 °C, o

emprego da metodologia fotopiroelétrica se torna uma ferramenta interessante na análise e detecção de transições de fase do material. A partir de um estudo detalhado em várias áreas, sua máxima potencialidade e eficiência de aplicação podem ser obtidas.

4.1.2. Óleo de Babaçu

O óleo de babaçu predominante no nordeste brasileiro, com um total de 12 milhões de ha de plantação desta oleaginosa, estando a maior parte no estado do Maranhão. São extraídos por mês 140 mil toneladas de amêndoas. No entanto seu aproveitamento se dá principalmente na indústria alimentícia, não sendo amplamente aproveitado para produção de biodiesel. De qualquer forma esta seria uma interessante oleaginosa precursora do biodiesel uma vez que a concentração de ácido láurico é predominante em sua composição [57], o que facilita a reação de transesterificação – compostos com cadeias curtas interagem mais efetivamente na reação, obtendo maiores rendimentos mesmo quando o catalisador é diferente do NaOH, o mais utilizado [58]. O ponto de fusão deste óleo, observado por meio de medidas deste trabalho, está em torno de 25-26 °C.

Além da concentração de ácido láurico outras concentrações de demais ácidos estão apresentadas na tabela 4.3:

Tabela 4.3: Composição química do óleo de babaçu. [57]

Ácido Graxo	Estrutura Química	Porcentagem
Ácido caprílico	C8:0	5%
Ácido cáprico	C10:0	6%
Ácido láurico	C12:0	44%
Ácido mirístico	C14:0	17%
Ácido palmítico	C16:0	8%
Ácido esteárico	C18:0	4,5%
Ácido oleico	C18:1	14%
Ácido linoleico	C18:2	2,0%

As amêndoas, contidas nos frutos do babaçu possuem de 3 a 5 cm em cada fruto. Elas são extraídas manualmente por um sistema caseiro e de subsistência, sendo a principal fonte de renda de mais de 300 mil famílias apenas no

Maranhão. É a partir das amêndoas que o óleo é extraído. A figura 4.3 apresenta a palmeira e a distribuição das amêndoas no fruto.



Figura 4.3: Palmeira e o fruto babaçu cortado ao meio. [59]

4.2. Biodiesel

4.2.1. Histórico

A preocupação com a utilização de biocombustíveis em substituição aos derivados de petróleo surgiu já no início do século XX, quando Rudolf fez a seguinte afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo” [60]. “O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente” [61]. No entanto, como na época a oferta de petróleo era grande e o rendimento do biocombustível era baixo, esta ideia foi desestimulada.

Referente ao modo de produção de biodiesel o processo de transesterificação de óleos vegetais foi conduzido pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick muitos anos antes do motor de ciclo diesel entrar em

funcionamento. Como combustível, um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado deu-se no abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores norte-americanos durante a década de 40, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas no período de guerra [62].

No Brasil os primeiros biocombustíveis foram produzidos a partir do óleo extraído de grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas impróprias para o consumo humano, foi utilizado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina e do éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel [60].

Em 1980 foi lançado o projeto chamado “Prodiesel” pelo professor Expedito Parente, titular da Universidade Federal do Ceará (UFCE). Ele foi o professor responsável pelo projeto que ganhou a primeira patente brasileira de um processo de biodiesel em 1980 (PI – 8007957, requerida ao INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) produzido a partir da mistura de óleo de mamona e metanol.

Em 2003 foi estabelecido o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) como ação estratégica e prioritária para o Brasil. Atualmente o programa está em execução. Nos postos de combustíveis do país já encontramos misturas de diesel com biodiesel para abastecimento dos carros e caminhões.

4.2.2. O Que É o Biodiesel

Biodiesel é o nome de um combustível produzido através de recursos renováveis e possui combustão menos agressiva ao meio ambiente. O biodiesel está isento da utilização do petróleo, que por sua vez é um recurso esgotável e de queima nociva ao ambiente. Entretanto, como forma de amenizar as consequências da queima do diesel puro, o biodiesel pode ser adicionado a ele formando uma mistura. A utilização deste biocombustível pode ser feita sem qualquer modificação em motores a diesel. Além disso, não é tóxico, é biodegradável e é simples de ser usado [63].

De acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo), pela portaria nº. 255/2003 definiu-se o significado do biodiesel como sendo um combustível composto de monoalquilésteres (mono – um; alquil - cadeia de carbono; ésteres - produto da reação de um ácido graxo com um álcool) na reação conhecida como esterificação (onde o oxigênio não é ligado ao hidrogênio e sim ao carbono) de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, e designado B100 (100% de biodiesel) [64].

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos sendo a transesterificação o método mais utilizado. A transesterificação é uma reação química entre um triglicerídeo (óleo vegetal ou animal) e álcool (metanol ou etanol), estimulados por um catalizador, produzindo éster (biodiesel) e glicerina, um subproduto desta reação:

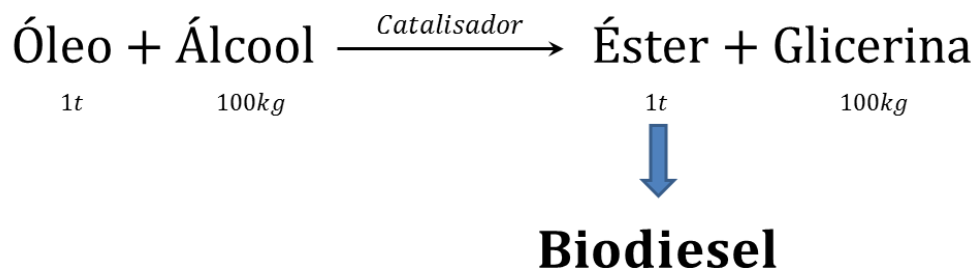


Figura 4.4: Processo de transesterificação química. [65]

Neste processo, quando for utilizado o metanol como álcool, o resultado será um éster metílico. Ou então, quando o etanol (oriundo da cana de açúcar) for utilizado, o que se formará será um éster etílico. Em ambos os processos se têm a produção da glicerina como subproduto, fato que pode aumentar a competitividade do biodiesel, pois esta substância pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos ou têxteis, etc.

A opção preferencial para o Brasil deve ser o biodiesel de rota etílica, visto que o etanol é produzido localmente em larga escala (principalmente através da cana de açúcar), a custos competitivos e gerando empregos no meio rural, enquanto o metanol necessita ser importado, pois o Brasil não é autossuficiente na sua produção. Além disso, devido à sua maior toxidez, o metanol requer maiores cuidados no seu manuseio, transporte e estocagem. Para a produção do etanol no

Brasil o Programa do Biodiesel prevê a utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.

4.2.3. Vantagens e Características

Como já foi mencionado, para se transformarem em biodiesel, os óleos *in natura* devem passar pelo processo de transesterificação, que será descrito à frente. A partir daí proporcionam vantagens como:

- Baixo risco de explosão por precisar de uma fonte de calor acima de 148 °C para queimar (ou seja, fácil de transportar e armazenar);
- Ótima lubrificação e maximização da vida útil do motor;
- A princípio não é necessário realizar mudanças nos motores, tanto de caminhões ou tratores, ou qualquer outra máquina movida a diesel.
- Melhora na saúde pública e qualidade de vida devido à menor emissão de gases poluentes, como CO₂ ou enxofre.

Além dessas vantagens o biodiesel também favorece as áreas socioeconômicas atuando como elemento regulador do mercado de óleos vegetais. Como isso ocorre? Através do aproveitamento de resíduos agrícolas, industriais, redução de material enviado a aterros sanitários e também da poluição atmosférica nos grandes centros urbanos, geração de empregos e ainda contribui para a fixação do homem no campo [63-64].

Comparado a outros países o Brasil, geograficamente, tem grandes vantagens agrônômicas, por se situar em uma região tropical, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas. Desse modo, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.

A tabela 4.4 apresenta as vantagens do biodiesel quando comparado ao óleo diesel.

Tabela 4.4: Comparação biodiesel x diesel. [66]

Comparação entre o biodiesel e o óleo diesel		
Propriedades	biodiesel	diesel
Cetanagem	51-62	44-47
Lubricidade	Maior que o diesel quando comparado com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubrificação
Biodegradabilidade	Alta	Muito baixa
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Oxigênio	11% de oxigênio livre	Muito baixo
Aromáticos	Não possui	18% - 22%
Enxofre	Nenhum	0,05%
Ponto de névoa ³	Próximo ao do diesel	
Contaminação por derramamento	Nenhum	Muito alto
Ponto de ignição	148 °C – 204 °C	52,0 °C
Compatibilidade com outros materiais	Degradação natural de polímeros butílicos	Efeito não natural em polímeros butílicos
Transferência e estocagem	Nenhum risco em nenhum das atividades	Altamente perigoso
Valor calorífico	2% maior do que o do diesel	
Suprimento renovável	Renovável	Não renovável
Processo produtivo	Reação química	Reação química e fracionamento
Composição química	Ésteres de alquila (metila, etila)	Hidrocarbonetos

A utilização do biodiesel, além de reduzir a dependência dos derivados do petróleo, ainda proporcionará vantagens ambientais por reduzir as concentrações de poluentes atmosféricos como os particulados e os hidrocarbonetos, entre outros poluentes, que podem ser verificados na tabela 4.5. Todavia, diferentemente do

³ Temperatura em que o líquido por refrigeração começa a ficar turvo.

combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante a fotossíntese das oleaginosas [67].

Na tabela 4.5, os itens B100, B20, B10 e B5 correspondem à mistura de biodiesel com diesel. Por exemplo, o B5 corresponde a 5% de biodiesel com 95% de diesel. Já o B100 corresponde ao biodiesel puro.

Tabela 4.5: Comparação das emissões de biodiesel e diesel decorrentes da combustão. [68]

Poluente	Redução/ Aumento	B100	B20	B10	B5
		Percentual (%)			
Gases do efeito estufa	R	78	15	7,5	3,75
Enxofre	R	98	19	9,5	4,95
Material particulado	R	50	10	5	2,5
NO _x	A	13	2,5	1,3	0,65

Em relação à produtividade das oleaginosas verifica-se que o dendê apresenta maior rendimento em óleo, enquanto o algodão o menor rendimento. Esse rendimento pode estar relacionado ao diâmetro de cada semente (de onde se extrai o óleo). A tabela 4.6 **Tabela 4.6** apresenta outras produções de várias oleaginosas.

Tabela 4.6: Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético. [69]

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo (%)	Ciclo para Máxima Eficiência	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo
Dendê (<i>Elacis guineensis</i>)	Amêndoa	20	8 anos	12	3,0-6,0
Abacate (<i>Pérsia americana</i>)	Fruto	7 – 35	7anos	12	1,3-5,0
Coco (<i>Cocus numifera</i>)	Fruto	55 – 60	7anos	12	1,3-1,9
Babaçu (<i>Orbinya martiana</i>)	Amêndoa	66	7anos	12	0,1-0,3
Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	Grão	38 – 48	Anual	3	0,5-1,9
Canola (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	Anual	3	0,5-0,9
Rícino (<i>Ricinus comunis</i>)	Grão	43 – 45	Anual	3	0,5-0,9
Amendoim (<i>Orachis hypogeeae</i>)	Grão	40 – 43	Anual	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	Anual	3	0,2-0,4
Algodão (<i>Gossypium hirsuf</i>)	Grão	15	Anual	3	0,1-0,2

4.2.4. Desvantagens e Precauções

Ésteres formados por ácidos graxos de cadeia longa possuem outras características prejudiciais aos motores, como a alta viscosidade, que pode causar um mau desempenho do motor, principalmente em baixas temperaturas. As

propriedades de escoamento como viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez também são afetadas pelo tamanho da cadeia do triglicerídeo, sendo menos desejáveis triglicerídeos de grandes cadeias de carbono para a produção dos biocombustíveis [70].

De uma forma geral pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos (o biodiesel) podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima apresenta propriedades totalmente adequadas para a produção de um biodiesel conforme exigem as especificações. Isso porque algumas matérias-primas, devido à grande cadeia de ácidos graxos ou presença de resíduos químicos, dispõem de propriedades não desejáveis que podem ser transferidas para o biocombustível.

Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores a diesel [71]. A viscosidade muito alta é tecnicamente indesejável; como por exemplo, para o óleo de mamona, o qual é muito viscoso e por consequência produz ésteres com viscosidade inadequada para utilização em motores.

Finalizando, para a produção de biocombustíveis é importante conhecer a viabilidade da matéria-prima em vários aspectos. Em um ponto de vista técnico a escolha da oleaginosa para a produção de biodiesel exige: investigar a composição química presente no óleo, o teor de óleo presente na semente, analisar a complexidade exigida para sua extração, a produtividade por unidade de área, o ciclo de vida da planta, a adaptação territorial além do impacto sócio ambiental gerado pela extração da oleaginosa [72].

A seguir são descritos os dois tipos de biodiesel que foram analisados em nossos experimentos com variação da temperatura, apresentando dados que servem de base para a interpretação dos resultados.

4.2.5. Biodiesel de Coco

O biodiesel estudado neste trabalho é de rota etílica, produzido a partir do mesmo óleo de coco já citado no item 3.1.1., portanto, com as mesmas

concentrações de ácidos graxos e outras características relativas ao óleo específico. A respeito do biodiesel de coco uma informação a ser destacada são seus pontos de névoa e fluidez, característicos de mudanças estruturais que ocorrem no material. Para a rota etílica, PN e PF são 5 °C e – 3 °C, respectivamente [65].

4.2.6. Biodiesel de Sebo Animal

O biodiesel pode ser produzido também por óleos de origem animal. Como no caso dos vegetais, onde encontramos várias fontes de oleaginosas, o sebo animal também pode ser extraído de diferentes espécies como os bovinos, suínos, aves e peixes. Uma vez que sua estrutura é semelhante à dos óleos vegetais, com diferenças apenas na distribuição e nos tipos de ácidos graxos, as gorduras animais têm sido matérias-primas de grande potencial para a produção de biodiesel. Em relação ao sebo bovino, recurso utilizado para a produção do biodiesel que foi estudado neste trabalho, a distribuição dos ácidos graxos se dá como apresentada abaixo:

Tabela 4.7: Distribuição dos ácidos graxos no sebo bovino. [73]

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	(%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 – 6,0
Ácido Palmítico	C16:1	1,0 – 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 – 3,0
Ácido Estereárico	C18:0	25,0 – 40,0
Ácido Oleico	C18:1	31,0 – 50,0
Ácido Linoleico	C18:2	1,0 – 5,0

O biodiesel produzido a partir do óleo com as características acima apresenta propriedades semelhantes às do diesel. Por um lado, apresenta uma

combustão mais eficiente já que o seu percentual de oxigênio é maior que o diesel mineral, além de possuir melhor qualidade oxidativa e emitir menos NO_x comparado a outros biodieseis [65, 74]. Por outro lado, devido às altas taxas dos ácidos palmítico e estereárico (saturados), o produto final pode apresentar altas viscosidades e, conseqüentemente, causar problemas no sistema de injeção dos motores e diminuição da fluidez do biodiesel, principalmente a baixas temperaturas [75]. Os pontos de névoa e fluidez são respectivamente $15\text{ }^\circ\text{C}$ e $12\text{ }^\circ\text{C}$ [65].

No entanto, apesar das propriedades de fluxo a frio do biodiesel de sebo não oferecerem condições ideais para o seu amplo uso, as vantagens ambientais (ao evitar a disposição inadequada de resíduos animais) e econômicas (já que é um produto reaproveitado), encorajam os mercados e impulsionam as pesquisas que buscam estratégias técnicas para o melhoramento do desempenho combustível a baixas temperaturas deste biodiesel.

O biodiesel de sebo utilizado neste trabalho foi fabricado pela FERTIBOM/BIOMAX, sediada em Catanduva, São Paulo, e produzido por rota etílica.

5. Resultados e Discussão

Como resultados deste trabalho, demonstrando a potencialidade da metodologia no que tange à análise térmica de amostras líquidas e pastosas, foram realizados experimentos de diversos óleos precursores e seus respectivos biodieseis como produto final. Em parte dos experimentos medidas de difusividade e efusividade térmicas foram realizadas à temperatura ambiente. Para outra parte, experimentos com dependência da temperatura foram realizados de modo a verificar mudanças estruturais nas amostras em análise, por meio do acompanhamento do sinal fotopiroelétrico e, também, da difusividade térmica. Experimentos de transmitância óptica também foram realizados de modo a assegurar e certificar os dados obtidos pela metodologia fotopiroelétrica.

5.1. Experimentos à Temperatura Ambiente

5.1.1. Difusividade Térmica

São apresentados aqui resultados de medidas realizadas com a configuração SPPE para a obtenção da difusividade térmica de amostras de óleos vegetais e seus correspondentes biodieseis. A configuração utilizada foi amostra opaca e termicamente grossa e sensor termicamente grosso. Água e etileno glicol também foram utilizados para calibração do sistema. A frequência fixa utilizada foi de 3,0 Hz.

Nestes experimentos a aquisição do sinal fotopiroelétrico é feita em função da espessura. O experimento inicia-se com a máxima espessura da amostra (500 μm , em nosso caso) e, a cada intervalo de tempo pré-determinado (2 ou 3 minutos), esta espessura é reduzida em 20 μm (passo mínimo permitido pelo micrômetro). Uma grande vantagem dessa configuração é que ela não necessita de normalização uma vez que apenas o intervalo da variação de espessura precisa ser exato, e não os valores absolutos inicial e final. A figura 5.1 mostra a amplitude e a

fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função de intervalo de tempo pré-determinado, com a espessura variando de 600 para 200 μm . Para cada intervalo de espessura obtida em um intervalo de tempo é feita uma média do sinal e os valores do logaritmo da amplitude e da fase em função da espessura da amostra são apresentados na figura 5.2.

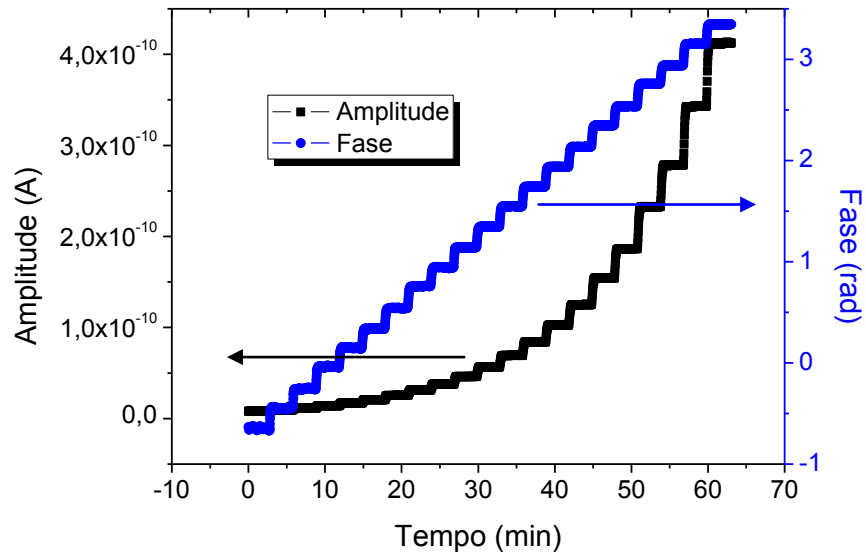


Figura 5.1: Amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função da espessura da amostra.

Os comportamentos da amplitude e da fase do sinal SPPE seguem o modelo previsto pelas equações (2.74) e (2.75), permitindo a partir daí o ajuste linear pela equação (2.76) para determinação da difusividade térmica tanto pela amplitude quanto pela fase do sinal SPPE.

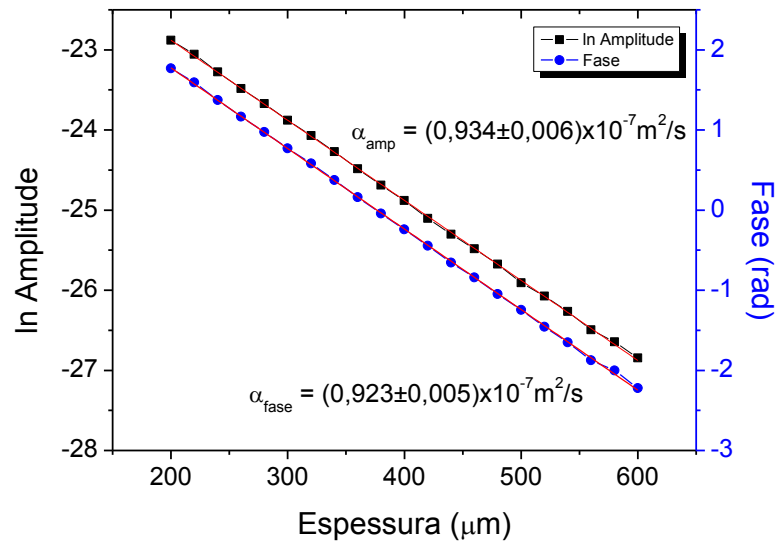


Figura 5.2: Logaritmo neperiano da amplitude e a fase em função da espessura da amostra de etileno glicol.

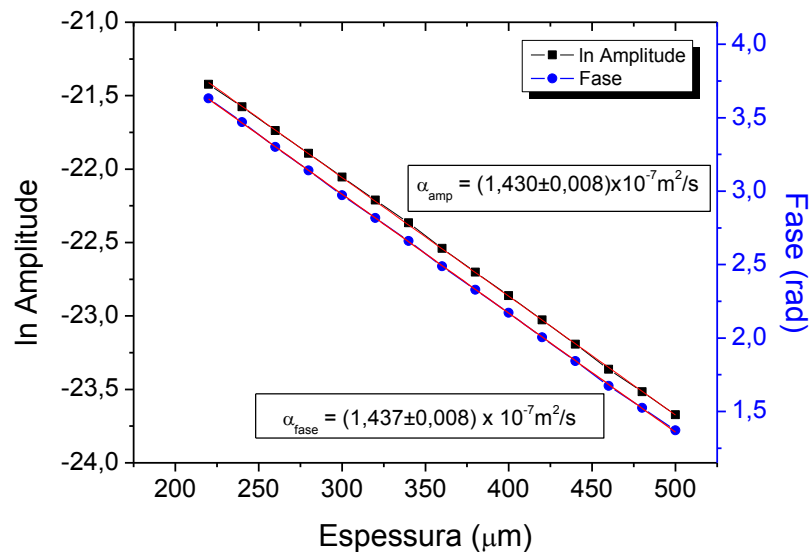


Figura 5.3: Logaritmo neperiano da amplitude e a fase em função da espessura da amostra de água.

Os valores encontrados para as amostras de calibração são mostrados nas figuras 5.2 e 5.3 e apresentam erros experimentais na ordem de 0,5 %. No entanto, na realização de repetições outros erros experimentais se tornam evidentes. Para verificar as reais incertezas associadas a essa metodologia foram

realizadas no mínimo três repetições para cada amostra. Dessa forma, para amostras de etileno glicol e água destilada foram encontrados os valores médios de difusividade de $0,93 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Mesmo que possam estar envolvidos erros sistemáticos (como, por exemplo, o causado pela variação da espessura por um micrômetro com escala de $20 \mu\text{m}$), os valores estão em acordo com dados encontrados na literatura, como visto por Delencos *et. al.* e Balderaz-López [38,76]. As incertezas estão em torno de 1-2 %, consideradas ainda bastante baixas. Com a célula então ajustada este mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras investigadas. O comportamento das amostras de óleo e de seus respectivos tipos de biodiesel é idêntico ao apresentado nos gráficos anteriores, das figuras 5.1 e 5.3. Dessa forma mostramos a seguir um exemplo com a amostra de biodiesel de babaçu. Os resultados encontrados para difusividade térmica seguindo-se essa mesma metodologia são encontrados posteriormente, na tabela 5.1.

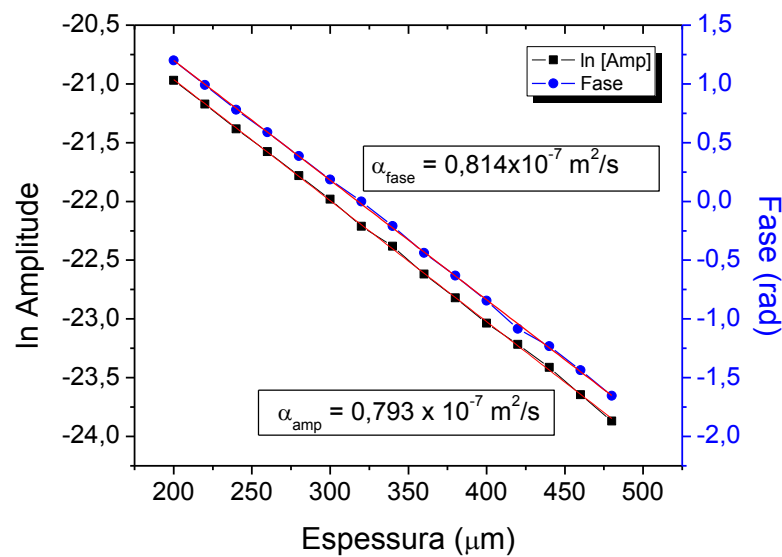


Figura 5.4: Obtenção da difusividade térmica para o biodiesel de babaçu.

Tabela 5.1: Valores de difusividade térmica de diferentes óleos e seus biodieseis correspondentes.

Amostra (óleo)	Difusividade (m²/s) x 10⁻⁷	Amostra (biodiesel)	Difusividade (m²/s) x 10⁻⁷
Girassol	0,85 ± 0,01	Girassol	0,80 ± 0,01
Soja	0,87 ± 0,02	Soja	0,83 ± 0,02
Cambre	0,91 ± 0,02	Cambre	0,82 ± 0,02
Dendê	0,88 ± 0,01	Dendê	0,83 ± 0,02
Pinhão Manso	-	Pinhão Manso	0,86 ± 0,01
Sebo Bovino	-	Sebo Bovino	0,83 ± 0,02
Mamona	0,92 ± 0,01	Mamona	0,79 ± 0,01
Canola	-	Canola	0,86 ± 0,01
Babaçu	0,89 ± 0,02	Babaçu	0,80 ± 0,02
Oliva	-	Oliva	0,84 ± 0,01

Ao observarmos a tabela acima podemos afirmar que a difusividade dos óleos tende a apresentar um valor maior quando comparado ao seu respectivo biodiesel. Isso ocorre para os pares de amostras estudados já considerando o erro experimental encontrado para cada um. Além disso, para a mesma sistemática de amostra, seja ela óleo ou biodiesel, a técnica mostrou sensibilidade em observar diferenças entre uma oleaginosa e outra, caracterizadas pelas diferentes composições e concentrações de ácidos graxos.

5.1.2. Efusividade Térmica

A seguir são apresentados os resultados referentes às medidas de efusividade térmica utilizando a configuração IPPE nas condições de amostra e sensor termicamente grossos e opticamente opacos. O sensor utilizado foi o PZT, com 305 μm e suas características de difusividade e frequência de corte são as mesmas citadas no item anterior: $4,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e 1,5 Hz, respectivamente. A figura 5.5 mostra as curvas da fase normalizada em função da frequência de modulação, para água e etileno glicol. Estas duas amostras foram utilizadas para calibração do

sistema. A normalização para todas as amostras analisadas foi feita fazendo uma varredura de frequência com o sensor em vazio, ou seja, utilizando o ar como amostra. O valor médio da efusividade térmica encontrado para água foi de $(160 \pm 2) \times 10 \text{ Ws}^{1/2} / \text{m}^2 \text{ K}^{-1}$ e para o etileno glicol de $(81 \pm 1) \times 10 \text{ Ws}^{1/2} / \text{m}^2 \text{ K}^{-1}$. As medidas foram realizadas num intervalo de frequência entre 1 Hz e 70 Hz.

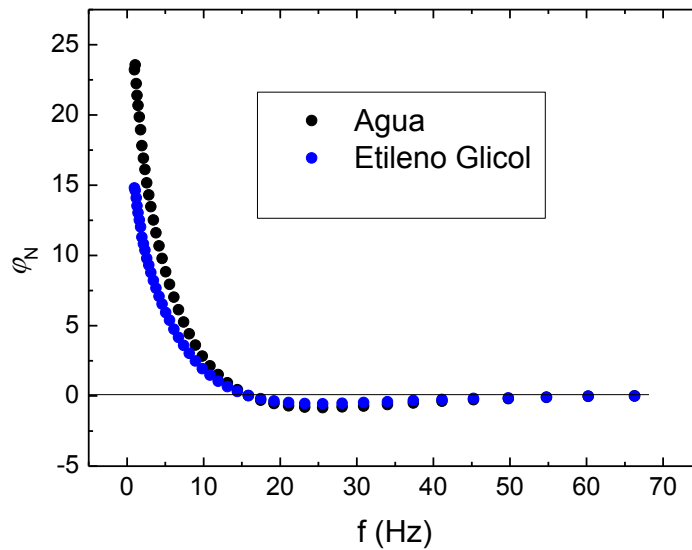


Figura 5.5: Fase normalizada em varredura de frequência para amostras de calibração.

Após a confirmação que o sistema encontra-se calibrado este mesmo procedimento foi realizado para amostras de óleos vegetais e biodieseis. A figura 5.6 mostra a fase normalizada para algumas amostras de biodiesel.

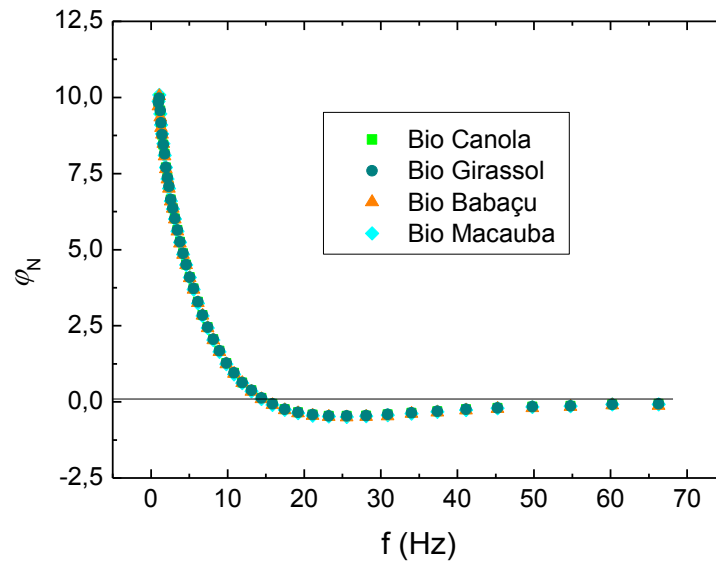


Figura 5.6: Fase normalizada em varredura de frequência para algumas amostras de biodiesel.

Observando a figura 5.6 percebe-se que o comportamento das curvas para os óleos e biodieseis analisados é idêntico, já que o sinal fotopiroelétrico varia pouco de uma amostra para outra. Como esperado pelas aproximações no modelo matemático todas as curvas interceptam o eixo x na mesma frequência. Isso ocorre porque ela depende somente de características relativas ao sensor, e então o fator f_0 é encontrado. Assim, utilizando a espessura do sensor obtém-se a sua difusividade térmica através da expressão $\alpha_p = f_0 L_p^2 / \pi$, e o valor é então utilizado como ponto inicial para o ajuste que leva ao cálculo de R_{sp} (equação 2.80).

Na figura 5.7 apresentam-se resultados de R_{sp} como função da frequência para amostras de referência e algumas objeto deste estudo, compreendendo óleos e biodieseis.

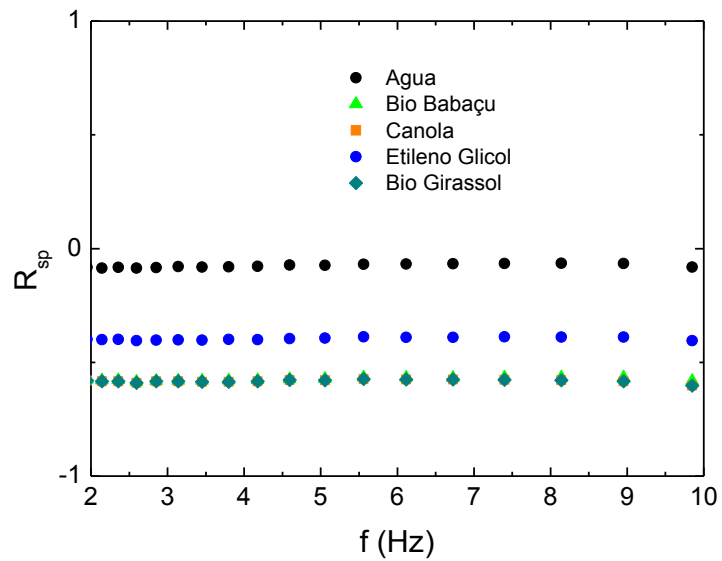


Figura 5.7: Coeficiente de reflexão (R_{sp}) para amostras de referência e de algumas de interesse.

Para uma região restrita de frequência, na qual R_{sp} é constante, um valor médio pode ser considerado para se obter o valor da efusividade térmica (equação 2.82). Com base nas curvas para o etileno glicol foi determinada a efusividade do sensor, e este valor é então usado para determinação da efusividade das demais amostras. Várias repetições foram feitas para cada uma das amostras e as incertezas estão em torno de 1-2 %. A tabela 5.2 mostra os valores de efusividade encontrados para as amostras de óleos vegetais e biodieseis correspondentes.

Tabela 5.2: Efusividade térmica de óleos vegetais e biodieseis correspondentes.

Amostra (óleo)	Efusividade ($Ws^{1/2}/m^2K^{-1}$)	Amostra (biodiesel)	Efusividade ($Ws^{1/2}/m^2K^{-1}$)
Girassol	556 ± 9	Girassol	547 ± 4
Soja	531 ± 3	Soja	524 ± 6
Cambre	567 ± 8	Cambre	543 ± 7
Dendê	557 ± 6	Dendê	500 ± 9
Pinhão Manso	-	Pinhão Manso	527 ± 3
Sebo Bovino	-	Sebo Bovino	498 ± 3
Mamona	597 ± 5	Mamona	532 ± 5
Canola	-	Canola	508 ± 4
Babaçu	-	Babaçu	492 ± 3
Oliva	-	Oliva	505 ± 3

Assim como na difusividade verifica-se que os valores de efusividade dos óleos são tendem a ser mais elevados quando comparados aos seus respectivos biodieseis. Esta análise já é feita considerando o erro experimental encontrado para cada medida. Além disso, devido às diferentes composições em ácidos graxos de cada amostra os valores de efusividade se diferenciaram entre amostras de uma mesma sistemática.

5.1.3. Condutividade Térmica

A partir dos dados obtidos, tanto de difusividade como efusividade térmica, obtemos outra importante propriedade térmica: a condutividade, como mostrado pela relação $k = e\sqrt{\alpha}$.

A tabela 5.3 apresenta os valores de condutividade térmica para as amostras de óleos precursores e seus biodieseis correspondentes.

Tabela 5.3: Valores de condutividade térmica para óleos precursores.

Amostra (óleo)	Condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹)	Amostra (biodiesel)	Condutividade térmica (W m⁻¹ K⁻¹)
Girassol	0,162 ± 0,002	Girassol	0,154 ± 0,001
Soja	0,157 ± 0,003	Soja	0,154 ± 0,002
Dendê	0,165 ± 0,001	Dendê	0,144 ± 0,003
Mamona	0,181 ± 0,002	Mamona	0,149 ± 0,001
Cambre	0,171 ± 0,003	Pinhão Manso	0,154 ± 0,001
		Sebo Bovino	0,143 ± 0,001
		Canola	0,149 ± 0,001
		Babaçu	0,139 ± 0,002
		Oliva	0,146 ± 0,001

Uma vez que foram encontradas tanto difusividade como efusividade dos óleos um pouco maiores que de seus biodieseis, a condutividade, conseqüentemente, apresenta a mesma relação entre estes materiais. Observa-se pela tabela 4.3 que os valores de condutividade térmica dos óleos tendem a ser maiores que de seus biodieseis. As diferenças são de 15% a mais para o óleo de dendê, 18% para o óleo de mamona, 5% para o óleo de girassol e 2% para o óleo de soja, e o erro experimental das medidas é de 2%.

Isso quer dizer que o calor é mais facilmente conduzido nos óleos do que nos biodieseis. Sabe-se que as cadeias carboxílicas dos ácidos graxos que formam os óleos e os biodieseis são as mesmas, no entanto mudanças químicas interferem diretamente em características físicas, como a viscosidade. Biodieseis são menos viscosos e menos densos, resultado do processo de transesterificação. Dessa forma, baseados nos dados obtidos neste trabalho, podemos associar valores de condutividade menores a materiais que apresentam viscosidades menores. A figura 5.8 apresenta diferenças significativas de viscosidade entre amostras de óleo e biodiesel de maneira geral, o que consolida a afirmação.

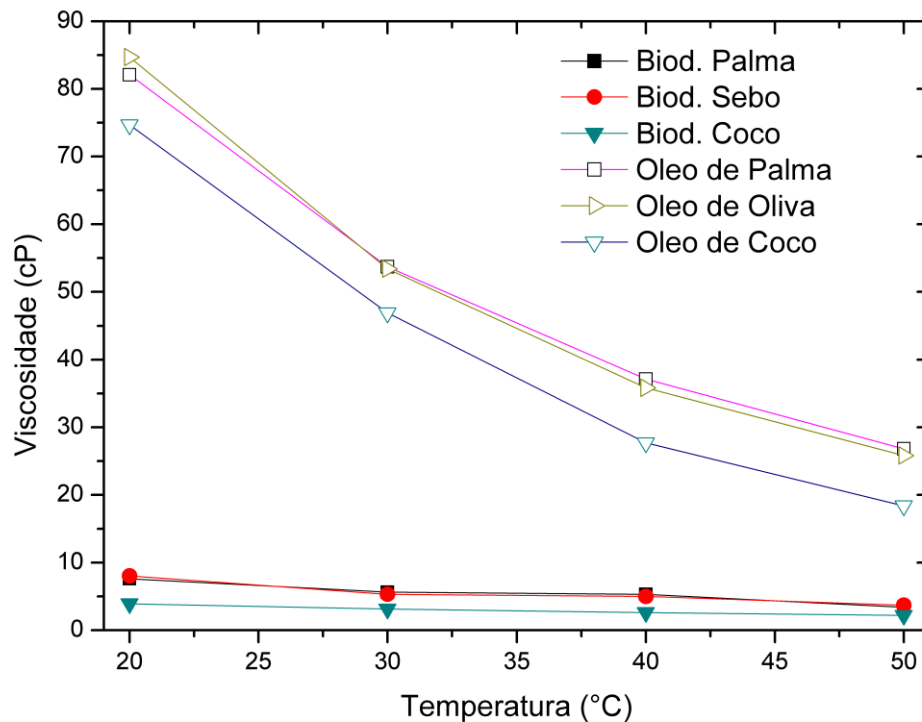


Figura 5.8: Comparação da viscosidade entre óleo precursor e seus respectivo biodiesel. [77]

5.2. Experimentos com Variação de Temperatura

Os experimentos que foram conduzidos com variação de temperatura envolveram duas diferentes metodologias: a fotopiroelétrica na configuração de célula SPPE e a de transmitância óptica. Os resultados obtidos de cada amostra de óleo e biodiesel nas referidas metodologias são apresentados a seguir.

5.2.1. Óleo de Coco

O óleo de coco utilizado em nosso experimento foi obtido comercialmente, produzido pela empresa Vila Ervas e Alimentos Comercial LTDA, de Vila Velha, ES. É uma amostra de óleo bruto com as características observadas na seção 4.1.1. A seguir apresenta-se na figura 5.9 o gráfico do acompanhamento do sinal SPPE de

38 °C a 3 °C com passo de 0,5 °C / 2 min, tanto no processo de resfriamento como no de aquecimento, obtidos para este óleo, seguindo os parâmetros descritos no item 4.2.1.:

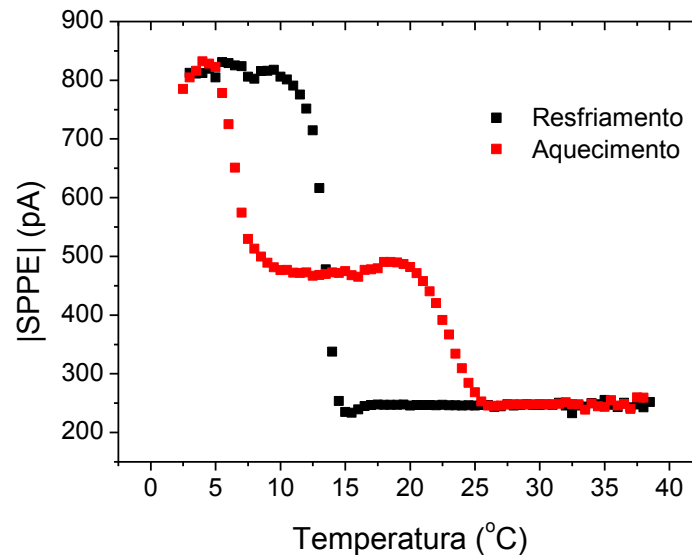


Figura 5.9: Amplitude do sinal SPPE para o óleo de coco em função da temperatura.

Observando as curvas apresentadas no gráfico podemos dividir a discussão entre as duas curvas, de resfriamento e de aquecimento.

Para a curva de resfriamento o sinal SPPE manteve-se estável de 38 °C até 17 °C, afirmando-se assim que não houve mudanças estruturais significativas na amostra que implicassem na forma de condução do calor. De 17 °C até 15 °C há uma pequena queda no sinal, resultado do início da solidificação do material. Isso ocorre, pois uma vez que o material está se solidificando o calor ali propagado pela radiação também contribui para a mudança de estado físico do material. No entanto, quando a solidificação encerra, o material possui uma estrutura mais uniforme e compacta que contribui de forma a aumentar o valor do sinal SPPE. Devido a isto há uma forte elevação no sinal entre as temperaturas de 15 °C a 10 °C, quando o material já se apresenta sólido e tendendo a se estabilizar em uma nova fase (estrutura cristalina) até os 3 °C.

Para o resfriamento, observou-se então uma temperatura de 17 °C para o início de uma transição de estado para o óleo de coco, valor este diferente do

encontrado na literatura, que é em torno dos 25 °C. Essa diferença de 6 °C está diretamente relacionada ao fenômeno do supercongelamento. Este fenômeno é caracterizado quando um material em seu estado líquido assim permanece mesmo abaixo do seu ponto de fusão, em um estado metaestável, o qual é sustentado pelo material até certa temperatura mínima (PF-ponto de fluidez), 17 °C neste caso. Isto ocorre em materiais geralmente muito viscosos, pois a alta viscosidade oferece uma grande resistência ao fluxo de suas moléculas e, assim, impedindo-as de se moverem para posições relativas a um arranjo mais organizado, característico do estado sólido [78].

Para o aquecimento, uma vez que nesta amostra o efeito do supercongelamento é evidente, era esperado um curso diferente desta curva em relação ao resfriamento. O aquecimento iniciou-se também nos 3 °C e logo aos 5 °C já apresentava uma queda abrupta. No entanto essa queda não se encerra no ponto de fusão do material. Há um pequeno patamar (que foi reprodutivo por diversas vezes) entre as temperaturas de 10 °C e 20 °C. Isso ocorre porque a composição desses óleos envolve diversos ácidos graxos, já descritos, cada um possuindo um ponto de fusão diferente. Nesta faixa de temperatura os ácidos que podem estar associados na liquefação de parte da amostra são o linoleico, o oleico e o caprílico, cujos pontos de fusão são 5 °C, 16,3 °C e 16,5 °C, respectivamente, e juntos podem somar 18,9% da composição do óleo de coco. Como no aquecimento não há o estado metaestável, ou seja, não há um atraso de suas modificações estruturais relativas à variação de temperatura, essas mudanças parciais são mais evidentes, uma vez que são função de um ou mais ácidos graxos. Dos 20 °C até os 25 °C há uma nova queda, sendo nesta temperatura o valor característico encontrado para o ponto de fusão do material. Dos 25 °C até os 38 °C o sinal permanece estável e o patamar é o mesmo encontrado do estado líquido para a curva de resfriamento.

Uma vez que temos diferentes valores do sinal SPPE em função da estrutura da amostra, conseqüentemente há diferenças nos valores de difusividade térmica de cada estado/temperatura. A difusividade foi obtida resfriando-se a amostra. A figura 5.10 apresenta os dados obtidos para cada temperatura específica:

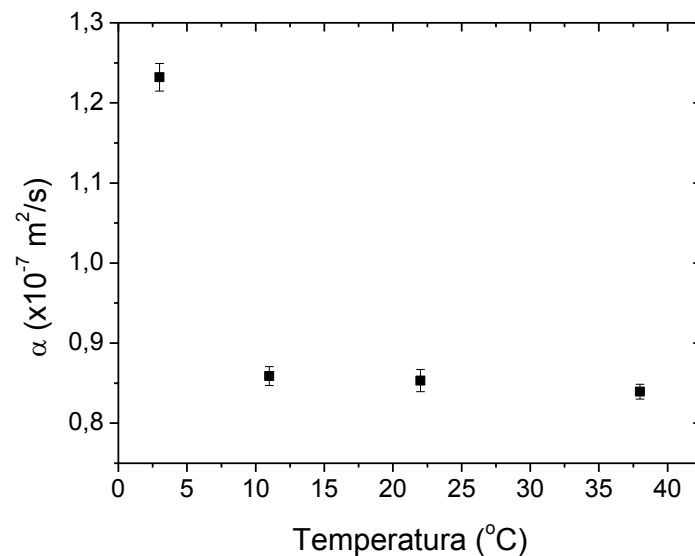


Figura 5.10: Difusividade térmica do óleo de coco em função da temperatura.

Como esperado pelas equações (2.69) e (2.72), quanto maior o sinal SPPE, maior o valor de difusividade encontrado (quando todos os outros parâmetros são mantidos fixos). Dessa forma observamos valores bem próximos de difusividade para as temperaturas de 38 °C, 22 °C e 11 °C, todas em torno de $0,85 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Já em 3 °C, quando a amostra já se apresenta estruturalmente como um sólido compacto, o valor de difusividade se eleva para $1,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Em geral, sabe-se que materiais mais densos ou com sua estrutura cristalina mais organizada favorecem a condução de calor e, por isso, apresentam valores de difusividade mais altos.

As medidas de difusividade em função da temperatura foram realizadas no sentido de resfriamento da amostra. Isso se deve ao fato de ser mais fácil iniciar o experimento em uma temperatura na qual a amostra está em sua fase líquida já que à temperatura ambiente ela se apresenta neste estado. No entanto, qual seria a difusividade da amostra na transição de fase? É certo que irá depender do histórico térmico, se o material está sendo resfriado ou aquecido, e deverá ter um valor dentro do intervalo que é obtida nos processos dinâmicos de aquecimento ou resfriamento. Por se tratar de um processo dinâmico, caso a amostra fosse mantida por um longo período em uma determinada temperatura durante a transição, é esperado que o valor da difusividade encontrado se aproxime do valor que seria encontrado para o

aquecimento. Neste processo não ocorre a formação do estado metaestável, o qual é instável, diferentemente do que acontece no resfriamento. Dessa forma espera-se que a difusividade da amostra, quando se encontra nesta região de transição por um longo período, se aproxime do valor encontrado no aquecimento.

Como complementação e aferição das mudanças de comportamento do sinal nas referidas temperaturas da figura 5.9, segue o gráfico do resultado obtido para medidas de transmitância óptica do óleo de coco, na figura 5.11.

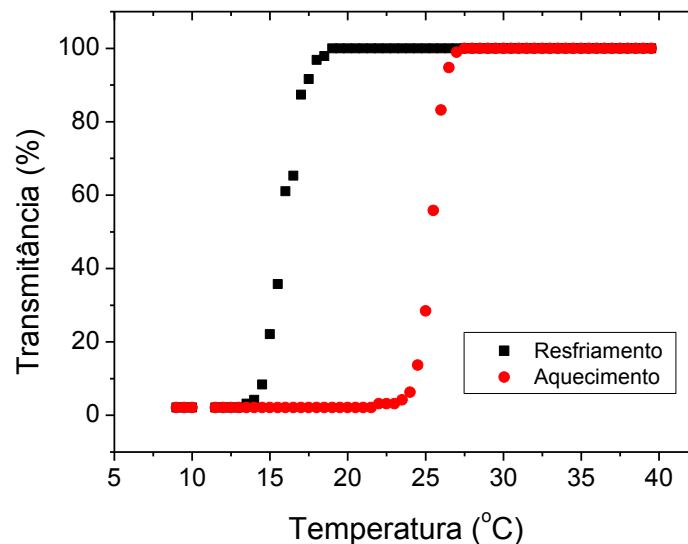


Figura 5.11: Transmitância óptica em função da temperatura para o óleo de coco.

Neste gráfico as diferenças de caminho entre resfriamento e aquecimento são evidentes em função do efeito do supercongelamento. No resfriamento a queda da transmitância se dá em torno de 17 °C, quando os cristalites formadores da estrutura sólida se tornam evidentes interferindo na passagem do feixe de radiação pelo meio, além de causarem aumento na densidade e viscosidade da amostra.

Essa temperatura é compatível com a apresentada na figura 5.9, de resfriamento, quando o sinal SPPE começa a se elevar. No aquecimento, a amostra permanece totalmente opaca até os 25 °C, dando início à fusão do material e quebrando os cristais formados, começando a transmitir luz uma vez que o óleo de coco é translúcido quando líquido. Essa temperatura de 25 °C de transmitância afere

também o término da variação da mudança do sinal SPPE em função da temperatura, também nos 25 °C.

O resultado de transmissão óptica obtido com o óleo de coco é bastante importante, pois reforça a discussão anterior sobre o comportamento do sinal SPPE deste material com a temperatura. Conforme visto nas medidas de amplitude do sinal SPPE com temperatura, na transmissão óptica também foram verificados: o fenômeno do supercongelamento e a fusão na região de temperatura encontrada na literatura para este óleo, que é em torno de 25 °C. Essa montagem contribui por complementar e confirmar satisfatoriamente fenômenos e propriedades físicas observados na metodologia fotopiroelétrica.

É importante observar que os óleos são misturas complexas, formados por multicomponentes, como compostas pelos ácidos mostrados na tabela 4.2. Os ácidos graxos que os compõe não se comportam como se estivessem isolados, mas sim, formam novas estruturas moleculares com propriedades físicas específicas, com um resultado não de uma média, mas sim de um complexo compromisso coletivo entre as diversas moléculas componentes.

Além disso, para as repetições realizadas para os ciclos de resfriamento e aquecimento, a amostra não apresentou modificações químicas ou estruturais permanentes. Os processos térmicos envolvidos são reversíveis já que os ciclos de resfriamento e aquecimento iniciam e terminam no mesmo ponto para as temperaturas iniciais e finais, em 3 °C e 38 °C. Em nível de comparação, este é um processo diferente do que ocorre com a margarina. Esta quando aquecida acima de 40 °C, perde sua característica de emulsão das fases de água e óleo se separam, não se unindo novamente quando resfriadas [22].

5.2.2. Biodiesel de Coco

O biodiesel de coco aqui analisado foi produzido pelo processo de transesterificação na rota etílica com o mesmo óleo bruto analisado no tópico anterior. Tanto o acompanhamento do sinal como a obtenção da difusividade térmica e medidas de transmitância óptica foram realizados. No entanto, uma vez que nosso aparato experimental para variação de temperatura na célula SPPE

atinge o mínimo de 2 °C, com segurança, não foi possível analisar completamente este biodiesel uma vez que seus pontos de névoa e fluidez são 5 °C e – 3 °C, respectivamente.

Dessa forma, a amostra não chegou a se solidificar por completo, mas somente até o início da formação dos cristalites. De qualquer modo, ainda assim foi possível interpretar coerentemente os resultados obtidos até os 3 °C. Abaixo, na figura 5.12, o gráfico do acompanhamento do sinal SPPE com a temperatura:

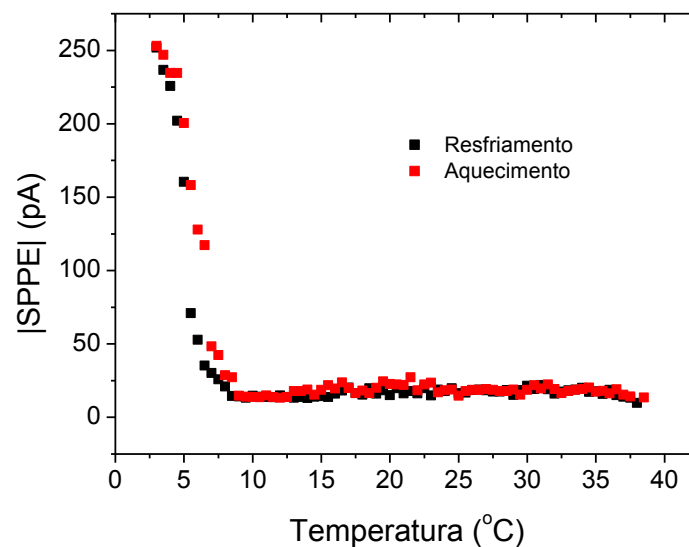


Figura 5.12: Sinal SPPE em função da temperatura para o biodiesel de coco.

Uma pequena oscilação no sinal pode ser observada entre as temperaturas de 20 °C e 15 °C. Isso pode estar associado à formação de pequenos cristais dos ácidos graxos caprílico e oleico, cujas mudanças de fase ocorrem próximas a este intervalo, influenciando na condução do calor pelo meio, tanto na curva de resfriamento como na curva de aquecimento.

O ponto de névoa do biodiesel é caracterizado pela formação de pequenos cristais em todo material. A partir deste ponto o meio começa a ganhar opacidade devido à formação de uma névoa. Até o referido ponto a amostra se comporta como líquido. Como para o biodiesel de coco o ponto de névoa é 5 °C, desde os 40 °C (no resfriamento) o sinal permanece estável em torno de um mesmo valor e somente a partir deste ponto percebemos uma variação do sinal SPPE. Uma

vez que se inicia a formação dos cristais, que ficam distribuídos na fase líquida, a estrutura da amostra se torna mais favorável à condução do calor, então, abaixo dos 5 °C o sinal SPPE se eleva até a temperatura limite do aparato. Neste intervalo de temperatura os cristalites vão aumentando em número e crescendo, aumentando a viscosidade do material.

O mesmo comportamento é observado na curva de aquecimento. Dos 3 °C até os 5 °C há uma queda no sinal e a partir daí ele fica estável em torno do mesmo patamar observado na curva de resfriamento, caracterizado pelo estado líquido.

Importante citar que este comportamento do sinal SPPE é idêntico para ambas as curvas, seguindo o mesmo caminho, diferentemente do seu óleo precursor. Isso se deve ao fato de que as moléculas de biodiesel são menores que as do óleo, uma vez que passaram pelo processo de transesterificação e as cadeias de carbono foram reduzidas pelas quebras das ligações. Dessa forma o biodiesel se torna um material menos viscoso, permitindo aos ácidos graxos alguma independência em relação aos outros compostos moleculares. Sua mobilidade permite, então, que se organizem estruturalmente ao longo da amostra, o que não acontece nos óleos, onde esses ácidos estão presos à molécula de glicerol. Portanto, não é observado aqui no biodiesel o fenômeno de supercongelamento, e assim, não há formação do estado metaestável e nenhum atraso entre um comportamento térmico e outro, sendo o percurso de ambas as curvas o mesmo.

A difusividade térmica foi obtida nos mesmos pontos específicos de temperatura para o óleo. O comportamento deste parâmetro para o biodiesel de coco é apresentado abaixo:

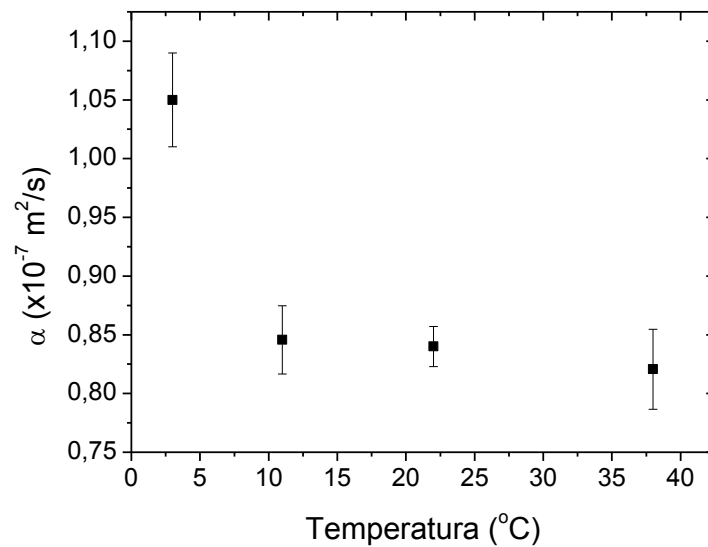


Figura 5.13: Difusividade térmica em função da temperatura para o biodiesel de coco.

Para a difusividade a mesma discussão feita para o óleo é válida para o biodiesel. Enquanto líquido, como no caso das temperaturas de 38 °C, 22 °C e 11 °C, a difusividade permanece em torno de um mesmo valor, entre 0,82 e 0,84 $\times 10^{-7}$ m²/s. Mas já quando se iniciam a formação dos cristalites, favorecendo a condução do calor e, conseqüentemente, o aumento do sinal SPPE, um aumento da difusividade também era esperado. É o que de fato ocorre já que em 3 °C a difusividade tem um valor médio de 1,05 $\times 10^{-7}$ m²/s.

Confirmando o comportamento obtido da amplitude do sinal SPPE, a seguir está apresentado o gráfico obtido para a transmitância óptica para o biodiesel de coco, na figura 5.14.

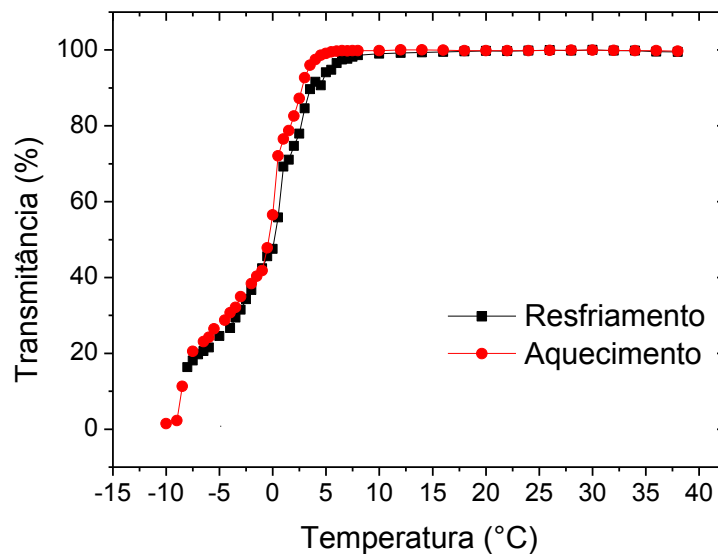


Figura 5.14: Transmitância óptica para o biodiesel de coco em função da temperatura.

Da mesma forma que no comportamento do sinal SPPE, a transmitância óptica se manteve estável até o ponto de névoa do biodiesel, em 5 °C. Com a formação da névoa, a amostra se torna esbranquiçada, impedindo a passagem do feixe de radiação e assim diminuindo a transmitância a partir deste ponto. Como seu ponto de fluidez é em -3 °C, esta medida foi conduzida até os -10 °C para maior análise do comportamento relacionado à transmissão óptica. O ponto de fluidez é caracterizado quando os núcleos cristalinos formados a partir do ponto de névoa se disseminam por toda amostra, crescem e favorecem a formação de uma estrutura sólida, e assim perdendo sua característica de fluidez. No entanto, uma vez que esta metodologia é caracterizada apenas pela análise da passagem ou não de luz, em -3 °C não é observada grande mudança na transmitância uma vez que a formação dos cristais se iniciou em 5 °C e a partir daí começaram a espalhar o feixe de radiação.

Ambas as curvas, de resfriamento e aquecimento, até os -10 °C apresentam o mesmo comportamento, o mesmo caminho, até chegarem em 5 °C, quando o biodiesel é totalmente líquido, livre da formação dos cristalites. Em função deste comportamento reforça-se a conclusão da não observação do fenômeno de supercongelamento neste biodiesel, já que é um material com viscosidade mais baixa. Além disso, a mudança do comportamento do sinal SPPE em 5 °C se reforça

com os dados encontrados pela transmitância, onde há também uma variação na curva em 5 °C, confirmando nossa determinação do PN-ponto de névoa.

5.2.3. Óleo de Babaçu

O óleo de babaçu aqui analisado foi obtido comercialmente, produzido pela empresa EBPM Cosméticos, de São Paulo, SP. Ao analisar sua composição em ácidos graxos percebe-se que ela é bastante semelhante à do óleo de coco, vide tabelas 4.2 e 4.3. Na literatura os pontos de fusão de ambos os óleos também são próximos, o que nos induziria a pensar que o comportamento térmico seria também semelhante. No entanto, o comportamento da amplitude do sinal mostrado abaixo se apresenta de forma diferente:

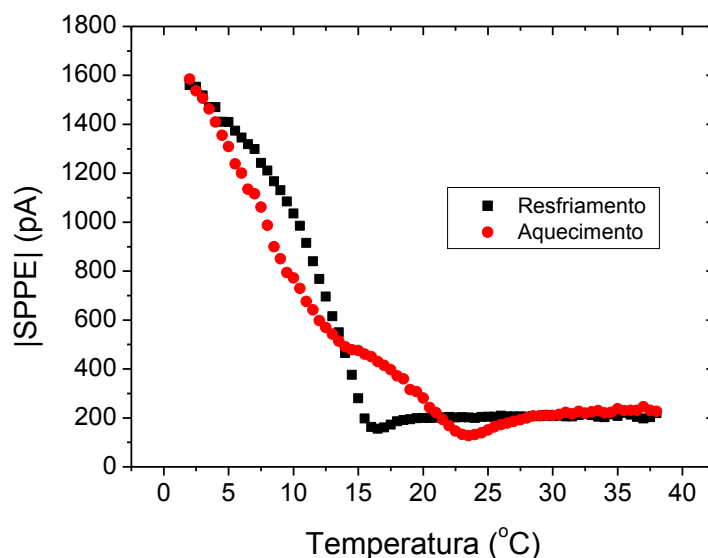


Figura 5.15: Amplitude do sinal SPPE em função da temperatura para o óleo de babaçu.

Para a curva de resfriamento o sinal apresenta comportamento semelhante até os 15 °C, ou seja, valor estável em seu estado líquido até aproximadamente 17 °C e uma pequena queda entre 17 °C e 15 °C, devido à contribuição do calor na mudança de estado físico. No entanto, o sinal SPPE é elevado até valores mais altos de intensidade de 17 °C até 3 °C e não se reestabiliza

em um novo patamar como no óleo de coco, mas sim parece se elevar para temperaturas mais baixas, embora já em taxas menores, caracterizando uma estrutura molecular mais organizada e, conseqüentemente, favorecendo a condução do calor.

Já no caso do aquecimento o caminho percorrido pelo sinal SPPE é diferente quando comparado ao do óleo de coco. O sinal diminui com taxas não muito diferentes até os 23 °C, indicando influências de componentes diferentes, e se estabiliza em torno dos 27 °C, na mesma faixa de valores encontrados para o resfriamento, caracterizando novamente o estado líquido do material. Assim determinamos a temperatura de fusão do óleo em torno de 25-26°C. Dessa forma confirma-se que as misturas de ácidos graxos são complexas e qualquer variação na composição e/ou concentração de cada ácido implica em mudanças que dependem da reação mútua entre eles, e não somente de uma média relativa a concentração individual de cada um.

De qualquer modo, no caso do óleo de babaçu, que também é um óleo considerado viscoso, há o surgimento do fenômeno de supercongelamento. No resfriamento há formação do estado metaestável, onde uma alta viscosidade impede o fluxo das moléculas, e somente aos 17 °C ele apresenta mudanças de estado físico, e não em 25 °C como encontrado na literatura e pela curva do comportamento do sinal SPPE no aquecimento.

A seguir o gráfico da figura 5.16 que apresenta os valores de difusividade térmica encontrados para o óleo de babaçu para as temperaturas de 38 °C, 22 °C, 11 °C e 3 °C, obtidos nessa ordem, ou seja, resfriando-se a amostra.

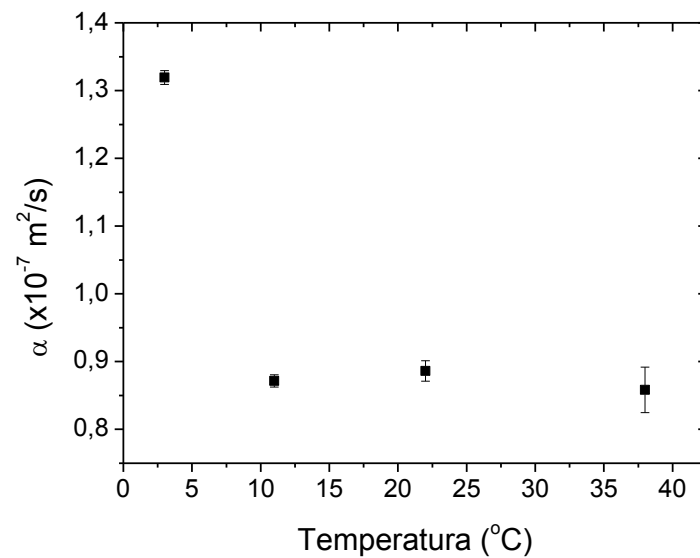


Figura 5.16: Difusividade térmica do óleo de babaçu em função da temperatura.

Em face dos valores encontrados próximos à temperatura de 3 °C possuírem uma taxa de elevação mais elevada quando comparada à encontrada pelo óleo de coco, era de se esperar um valor de difusividade térmica mais alto, o que realmente ocorre. Pelo gráfico, observam-se valores em torno de $0,85 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ quando a amostra apresenta consistência mais líquida e um valor de $1,32 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ quando mais sólida, valor este maior que o do óleo de coco, que foi de $1,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Para o óleo de babaçu a medida de transmitância óptica também foi realizada, seguindo o resultado encontrado na figura 5.17.

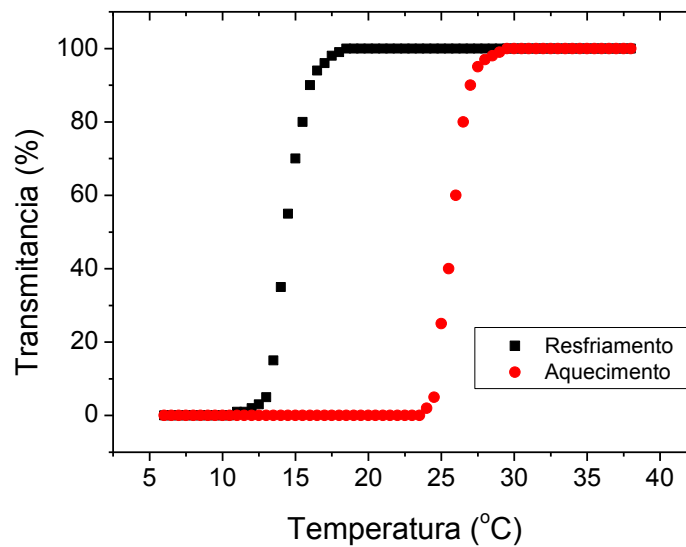


Figura 5.17: Transmittância óptica para o óleo de babaçu em função da temperatura.

Uma vez que a transmittância depende exclusivamente da passagem de luz ou não pela amostra, os gráficos de transmittância dos óleos de coco e babaçu são parecidos já que seus pontos de fusão são próximos. Por meio dos experimentos de transmittância obtidos para o resfriamento e o aquecimento, confirmam-se as mudanças encontradas no comportamento da amplitude do sinal SPPE para ambas as curvas, além da confirmação do surgimento do fenômeno de supercongelamento para o óleo de babaçu.

5.2.4. Biodiesel de Sebo Bovino

O biodiesel de sebo bovino foi obtido comercialmente da empresa Fertibom/Biomax, da cidade de Catanduva, SP.

Todos os procedimentos realizados para as amostras anteriores também foram feitos para o biodiesel de sebo: acompanhamento da amplitude do sinal SPPE, difusividade térmica e transmittância óptica, todos em função da temperatura. A seguir apresenta-se o gráfico da amplitude do sinal SPPE como função da temperatura, na figura 5.18.

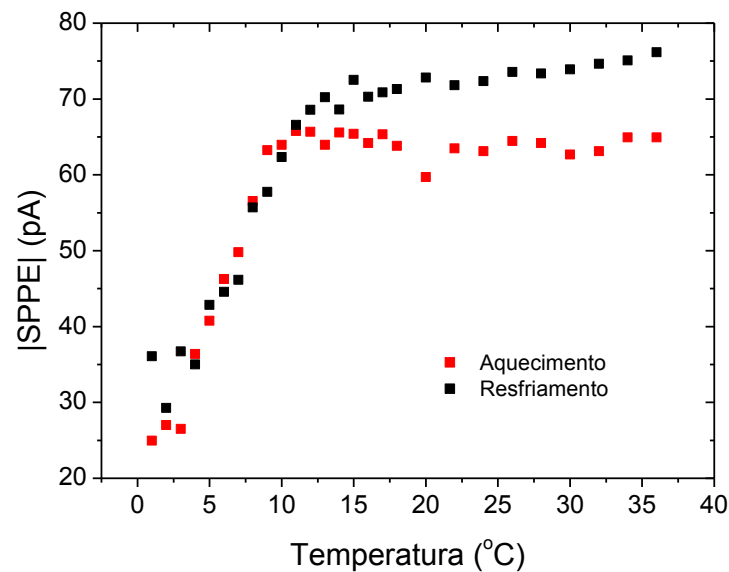


Figura 5.18: Amplitude do sinal SPPE do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.

O biodiesel de sebo tem seus pontos de névoa e fluidez em 15 °C e 12 °C respectivamente. Então, de 38 °C a 15 °C, no resfriamento, o material permanece em sua forma líquida, sem a presença significativa de cristais formados em seu meio. O comportamento do sinal SPPE se mantém praticamente estável nesta faixa de temperatura, caracterizando seu estado líquido. Em torno de 12 °C há uma mudança no comportamento do sinal, indicando, assim, que há uma modificação na estrutura molecular resultante do aparecimento dos pequenos cristais desde o ponto de névoa e seu crescimento. No entanto, formando-se os cristais, era de se esperar que uma estrutura sólida mais organizada e compactada produzisse elevação do sinal SPPE, já que geralmente materiais sólidos (ou com uma melhor estrutura organizacional) favorecem a condução do calor. Todavia uma observação visual dessa amostra nessa região de temperatura indica um material sem fluidez, mas ainda de consistência pastosa. Nota-se que do ponto de névoa, em 15 °C, até os 3 °C, o sinal decresce. Isso pode ser característico de uma mudança de estado físico larga, característica em alguns óleos e gorduras. Portanto, pode-se dizer que a transição para o estado sólido, e uma estrutura mais organizada, ainda não foi concluída (como no caso dos óleos de coco e babaçu), mas sim, que mesmo abaixo do ponto de fluidez a amostra ainda passa pelo processo de mudança de estado

físico. Dessa forma as ondas térmicas sofrem esta interferência e ainda decaem com a diminuição da temperatura.

O mesmo acontece para a curva de aquecimento. O sinal de 3 °C até temperaturas próximas de 15 °C sofrem um aumento de intensidade. A partir dos 15 °C ele se mantém estável, caracterizando um material totalmente líquido sem quaisquer mudanças físicas na amostra. Além disso, nota-se que as curvas apresentam o mesmo comportamento to no aquecimento como no resfriamento, indicando o não surgimento do fenômeno do supercongelamento, como esperado para amostras de viscosidades menores. Nesta curva a anomalia registrada na região entre 15 °C e 18 °C pode estar relacionada com o ponto de névoa, neste caso com os pequenos cristais ainda dissolvidos na fase líquida sendo fundidos.

Uma vez que o sinal SPPE foi decrescendo com a temperatura, esperamos então um valor de difusividade térmica para a temperatura de 3 °C abaixo dos valores de difusividade para temperaturas mais altas. Abaixo os resultados obtidos no sentido de resfriamento da amostra, nas temperaturas de 38 °C, 22 °C, 11 °C e 3 °C.

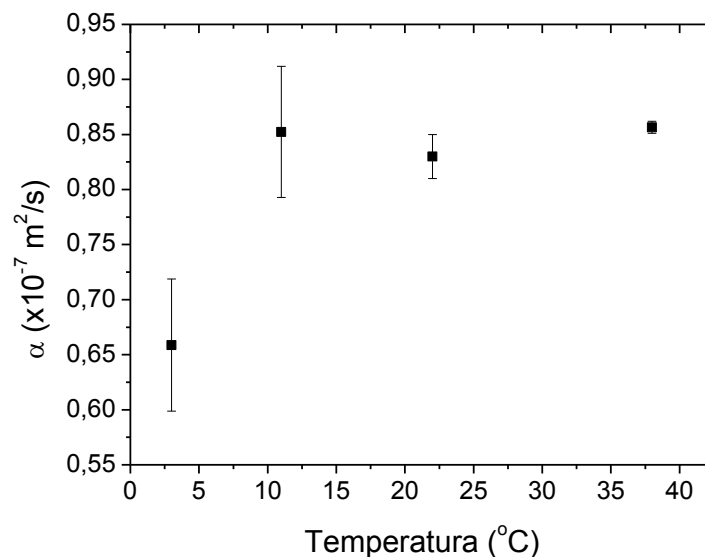


Figura 5.19: Difusividade térmica do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.

Como esperado a difusividade térmica, quando a amostra é líquida, se manteve entre valores característicos dos óleos neste estado físico, em torno de $0,85 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Além disso, com a diminuição do sinal em $3 \text{ }^\circ\text{C}$, a difusividade também apresentou queda, indo para o valor de $0,66 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, compatível com o comportamento do sinal observado na figura 5.18.

Na figura 5.20, o gráfico obtido de transmitância óptica para o biodiesel de sebo bovino.

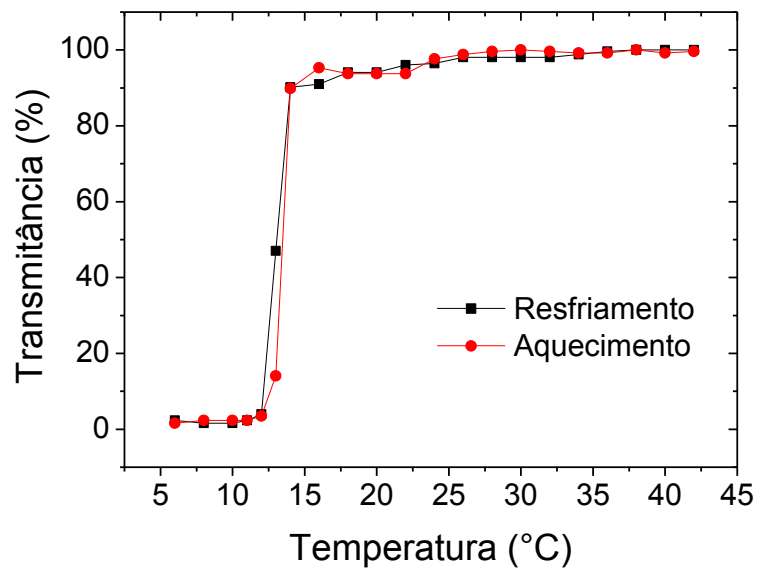


Figura 5.20: Transmitância óptica do biodiesel de sebo bovino em função da temperatura.

A curva de transmitância mostra claramente a formação de cristais a partir do ponto de névoa, em $15 \text{ }^\circ\text{C}$, quando o feixe começa a ser espalhado e a intensidade de luz que chega ao potenciômetro diminui até chegar a 0%. Tanto na curva de resfriamento como na de aquecimento o material passa a transmitir luz no mesmo ponto, em torno do ponto de névoa, confirmando a mudança de estado vista pelo acompanhamento da amplitude do sinal SPPE. Portanto, ele não apresenta o fenômeno do supercongelamento, característica de um material pouco viscoso.

6. Conclusões e Perspectivas Futuras

Este trabalho de tese foi desenvolvido entre teoria, montagem do aparato experimental e apresentação e discussão dos resultados obtidos. O projeto de tese teve como principal objetivo o estudo do comportamento térmico de amostras líquidas e pastosas, como biodiesel e óleos precursores. As suas propriedades físicas foram obtidas em função da temperatura, visando observar transições de fase e mudanças físicas e/ou químicas na amostra. Para este fim foram utilizadas as metodologias fotopiroelétrica e de transmissão óptica.

Primeiramente, a metodologia a ser aplicada foi estudada visando à determinação de condições de contorno que favorecem aproximações algébricas para os modelos fotopiroelétricos que foram aplicados. Desenvolvendo a equação de difusão do calor com as condições adotadas, mostrou-se como resultado final as equações de amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico. Com as células PPE prontas a calibração foi realizada utilizando amostras com parâmetros térmicos bem conhecidos na literatura, de modo a termos confiabilidade nos resultados obtidos para os óleos precursores e seus respectivos tipos de biodiesel.

Aplicando a metodologia em temperatura ambiente para determinação dos parâmetros difusividade e efusividade térmicas, e conseqüentemente a condutividade térmica, percebemos que a técnica se apresenta eficaz e bastante adequada na aplicação para materiais líquidos e pastosos. Para a configuração SPPE o modo de varredura de espessura apresentou-se mais adequado para materiais líquidos e apresentando incertezas baixas, em torno de 5%, para determinação da difusividade térmica das amostras. A configuração IPPE, utilizando a condição de amostra e sensor opticamente opacos e termicamente grossos, permitiu a determinação da efusividade térmica com incertezas abaixo dos 5%. A grande vantagem destas configurações é a não necessidade de uma medida de calibração do sensor ou sinal. Além disso, para a difusividade térmica obtida por meio da varredura de espessura da amostra, o parâmetro não está ligado diretamente à precisão da medida da espessura da amostra, mas sim à sua variação ao logo da realização do experimento. Outra vantagem é a não variação do sinal em função da frequência de modulação da radiação, já que esta é mantida fixa, e que

pode ocorrer entre a absorção do feixe na superfície pintada de preto e o caminho a percorrer pela folha e alumínio. Dessa forma é possível a obtenção com boa precisão da condutividade térmica, parâmetro bastante importante nos processos de análise térmica. Dados os resultados obtidos, podemos afirmar que a metodologia fotopiroelétrica foi sensível na identificação em mudanças estruturais que ocorrem durante a transesterificação dos óleos, já que os parâmetros apresentam diferenças entre óleos e seus tipos de biodiesel, assim como apresentam também uma tendência a pequenas diferenças entre cada tipo de óleo e cada tipo de biodiesel. Isso se deve ao fato de cadeias de ácidos graxos diferentes presentes em cada amostra e o tamanho de cada cadeia carbônica.

Dado o bom desempenho obtido pelo aparato para temperatura ambiente foram conduzidas, então, medidas com variação de temperatura. Os resultados obtidos revelaram variações significativas do comportamento do sinal SPPE para as amostras em torno das temperaturas correspondentes aos pontos de mudanças estruturais: ponto de fusão (transição de fase), ponto de névoa e ponto de fluidez. Em consequência, os dados obtidos de difusividade térmica também se mostraram sensíveis a mudanças físicas, já que valores encontrados entre os estados sólido e líquido das amostras foram diferentes. Além disso, os dados obtidos pelo comportamento da amplitude do sinal SPPE em função da temperatura permitiram a discussão a respeito de amostras viscosas que apresentam o efeito do supercongelamento. A metodologia PPE foi sensível a este fenômeno, apresentando diferenças entre valores do sinal em mesmas temperaturas na região de mudança de estado físico dos materiais viscosos quando resfriados ou aquecidos, como os óleos. Já para os materiais menos viscosos, como os diferentes tipos de biodiesel, o sinal SPPE, tanto para o aquecimento como para o resfriamento, apresentou comportamentos semelhantes nas mesmas temperaturas, caracterizando o não aparecimento do efeito de supercongelamento para estas amostras.

Como a finalidade de certificar estas mudanças nas respectivas temperaturas de fusão, ou ponto de névoa, de cada amostra, utilizamos também a metodologia de transmissão óptica para identificação das mudanças de estado físico. Esta metodologia se utiliza de conceitos diferentes dos utilizados na PPE, no entanto apresentou resultados promissores e coerentes com os encontrados pelo comportamento da amplitude do sinal SPPE. Ambos os dados se complementam e

se reforçam, indicando as mudanças de estados físicos nas mesmas temperaturas para uma metodologia ou outra, e evidencia o efeito do supercongelamento para amostras viscosas com curvas diferentes para aquecimento e resfriamento. Para amostras menos viscosas, os caminhos percorridos pelo sinal de transmissão, no resfriamento e aquecimento, são os mesmos, não caracterizando o supercongelamento no caso dos tipos de biodiesel.

Portanto, concluímos que a metodologia PPE juntamente com a de transmissão óptica é eficaz e aplicável a amostras líquidas e pastosas, tanto em temperatura ambiente como em processos com variação de temperatura. Os dados se mostraram sensíveis a mudanças composicionais, estruturais, físicas e/ou químicas de cada tipo de amostra.

Ainda, concluímos que o estudo das propriedades térmicas destas amostras se faz necessário para ciência, tecnologia e indústria, já que estes materiais são de grande importância desde a economia até a agronomia. Os óleos podem ser usados tanto como fonte de produção para o biodiesel como na indústria alimentícia ou de cosméticos. Devido à grande extensão territorial brasileira e sua imensa variedade de oleaginosas, cada tipo de biodiesel deve ser analisado por ser uma importante e potencial alternativa de energia renovável ao diesel derivado do petróleo. Sendo todos estes materiais líquidos ou pastosos, a metodologia fotopiroelétrica se apresenta bastante apropriada em termos de eficiência e aplicabilidade no estudo destes materiais.

Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, de continuidade do trabalho e da promissora aplicação desta metodologia, pretende-se implantar o sistema de elementos *peltier* também na célula IPPE e assim ser possível identificar a condutividade térmica em função da temperatura.

Outro desenvolvimento promissor é a confecção da célula DSPPE, de duplo sensor fotopiroelétrico, já com a inserção dos elementos necessários para a varredura de temperatura da amostra e obtenção direta da difusividade e

efusividade, e, conseqüentemente, a condutividade térmica dos materiais de maneira rápida e eficaz.

Ainda para esta metodologia, a inclusão de um motor de passo no modelo SPPE garantiria resultados com incertezas ainda menores. Por meio dele é possível obter com mais precisão o valor da espessura das amostras quando a frequência for variável, ou ainda para varredura de espessura os erros de manipulação e condução manual do experimento seriam eliminados.

A partir de então, com estudos ainda mais elaborados, relacionando os valores de propriedades térmicas encontrados com os materiais e seus componentes, como o quantitativo de ácidos graxos, e sistemas de medida cada vez mais aprimorados esta metodologia se fortalece como uma importante ferramenta no estudo e análise não só de óleos e seus tipos de biodiesel, mas também em outros sistemas de amostras que sejam de interesse industrial, científico ou acadêmico.

7. Referências Bibliográficas

- [01] H. Vargas L. C. M. Miranda, *Photoacoustic and related Photothermal techniques*. Physics Reports. 161:43-101, (1988).
- [02] I. Delgadillo-Holfort, J. de R. Pereira (D), A. O. Guimarães, and E. C. da Silva, *Photothermal investigations of de-emulsification of fat/water-based pasty materials: margarine*, Inter. J. of Thermophys. v. 25, n. 2, p. 587-602 (2004).
- [03] J. Bernal-Alvarado (PD), A. M. Mansanares, E. C. da Silva, S. G. C. Moreira (PD), *Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique*, Rev.Sci. Instrum. 74(1), 697-699 (2003).
- [04] I. Delgadillo-Holfort, B. K. Bein, J. Pelzl, E. C. da Silva, *Quantitative contactless photothermal monitoring of drying in foodstuff materials*, Rev. Sci. Instrum.74(1), 744 - 746 (2003).
- [05] S. Longuemart, A. Garcia Quiroz (D), D. Dadarlat (PV), A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky, J. Marc Buisine, E. C. da Silva, A. M. Mansanares, X. Filip, and C. Neamtu, *An application of the front photopyroelectric technique for measuring the thermal effusivity of some foods*, Instrum. Sci. Technol.30(2), 157-165 (2002).
- [06] S. Longuemart, A. Garcia Quiroz (D), D. Dadarlat (PV), E. C. da Silva, A. M. Mansanares, A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky, J. Marc Buisine, X. Filip, and C. Neamtu, *An application of the Laser induced photopyroelectric effect for measuring the thermal effusivity of some (semi) liquid foodstuffs*, Proc. SPIE vol. 4762, 198-202, ALT01 International Conference on Advanced Laser Technologies, Romênia 2001 (2002).

- [07]. J. de R. Pereira, E. C. da Silva, A. M. Mansanares, and L. C. M. Miranda, *Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements*, Analytical Sci.17, 172-174 (2001).
- [08] J. de R. Pereira, and E. C. da Silva, *Study of margarine thermal behavior from photopyroelectric measurements*, Abstract Book, XII International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Toronto, Canadá (2002).
- [09] S. G. C. Moreira, M. L. S. Albuquerque, A. M. Mansanares, E.C. da Silva, *Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: application to margarine*, Journal de Physique IV, v. 125, p. 849-852, (2005).
- [10] D. Dadarlat, M. Bicanan, A. Frandas, V.V. Morariu, A. Pasca, H. Jalinsk, D. Bicanic, Instr. Sci. Technol. 25(3), 235 (1997).
- [11] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York (1980).
- [12] D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercury, A. Frandas, JAOCS 72(3), 281 (1995).
- [13] D. F. Swinehart, *The Beer-Lambert Law*, J. Chem. Educ., 1962, 39 (7), p 333, 1962.
- [14] D. P. Almond, P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Ed. London: Chapman & Hall, 1996.

[15] A. Mandelis, *Diffusion Waves and Their Uses*. Physics Today, August 29-34, 2000.

[16] R. Toledo, *Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos*. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF 326p., 2003.

[17] F. A. L. Machado, *Metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades térmicas de materiais líquidos e pastosos: Aplicação ao biodiesel*, Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Naturais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF 120p., 2011.

[18] A. O. Guimarães, *Métodos Baseados na Fotoacústica para Caracterização de Materiais Magnetocalóricos*. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências). Campinas – SP. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008.

[19] M. V. Marquezini, *Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo “in vivo” da Toxicidade Metálica em plantas*. Dissertação (Mestre em Física). Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. 89p. 1990.

[20] J. F. Nye, Dunod, *Proprietes Physiquee des Cristaux*, Paris, 1961.

[21] A. F. Padilha, *Materiais De Engenharia – Microestrutura e Propriedades*, HEMUS, Curitiba-PR, 2000.

- [22] J. R. Pereira, *Detecção Fotopiroelétrica em Materiais Líquidos e Pastosos*. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP 153p., 1999.
- [23] A. Mandelis, M. Zver, *Theory of Photopyroelectric spectroscopy of solids*, J. Appl. Phys. 57, 9 4421-4430, (1985).
- [24] D. Dadarlat, M. Chirtoc, C. Nematu, R. M. Câdea and D. Bicanic, Phys. Stat. Sol. (a) 121, K231 (1990).
- [25] A. Salazar, *On the influence of the coupling fluid in Photopyroelectric measurements*, Rev. Sci. Instrum. 74, 1 825-827, (2003).
- [26] C. Glorieux, J. Thoen, G. Bednarz, M. A. White and D. J. W. Geldart, *Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal conductivity near the Curie point of gadolinium*, Phys. Rev. B 52, 17 12770, (1995).
- [27] I. Delgadillo-Holtfort, J. de R. Pereira, A. O. Guimarães and E. C. da Silva, *Photothermal investigation of de-emulsification of fat/water-based pasty materials: Margarine*, International Journal of Thermophysics, 2, 2 587, (2004).
- [28] M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri and R. Pizzoferrato, *Highresolution simultaneous photothermal measurements of thermal parameters at a phase transition with the photopyroelectric technique*, J. Appl. Phys. 72, 3 1096, (1992).

- [29] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*. 2nd ed. Oxford University Press, London, 1959.
- [30] J. Shen, A. Mandelis, *Thermal-wave resonator cavity*. Review Scientific Instruments 66:4999-5005, (1995).
- [31] F. A. L. Machado, E. B. Zanelato, A. O. Guimarães, E. C. Da Silva, A. M. Mansanares, *International Journal of Thermophysics*, v. 33, p. 1848-1855, (2012).
- [32] J. A. P. Lima, E. Marin, M. S. O. Massunaga, O. Corrêa, S. L. Cardoso, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Measurement of thermal properties of liquids mixtures using a thermal wave interferometer*. Applied Physics B: Lasers and Optics 73:151-155, (2001).
- [33] D. Dadarlat, C. Neamtu, M. Streza, C. Socaciu, C. Bele, F. Dulf, *Highly accurate photopyroelectric measurement of thermal diffusivity of vegetable oils*. European Journal of Lipid Science Technology. 111:148-154, (2009).
- [34] D. Dadarlat, M. Chirtoc, C. Nematu, R. M. Cîndea, D. Bicanic, *Inverse Photopyroelectric Detection Method*. Physics Status Solids (a) 121: K231-K234, (1990).
- [35] S. Delencos, M. Chirtoc, H. Sahraoui, C. Kolinsky, J. M. Buisine, *A New Calibration Procedure for the Determination of Thermal Parameters and their Temperature Dependence using the Photopyroelectric Method*. Analytical Science 17: 161-164, (2001).

[36] A. H. Sahraoui, S. Longuemart, D. Dadarlat, S. Delencos, C. Kolinsky, J. M. Buisine, *The application of the photopyroelectric method for measuring the thermal parameters of pyroelectric materials*. Review. Scientific. Instruments 73: 2766-2772, (2002).

[37] A. H. Sahraoui, S. Longuemart, D. Dadarlat, S. Delencos, C. Kolinsky, J. M. Buisine, *Analysis of the photopyroelectric signal for investigation thermal parameters of pyroelectrics materials*. Review Scientific Instruments 74:618-620, 2003.

[38] S. Delencos, M. Chirtoc, A. H. Sahaoui, C. Kolinsky and J. M. Buisine, *Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method*, Rev. Sci. Instrum., 73 (7), 2773-2780, 2002.

[39] M. Chirtoc, E. H. Bentefour, J. S. Antoniow, C. Glorieux, S. Delencos, A. H. Sahraoui, S. Longuemart, C. Kolinsky and J. M. Buisine, *Current mode versus voltage mode measurements of signal from pyroelectric sensors*, Rev. Sci. Instrum, 74, 1 (2003) 1.

[40] ANP - Agência Nacional de Petróleo, *Gás natural e Biocombustíveis*. RDC Nº 7, AOAC0IUPAC Method. 1984. 14th ed., S. Williams (Ed.), in: Official Methods

[41] D. Voet, J. G. Voet, *Bioquímica*. 3ª Ed. Artmed: Porto Alegre, 2006

[42] P. V. Bhale; N. V. Deshpande, S. B. Thombe, *Improving The Low Temperature Properties of Biodiesel Fuel*; *Rewable Energy* (34) p. 794 – 800 (2009).

[43] E. Moretto, R. Fett, *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 150p, 1998.

[44] M. H. Masuchi, R. M. S. Celeghinni, L. A. G. Gonçalves, R. Grimaldi, *Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comercial*. Revista Química Nova. V.31, n.5, p.1053-1057, 2008.

[45] M. Oetterer, M. A. B. Regitano-D'arce, M. H. Sopto, *Fundamentos da Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Analysis of the Association of Official Analytic I Chemists. São Paulo: Ed. Manole, Arlington, VA, p. 513, 2006.

[46] M. Ianoshiro, I. Giolito, *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica* Cerâmica, v.26, p.17-24, 1980.

[47] S. M. Dal Bosco, S. R. Conde, *Nutrição e saúde*, Lajeado: Ed. Univates, 2013.

[48] C. S. F. Trindade, *Microencapsulação de Ingredientes Alimentícios*, Agrobio Envases, Buenos Aires, Argentina, 2010.

[49] Y. M. Shashidhara, S. R. Jayaram, *Vegetable oils as a potential cutting fluid—an evolution*, Tribology International, Elsevier, 2010.

[50] I. A. Khan, E. A. Abourashed, *Leung's encyclopedia of common natural ingredients: used in food, drugs and cosmetics*, Wiley, 3 ed., 2010.

[51] R. Tisserand, R. Young, *Essential oil safety*, 2ed, Churchill livingstone, Elsevier, 2014.

[52] <http://revistavivasaude.uol.com.br/guia/tudo-sobre-o-coco-seco/326/>, acessado em 11 de março de 2014.

[53] J. B. Rossel, B. King, M. J. Downes; *Composition of oil – palm Kernal and coconut oil*, J.Am. Oil Chem. Soc. 62(2) 221-230; 1985.

[54] L. A. Gioielli, *Interesterificação de óleos e gorduras*, Rev. Eng. Alim, 1998.

[55] N. S. Neto, J. R. M. Santos, J. S. Martins, M. S. Freire, J. O. Santos, *Caracterização Química e Físico-Química do Óleo de Coco Extra Virgem*; 5º Encontro Norde-Nordeste de Química; 2013.

[56] R. A. Ferrari, W. L. Souza, *Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes*. Química Nova, São Paulo, v. 32, n.1, p.106-111, 2009.

[57] J. R. O. Lima, R. B da Silva, C. C. M. da Silva, L. S. S. dos Santos, J. R. dos Santos Jr., E. M. Moura, C. V. R. de Moura, *Biodiesel de Babaçu (Orbignya sp.) Obtido por Via Etanólica*, Quim. Nova, 30 (3), 600-603, 2007.

[58] F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamu, C. Wolf, P. A. Z. Suarez, *Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols*, J. Mol. Catal. A: Chem., 209, 29-33, 2004.

[59] <http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>, acessado em 05/02/2014.

[60] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>, acessado em 14 de dezembro de 2009.

[61] I. D. Rabelo, K. E. C. Hatakeyama, C. M. G. S. Cruz, *Estudo de Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em Fritura*, Resumo Congresso, 2002 (<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ea000466.pdf>).

[62] T. K. de Lucena, *O Biodiesel na Matriz Energética Brasileira*, monografia de bacharelado em Economia defendida em julho de 2004, UFRJ, 2004.

[63] D. P. Geller, J. W. Goodrum, *Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity*, *Fuel*, v.83, p.2351-236, 2004.

[64] L. P. Ramos, A. K. Domingos, K. T. Kucek, H. M. Wilhelm, *Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil*, *Biotechnology: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003.

[65] G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, L. P. Ramos, *Manual do Biodiesel*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 340p., 2008.

[66] A. M. Rocha, *Difusividade Térmica de Materiais Por Meio da Técnica de Lente Térmica*, dissertação de mestrado em Ciências Naturais, UENF, 2009.

[67] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus*, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, p. 286, 1998.

[68] L. B. Oliveira, *Biodiesel – Combustível limpo para o transporte sustentável. Alternativas para “ônibus urbanos”*, COPPE/UFRJ, 2001.

[69] L. A. H. Nogueira, E. E. S. Lora, *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*, Interciencia, p. 43, 2000.

[70] A. E. Costa, *Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos*. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e de Alimentos) UFSC, 2010.

[71] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y. M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*. *Catalysis Today*. v 93–95 p. 315–320, 2004.

[72] P. Costa Neto, L. Rossi, G. Zagonel, L. Ramos, *The utilization of used frying oil for the production of biodiesel*. *Química Nova*, v. 23, 2008.

[73] M. Canakci, J. V. Gerpen, *Biodiesel Production From Oils And Fats With High Free Fatty Acids*, *Am. S. of Agric. Eng.*, 44 (6), 1429-1436, 2001.

[74] V. T. Wyatt, M. A. Hess, R. O. Dunn, T. A. Foglia, M. J. Haas, W. N. Marmer, *Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 585, (2005).

[75] M. S. A. Moraes, *Biodiesel de Sebo: Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor A Diesel*; Dissertação de Mestrado, UFRGS; Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, (2008)

[76] J. A. Balderaz-López, A. Mandelis, J. A. Garcia, *Thermal-wave resonator cavity design and measurements of the thermal diffusivity of liquids*. Review Scientific Instruments 71:2933-2937, 2000.

[77] A. B. Rangel, *Estudos Aplicados a Materiais Líquidos e Pastosos Utilizando a Metodologia de Medidas Dielétricas com Variação de Temperatura*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, UENF, 2014.

[78] J. V. Quagliano, *Chemistry*, Copyright by Prentice- Hall Inc, 1973.