

**Metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades
térmicas de materiais líquidos e pastosos: Aplicação ao
biodiesel**

FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JANEIRO- 2011

**Metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades
térmicas de materiais líquidos e pastosos: Aplicação ao
biodiesel**

FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO

"Tese de doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Ciências Naturais."

Orientador: Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JANEIRO - 2011

Metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades térmicas de materiais líquidos e pastosos: Aplicação ao biodiesel

FRANCISCO DE ASSIS LÉO MACHADO

"Tese de doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Ciências Naturais."

Aprovado em 17 de janeiro de 2011.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Manoel Mansanares (D.Sc. Física) – UNICAMP - SP

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva (D.Sc. Física) – UENF - RJ

Prof. Dr. Helion Vargas (D.Sc. Física) – UENF - RJ

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (D.Sc. Física) – UENF - RJ

ORIENTADOR

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Getúlio e Joelma.

Agradecimentos

A Deus pelo apoio em virtude de minha fé;

Aos meus pais Getulio e Joelma pela força, incentivo e apoio ao longo de toda minha vida;

Ao professor Edson Corrêa da Silva pela oportunidade, amizade, integridade e orientação ao longo desses quatro (04) anos;

Ao professor André Oliveira Guimarães pela ajuda nas medidas experimentais e sugestões nas discussões dos resultados;

Ao professor Helion Vargas por estar sempre disposto a ajudar e colaborar com os assuntos pertinentes ao laboratório;

Ao professor Paulo César Muniz de Lacerda Miranda pela preparação de diversas amostras realizadas neste trabalho.

Aos professores Marcelo da Silva Stiel e Maria Priscila Pessanha de Castro pelo fornecimento de amostras de óleo vegetais e gorduras animais, bem como, de amostras de biodiesel e diesel de petróleo.

A todos os professores do LCFIS-UENF que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho, em especial prof. Roberto da Trindade Faria Jr, pelo apoio e incentivo desde o início da minha graduação;

Ao doutorando Erick Bernabé e bolsistas de iniciação científica Emerson Canzian e Thales Custódia pela ajuda nos experimentos e vivência ao longo do doutorado;

Ao doutorando Milton Baptista Filho pela amizade desde a graduação e ajuda no tratamento dos dados experimentais;

Aos técnicos do LCFIS-UENF nas pessoas de Luiz Antônio Meirelles, Israel Esquef e Sérgio Dutra pelo apoio na elaboração deste trabalho;

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PGCN) Edson Terra pela boa vontade em ajudar nos assuntos burocráticos;

A todos os meus amigos do LCFIS-UENF pelo companheirismo e vivência ao longo destes nove (9) anos de LCFIS;

A toda minha família pela força na realização deste trabalho;

A Universidade Estadual do Norte Fluminense pela formação desde a minha graduação

A Capes, CNPq e Faperj pelo suporte financeiro na elaboração deste trabalho;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1. Técnicas Fototérmicas	1
1.1 – Generalidades...	1
1.2 – Algumas Técnicas de Detecção Fototérmica	3
1.3 – Instrumentação Básica para Técnicas Fototérmicas.....	7
1.4 - Vantagens das Técnicas Fototérmicas sobre a Espectroscopia Óptica Convencional.....	8
CAPÍTULO 2. Difusão do Calor.....	10
2.1 - Mecanismos Básicos de Transferência de Calor.....	10
2.2 – Equações Diferenciais para a condução do calor.....	11
2.2.1 - Equação de difusão de calor: Caso unidimensional.....	15
2.3 - Ondas Térmicas.....	16
2.3.1 - Teoria e Matemática Básica de Ondas Térmicas.....	16
2.3.2 – Características Gerais das Ondas Térmicas.....	20
CAPÍTULO 3. Técnicas Fotopiroelétricas	24
3.1 - Detecção Fotopiroelétrica.....	24
3.2 - Materiais Piroelétricos.....	25
3.3 - Sensores Piroelétricos – Geração e Detecção do Sinal.....	27
3.4 – Modelos Fotopiroelétricos (PPE).....	33
3.4.1 – Modelo Standard (SPPE).....	33
3.4.2 – Casos Especiais e suas Interpretações.....	38
3.4.2.1 – Caso (A). Sensor termicamente grosso ($1 < a_p L_p$).....	39
3.4.2.2- Caso (B). Sensor termicamente fino ($1 > a_p L_p$).....	49
3.4.3 - Modelo Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas (TWRC).....	52
3.4.4 - Modelo Inverso – IPPE.....	54

3.4.4.1 - Vantagens do caso Sensor e Amostra Termicamente Grosso em relação ao caso Sensor Termicamente Fino e Amostra Termicamente Grossa.....	57
3.4.5 - Modelo Duplo Sensor Piroelétrico (DSPPE).....	58
 CAPÍTULO 4. Medidas de Efusividade e Difusividade Térmica de Amostras de Óleos Vegetais e Biodieseis correspondentes.....	 62
4.1 – Amostras Investigadas.....	62
4.2 - Caracterização de Sensores Piroelétricos.....	64
4.3 – Aspectos Experimentais para Célula Inversa (IPPE) – Efusividade Térmica (e).....	66
4.3.1 – Aparato Experimental – Célula Inversa (IPPE).....	68
4.3.2 – Resultados.....	69
4.3.2.1 – Efusividade Térmica de Óleos e Biodieseis utilizando a aproximação sensor opaco e termicamente fino e amostra termicamente grossa.....	69
4.3.2.2 – Efusividade Térmica de Óleos e Biodieseis utilizando a aproximação Sensor Opaco e Termicamente Grosso e Amostra Termicamente Grossa.....	72
4.4 – Aspectos Experimentais para Célula Standard (SPPE) – Difusividade Térmica (α).....	75
4.4.1– Resultados Experimentais – Célula Standard (SPPE).....	75
4.7 – Conclusões.....	86
 CAPÍTULO 5. Propriedades Térmicas de Misturas Binárias de Amostras Líquidas.....	 88
5.1 – Introdução.....	88
5.2 - Medidas de Difusividade Térmica de Sistemas Binários com a configuração SPPE.....	89
5.3 – Medidas de Efusividade Térmica de Sistemas Binários com a configuração IPPE.....	93

5.4 – Aplicação de modelos teóricos para descrever o comportamento térmico de misturas líquidas.....	100
5.5 – Conclusões.....	103
CAPÍTULO 6. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

Lista de Figuras

Figura 1.1: Efeitos fototérmicos resultantes do aquecimento periódico.....	2
Figura 2.1: Volume diferencial para análise da condução do calor em coordenadas cartesianas.....	12
Figura 2.2: Representação da camada superficial aquecida por luz modulada.....	17
Figura 2.3: Comportamento característico da amplitude (magnitude) e fase do sinal fototérmico em função da profundidade de penetração normalizada pelo μ	20
Figura 2.4: Reflexão e refração de ondas térmicas na interface entre dois meios.....	22
Figura 3.1: Curva de histerese para os ferroelétricos.....	26
Figura 3.2: Esquema do sensor piroelétrico com os eletrodos metalizados.....	28
Figura 3.3: Configuração eletrodo face.....	29
Figura 3.4: Configuração eletrodo extremidade.....	29
Figura 3.5: Circuito equivalente de um detector piroelétrico.....	32
Figura 3.6: Circuito equivalente para o transdutor piroelétrico e a eletrônica de detecção.....	32
Figura 3.7: Geometria unidimensional de uma célula PPE, onde (g)-gás, (ja)-janela, (am)-amostra, (p)-piroelétrico, (sub)-substrato e (sup)-suporte.....	34
Figura 3.8: Representação dos casos A e B de detecção fotopiroelétrica.....	49
Figura 3.9 – Cavity Ressonante de Onda Térmica.....	53
Figura 3.10 – Representação das configurações fotopiroelétricas: (a) configuração standard (b) configuração inversa (c) configuração duplo sensor piroelétrico.....	59

Figura 4.1 – Reação típica de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos e R' o álcool empregado para produção de biodiesel.....	63
Figura 4.2 - Resposta em frequência de um sensor PVDF (110 μm). (a) Amplitude e (b) fase do sinal piroelétrico, para os modos voltagem e corrente (1 e 100 M Ω).....	65
Figura 4.3 – Resposta em frequência de um sensor PZT (200 μm). (a) Amplitude e (b) fase do sinal piroelétrico, para os modos voltagem e corrente (1 e 100 M Ω).....	66
Figura 4.4 - Vista expandida da célula IPPE desenvolvida.....	67
Figura 4.5 - Esquema Experimental utilizado para a célula IPPE.....	68
Figura 4.6 – Amplitude do sinal normalizada pelo etileno glicol.....	70
Figura 4.7 - Fase do sinal normalizada pelo etileno glicol.....	70
Figura 4.8 – Amplitude normalizada de amostras de Biodieseis.....	71
Figura 4.9 - Fase Normalizada em varredura de frequência.....	73
Figura 4.10 – Fase Normalizada em varredura de frequência para amostras de calibração e biodieseis.....	73
Figura 4.11 – Coeficiente de Reflexão ($R_{am/p}$).....	74
Figura 4.12 - Vista expandida da célula SPPE desenvolvida.....	77
Figura 4.13 - Amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função do tempo.....	78
Figura 4.14 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de etileno glicol.....	79
Figura 4.15 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de água.....	80
Figura 4.16 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de óleo de girassol.....	80
Figura 4.17 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de biodiesel de girassol.....	81
Figura 4.18 – Modelos de enchimento espacial de um ácido graxo saturado, monoinsaturado e de um diinsaturado.....	83

Figura 5.1 – Difusividade térmica de etanol em água.....	89
Figura 5.2 – Difusividade térmica de etileno glicol em água.....	90
Figura 5.3 – Cálculo do excesso da difusividade térmica em função da concentração de etanol.....	91
Figura 5.4 – Cálculo do excesso da difusividade térmica em função da concentração de Etileno Glicol.....	91
Figura 5.5 – Difusividade térmica de Biodiesel de sebo em diesel.....	92
Figura 5.6 – Cálculo do excesso, em função da concentração de Biodiesel de sebo.....	92
Figura 5.7 - Fase Normalizada em varredura de frequência para mistura de etanol em água.....	93
Figura 5.8 - Coeficiente de Reflexão ($R_{am/p}$).....	94
Figura 5.9 – Efusividade térmica de etanol em água.....	94
Figura 5.10 – Efusividade térmica do etanol em água.....	95
Figura 5.11 – Cálculo do excesso em função da concentração de etanol.....	95
Figura 5.12 – Cálculo do excesso em função da concentração de etileno glicol.....	96
Figura 5.13 – Efusividade térmica do biodiesel de sebo em diesel.....	97
Figura 5.14 – Cálculo do excesso em função da concentração de biodiesel de sebo.....	97
Figura 5.15 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de etanol.....	98
Figura 5.16 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de etileno glicol.....	99
Figura 5.17 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de biodiesel de sebo.....	99
Figura 5.18 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de etanol em água.....	101
Figura 5.19 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de etileno glicol em água.....	102
Figura 5.20 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de biodiesel de sebo em diesel de petróleo.....	102

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Técnicas de Detecção Fototérmica.....	4
Tabela 3.1 – As expressões particulares para o fator Γ_A , reescritas na forma exponencial e a forma agrupada de acordo com os canais de acoplamentos específicos entre a amostra e o sensor. Os dois valores extremos para refletância são considerados.....	48
Tabela 4.1 – Efusividade Térmica de todas as amostras investigadas...	70
Tabela 4.2 – Efusividade Térmica de Óleos Vegetais e Biodieseis correspondentes.....	75
Tabela 4.3 - Difusividade Térmica de Óleos Vegetais e Biodieseis correspondentes.....	81
Tabela 4.4 - Variação percentual (para menos) do parâmetro térmico do biodiesel em relação ao seu óleo precursor.....	82
Tabela 4.5 – Propriedades Térmicas de amostras de Óleos Vegetais....	84
Tabela 4.6 – Propriedades Térmicas de amostras de Biodieseis.....	85
Tabela 4.7 - Variação percentual do parâmetro térmico do biodiesel em relação ao seu óleo precursor.....	86

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas duas montagens experimentais baseadas na detecção fotopiroelétrica para o estudo de propriedades térmicas de amostras de óleos vegetais, biodieseis e misturas líquidas binárias. Este tipo de amostras tem despertado grande interesse na comunidade acadêmica, principalmente devido ao fato dos problemas ambientais.

Utilizando uma célula denominada inversa (IPPE) foi possível determinar a efusividade térmica (e) destas amostras acima citadas com excelente reprodutibilidade e incertezas menores que 5 %. Usamos duas aproximações quanto às condições térmicas e ópticas do sensor e amostra. A primeira aproximação, sensor opaco e termicamente fino e amostra termicamente grossa, é possível medir a efusividade térmica através da amplitude do sinal piroelétrico. A segunda aproximação sensor opaco e termicamente grosso e amostra termicamente grossa a efusividade é determinada pela fase do sinal piroelétrico.

Uma outra montagem foi a célula “Standard” (SPPE) que permitiu a determinação da difusividade térmica (α). A aproximação que utilizamos foi sensor e amostra termicamente grossos. Esta aproximação permite determinar a difusividade térmica tanto pela amplitude quanto pela fase do sinal piroelétrico fazendo varredura de frequência ou varredura de espessura. Optamos por varredura de espessura principalmente por se tratar de amostras líquidas. Os resultados para todas amostras investigadas também apresentaram incertezas menores que 5%.

A condutividade térmica (k) e a capacidade térmica específica (ρc) foram determinadas através das relações $k = e\sqrt{\alpha}$ e $\rho c = k/\alpha$. Medidas realizadas em amostras de óleo precursor e biodiesel correspondente mostraram que existe uma tendência do óleo precursor apresentar maiores valores de propriedades térmicas quando comparado ao biodiesel correspondente. Este comportamento foi mais evidente para a difusividade térmica. Por fim aplicamos a metodologia em misturas líquidas binárias. A técnica se mostrou apropriada para identificar o grau de associação molecular de misturas líquidas associativas e não-associativas, bem como, misturas de biodiesel em diesel de petróleo.

Palavras-Chave: Técnicas Fototérmicas, Metodologia Fotopiroelétrica, Propriedades Térmicas, Biodiesel

ABSTRACT

In this work two experimental set-ups were developed based on the photopyroelectric thermal wave detection to study the thermal properties of vegetable oils, biodiesels and binary liquid mixtures. These samples have brought now a days much interest in the academic community, mainly due to environmental problems and alternative energy sources.

Using a cell designed to operate in the so called inverse photopyroelectric configuration (IPPE) the thermal effusivity (e) of the samples above mentioned were determined with excellent reproducibility and uncertainty of less than 5%. We have used two approaches regarding the thermal and optical conditions of both sensor and sample. The first one, using opaque and thermally thin sensor and thermally thick sample, allows the measurement of thermal effusivity from the pyroelectric signal amplitude. The second approach, using opaque and thermally thick sensor and thermally thick sample, allows the thermal effusivity measurement from the phase of the pyroelectric signal.

The other cell designed for the configuration called "standard" (SPPE) allowed the determination of the thermal diffusivity (α). The approach we have used in this case was thermally thick sensor and sample. This approach allows determining the thermal diffusivity from both the amplitude and the phase of the pyroelectric signal through either frequency or thickness scan. We have chosen scanning thickness mainly due to the fact that samples under investigation are liquids. The results for all samples investigated showed uncertainty less than 5%.

The thermal conductivity (k) and specific heat capacity (ρc) were determined through the relations $k = e\sqrt{\alpha}$ and $\rho c = k/\alpha$. Measurements performed on samples of precursor oil and the corresponding biodiesel showed a trend of the precursor oil presenting higher values of thermal properties when compared to the corresponding biodiesel. This behavior was more visible for the thermal diffusivity. Finally we apply the methodology in binary liquid mixtures. The technique is suitable to identify the degree of molecular association in liquid mixtures associative and non-associative as well as biodiesel in diesel-oil mixtures.

Keywords: Photothermal Techniques, Photopyroelectric Methodology, Thermal Properties, Biodiesel.

Capítulo 1 – Técnicas Fototérmicas

1.1 - Generalidades

A Ciência Fototérmica engloba um conjunto de técnicas e fenômenos baseados na conversão da energia eletromagnética (energia óptica, microondas, raios-X) em calor. O princípio básico destas técnicas consiste na detecção e análise do calor produzido na amostra devido à absorção de uma radiação modulada, em geral luz.

A energia de excitação é absorvida e eventualmente convertida em energia térmica por materiais sólidos, líquidos, pastosos e gasosos.

Nem toda radiação eletromagnética que incide sobre a amostra é absorvida. Da parte que é absorvida uma fração interage 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. 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 inicial se reduza a $1/e$ da inicial.

Microscopicamente, a onda eletromagnética incidente sobre a amostra interage com seus átomos e moléculas excitando estados eletrônicos moleculares (radiação visível ou ultravioleta) ou estados vibracionais e rotacionais (radiação infravermelha). Os elétrons assim excitados são promovidos a níveis de energia mais elevados e desta forma a molécula fica excitada. Após a excitação ocorre o relaxamento, ou seja, o retorno ao estado fundamental (desexcitação) envolvendo uma série de decaimentos que podem ser radiativos ou não-radiativos.

Entre os decaimentos radiativos podemos citar a fluorescência, que vem a ser um tipo de 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.

A flutuação de temperatura, resultado final do aquecimento fototérmico, 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 de conversão de luz em calor (η) e propriedades termofísicas da matéria, tais como: difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e a capacidade térmica específica (pc).

O aquecimento fototérmico modulado pode resultar em muitos efeitos distintos na amostra ou em sua vizinhança. Alguns desses efeitos fototérmicos são mostrados na figura 1.1 (Mandelis, 2000).

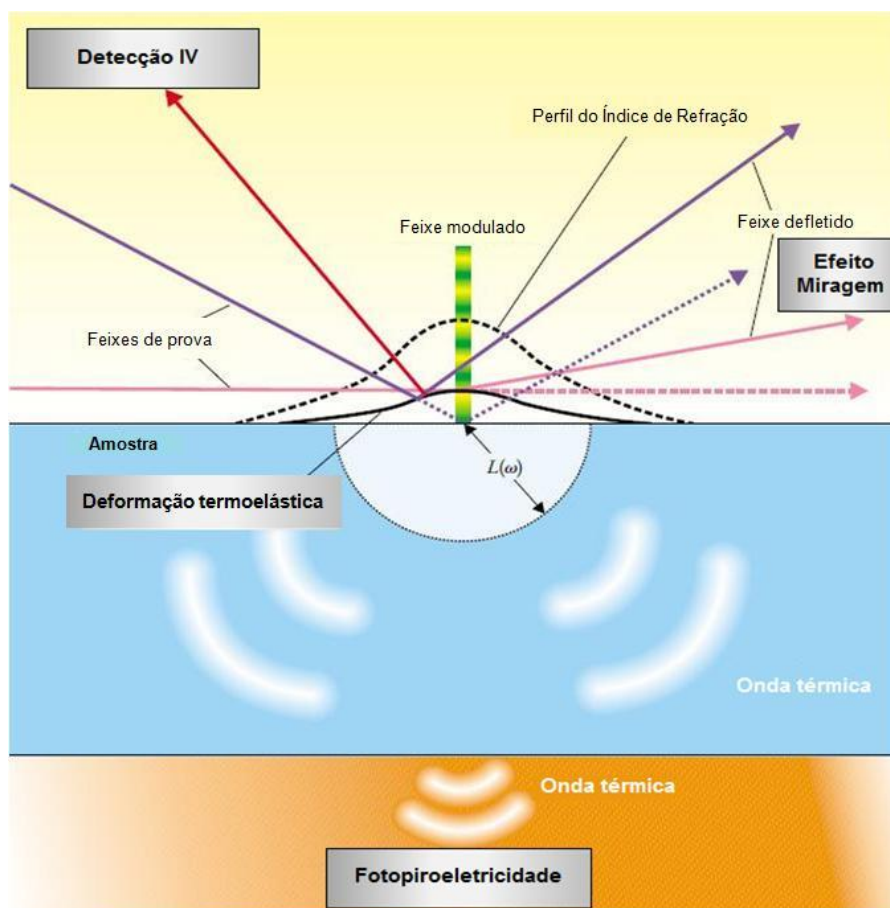


Figura 1.1 – Efeitos fototérmicos resultantes do aquecimento periódico (adaptado de Mandelis, 2000).

Alguns efeitos fototérmicos que podem ocorrer na amostra são:

- aumento da temperatura superficial e volumétrica da amostra devido à absorção e difusão do calor;
- geração e propagação de ondas térmicas e elásticas na amostra como consequência da difusão e expansão térmicas moduladas;
- emissão modulada de luz infravermelha pela amostra;
- surgimento de um gradiente de temperatura que afeta o índice de refração das amostras opticamente transparentes;
- geração e propagação de ondas acústicas devido ao contato do gás com a amostra que está recebendo radiação modulada.

Cada um desses efeitos é a base de detecção de uma determinada técnica fototérmica, e a aplicação de cada uma está relacionada ao tipo de estudo e material de interesse.

1.2– Algumas Técnicas de Detecção Fototérmica

As técnicas de detecção 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 da piezelétrica; 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, radiometria fototérmica de infravermelho, entre outras. A tabela 1.1 mostra resumidamente algumas técnicas de detecção fototérmica e o consequente parâmetro termodinâmico e propriedades medidas.

Tabela 1.1 – Técnicas de Detecção Fototérmica

Parâmetro Termodinâmico	Propriedade Medida	Técnica de Detecção
Temperatura	Temperatura	Calorimétrica (Fotopiroelétrica)
	Emissão Infravermelho	Radiometria Fototérmica
Pressão	Ondas Acústicas	Fotoacústica
Densidade	Índice de Refração	Lente Térmica
		Deflexão Fototérmica (Efeito Miragem)

A seguir alguns efeitos fototérmicos são resumidos:

Efeito Fotoacústico – Este efeito é a base para a técnica fotoacústica. A técnica baseia-se na detecção de ondas de pressão que surgem dentro de uma câmara fechada que contém um gás em contato com a amostra através de um ou mais microfones devido à incidência de uma radiação modulada. O primeiro modelo teórico proposto para explicar o fenômeno em amostras sólidas foi o desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (1976). Eles determinaram que o sinal fotoacústico é proporcional à média de temperatura na superfície da amostra devido ao aquecimento óptico modulado. Baseado neste trabalho a espectroscopia fotoacústica foi se consolidando (Vargas e Miranda, 1988,) e diversos trabalhos foram e vêm sendo desenvolvidos (Vargas e Miranda, 2003), seja para amostras sólidas (Guimarães *et al.*, 2009), líquidas (Delgado-Vasallo e Marín, 1999), ou gasosas (da Silva *et al.*, 2006).

Emissão Infravermelha – É a base para a Radiometria Fototérmica do Infravermelho. Este método fototérmico foi proposto por Nordal e Kanstad

(1979). A amostra, ao ser aquecida, emite radiação na região do infravermelho e carrega consigo informação térmica e óptica. Esta radiação é, então, detectada por sensores infravermelhos. A técnica é baseada na Lei de Stefan-Boltzmann:

$$dE = 4\varepsilon\sigma T^3 T_{ac}, \quad (1.1)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzman e ε a emissividade da amostra.

Esta técnica, além de ser de não-contato, é não-destrutiva, portanto, é utilizada numa grande variedade de amostras (Depriester *et al.*, 2007, Macedo *et al.* 2008, Delgadillo-Holtfort *et. al.*, 2004, Delgadillo-Holtfort *et. al.*, 2003).

Efeito Lente Térmica – O efeito de lente térmica foi descoberto com a colaboração dos brasileiros R.C.C. Leite e S.P.S. Porto (1965). A técnica tem como ponto de partida a incidência de um feixe laser em um meio absorvedor. A energia do laser, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada e, como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação radial no índice de refração, e conseqüentemente variando o caminho óptico percorrido pelo laser. Desta forma, a região iluminada se comporta como uma lente de perfil gaussiano que muda com o passar do tempo, e que, poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser de acordo com as propriedades térmicas e ópticas da amostra. Um laser de prova que passa através dessa lente tem sua intensidade detectada através de um fototransistor ou fotodiodo e as informações estão contidas na variação de intensidade da luz do laser de prova. A técnica de lente térmica é apropriada para estudar materiais transparentes (Falcão *et al.*, 2009, Anjos *et al.*, 2008).

Efeito Miragem – Uma variante do método anterior é fazer o laser de prova incidir de forma rasante, ou seja, quase paralelo sobre à superfície da amostra onde o índice de refração está sofrendo variações. Nesse caso, as informações ópticas e/ou térmicas são obtidas através da medida do desvio que ocorre no feixe de luz do laser de prova. A técnica fototérmica baseada neste efeito é a Deflexão do Feixe Óptico (OBD) e foi proposta por Boccara e colaboradores

(1980) e subsequentemente desenvolvida por Jackson e colaboradores (1980) e Aamodt e Morphy (1981).

Microscopia Fototérmica de Reflexão – Esta técnica mede diretamente variações na refletância da amostra associadas à variação de temperatura. A mudança na refletância R devido à temperatura da superfície da amostra pode ser escrita como (Almond e Patel, 1996):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \Delta T \quad (1.2)$$

onde $(1/R_0)dR/dT$ é o coeficiente de refletância térmica da amostra. Segundo Batista (2001), este método tem grandes potencialidades de aplicação nas mais diversas áreas, sobretudo em óptica e microeletrônica e tem sido utilizada para realizar a caracterização de propriedades térmicas e eletrônicas de materiais e estruturas, bem como, na investigação de fontes de calor em dispositivos microeletrônicos em operação.

Efeito Piroelétrico – A piroeletricidade é uma propriedade que determinados tipos de materiais possuem de gerarem cargas elétricas superficiais quando submetidos a uma variação de temperatura. Alguns modelos foram desenvolvidos para detecção de ondas térmicas. O efeito é a base para a técnica fototérmica denominada Fotopiroelétrica. Esta técnica foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho e maiores detalhes sobre a mesma serão mostrados no capítulo 3.

Efeito Piezoelétrico – Similar ao efeito piroelétrico a piezoeletricidade também promove uma geração de cargas elétricas de polarização quando o material sofre uma tensão mecânica. A absorção de luz modulada incidente causa a flutuação de temperatura no volume iluminado provocando a expansão desta região, causando uma distorção da superfície da amostra por dois mecanismos diferentes. O primeiro é a simples expansão de ambas as superfícies, o segundo consiste no decaimento da temperatura ao longo da espessura da amostra, causando uma maior expansão na parte frontal da superfície do que na parte traseira. A expansão resultante, causada por este mecanismo

termoelástico de recurvamento, em adição à expansão térmica, produz uma distorção na superfície da amostra, que é então detectada pelo sensor piezoelétrico (Lima, 1999).

1.3 - Instrumentação Básica para Técnicas Fototérmicas:

Em qualquer montagem fototérmica para se caracterizar um determinado tipo de material os principais componentes do sistema são:

- Fonte de excitação – coerentes como lasers de CO₂, hélio-neônio, rubi, argônio, entre outros, ou fontes incoerentes tais como lâmpadas e filamentos.

- Modulador – a modulação pode ser mecânica utilizando um disco circular com furos; pode ser eletrônica direta utilizando um circuito que modula diretamente a corrente do laser (laser de diodo); ou a modulação pode ser acústico-óptica, onde o feixe do laser passa por um cristal não-linear. Um campo elétrico modulado, alimentado por uma fonte de radiofrequência é aplicado sobre este cristal que funciona como uma rede de difração.

- Detector – a detecção pode ser feita utilizando sensores piroelétricos ou piezoelétricos, fotoacústico (microfones), infravermelhos, etc.

- Processador de sinal – Nos experimentos fototérmicos os sinais elétricos são de baixa intensidade, da ordem de μV ou mV e possuem baixíssima relação sinal/ruído. Estes ruídos degradam a qualidade do sinal, sendo originário de fontes externas tais como: interferência eletromagnética através da rede de alimentação, vibrações ou sons do ambiente, entre outros fatores. O aumento da relação sinal/ruído para possibilitar a medida do sinal fototérmico é obtida pela técnica de amplificação sincronizada. O instrumento que funciona segundo este princípio chama-se amplificador seletivo ou sensível à fase (lock-in amplifier). Este equipamento permite obter um sinal fasorial de saída que contém a amplitude e fase do sinal fototérmico utilizando um sinal de referência. Sinais de interferência, ruído ou frequências diferentes da de

modulação são rejeitados produzindo uma grande relação sinal/ruído, possibilitando assim a medida do sinal fototérmico com clareza e estabilidade.

1.4 - Vantagens das Técnicas Fototérmicas sobre a Espectroscopia Óptica Convencional:

A forma com que o experimento fototérmico é montado, bem como o tipo de detector utilizado, faz com que a técnica se torne bastante versátil e seja utilizada em diversas áreas do conhecimento. Desta forma, diversos grupos de pesquisa têm optado por estas técnicas, pois elas têm apresentado algumas vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional, como, por exemplo, podemos citar (Guimarães, 2008, Toledo, 2003, Marquezini, 1990):

- 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.);
- as técnicas medem apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor de forma que toda radiação refletida, espalhada ou transmitida não interfere na medida;
- o detector da radiação é a própria amostra, o que significa que a técnica pode ser utilizada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético;
- permite determinar propriedades ópticas e térmicas da matéria;
- 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 uma certa espessura da

amostra, a qual, em princípio, pode ser controlada variando-se a frequência de modulação da radiação incidente.

Antes de iniciarmos o capítulo 3 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 para 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.

Capítulo 2 – Difusão do Calor

2.1 – Mecanismos Básicos de Transferência de Calor

Sempre que existir uma diferença de temperatura em um sistema ocorrerá transferência de calor, que pode se dar por três caminhos, a saber, condução, convecção e radiação. As contribuições associadas a cada um destes mecanismos dependem do sistema em questão.

Nos sólidos, em geral, a energia térmica é transferida pelas vibrações da rede cristalina (fônons) e, em materiais condutores, pelos elétrons livres de condução. Dois mecanismos também estão envolvidos na transferência de calor por convecção. Um deles é a transferência de energia através do movimento aleatório das moléculas (difusão), ou seja, a possibilidade de transferência de energia térmica pelo volume (macroscópica), e o outro se deve ao movimento de um fluido em contato com a superfície aquecida. A transferência de calor radiativa é uma característica de todos os materiais acima da temperatura absoluta e ocorre por emissão da energia eletromagnética.

Os processos de transferência de calor acima citados podem ser quantificados por meio de equações de taxa apropriadas, que podem ser usadas para computar a quantidade de energia transferida por unidade de tempo. Para a condução de calor, a equação de transferência de calor é conhecida como *Lei de Fourier*. Para fluxos de calor em uma direção, esta equação é (Incropera e Dewitt, 1998):

$$q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1)$$

O fluxo de calor q_{cd} (W/m^2) é a taxa de transferência de calor por unidade de área na direção x , a qual é proporcional ao gradiente de temperatura nesta direção $\partial T/\partial x$. A constante de proporcionalidade k (W/mK) é uma propriedade de transporte conhecida como condutividade térmica, que é uma característica do material. O sinal negativo (-) é uma consequência do fato de que o calor é transferido no sentido do decréscimo de temperatura.

Para o fluxo de calor convectivo, a equação de taxa apropriada é conhecida como *Lei de Newton do resfriamento* e é escrita na forma:

$$q_{cv} = h(T_{sup} - T_{vol}) \quad (2.2)$$

onde q_{cv} (W/cm^2) é o fluxo de calor convectivo, proporcional à diferença de temperaturas na superfície, T_{sup} , e no volume, T_{vol} de um fluido. A constante de proporcionalidade, h (W/cm^2K), é o coeficiente de transferência de calor convectivo.

Para a transferência de calor radiativo, o fluxo máximo emitido por um corpo é dado pela *Lei de Stefan-Boltzmann*, escrita como:

$$q_{rd} = \sigma_{SB} T_{Sup}^4 \quad (2.3)$$

onde T_{sup} é a temperatura absoluta (K) na superfície e σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-12} W/m^2K^4$). Esta expressão foi elaborada para um radiador perfeito, ou seja, um corpo negro. Uma aplicação mais realística desta lei envolve troca de calor entre uma superfície pequena imersa em outra superfície infinitamente maior. A transferência líquida de calor neste caso é:

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{SB} (T_{Sup}^4 - T_{Vis}^4) \quad (2.4)$$

Nesta expressão A é a área da superfície pequena, T_{vis} é a temperatura da vizinhança; ε a emissividade, um parâmetro que caracteriza as propriedades radiativas da superfície. Ela indica quão eficientemente a superfície emite calor comparado com um radiador ideal.

Na maioria dos experimentos de fototérmica as mudanças induzidas na temperatura são muito pequenas, de modo que é possível considerar apenas os efeitos da condução térmica e desprezar o efeito da transferência radiativa.

2.2 – Equações Diferenciais para a condução do calor

A equação de difusão do calor é o ponto de partida para elaborar os modelos teóricos para interpretação dos fenômenos físicos que surgem devido ao efeito fototérmico. Sua solução, para um dado conjunto de condições de

contorno, fornece a distribuição de temperatura no meio, princípio fundamental na análise dos efeitos fototérmicos.

Para isso iniciamos aplicando a lei da conservação da energia em um elemento de volume infinitesimalmente pequeno (diferencial) $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ do corpo, conforme mostra a figura 2.1, identificando o processo de transferência e aplicando a equação da taxa apropriada.

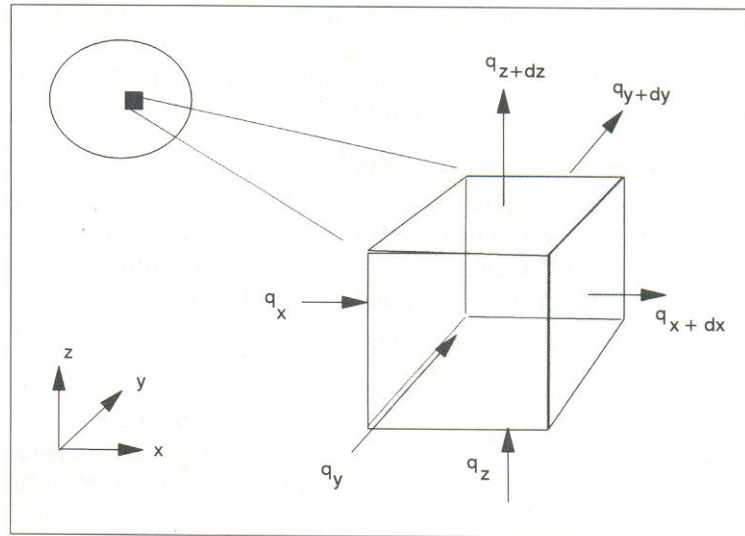


Figura 2.1 – Volume diferencial para análise da condução do calor em coordenadas cartesianas (Almond e Patel, 1996).

Tomando como base a figura 2.1 e aplicando o princípio da conservação da energia para fluxos de energia térmica que entram e saem do volume elementar dV de dimensões dx, dy, dz , chegamos à expressão:

$$Q_{ent} + Q_{ger} - Q_{sai} = Q_{arm} \quad (2.5)$$

onde Q_{ent} é a taxa do fluxo de energia que flui para o interior do volume dV .

$$Q_{ent} = q_x + q_y + q_z \quad (2.6)$$

Q_{ger} é a taxa de energia gerada em dV .

$$Q_{ger} = g^* dx dy dz \quad (2.7)$$

Q_{sai} é a taxa do fluxo de energia que flui para fora de dV .

$$Q_{sai} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} \quad (2.8)$$

Q_{arm} é a taxa de energia armazenada em dV .

$$Q_{arm} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.9)$$

ρ e c são a densidade e o calor específico do meio, sendo o produto ρc a capacidade térmica por unidade de volume e g^* a taxa de geração de energia por unidade de volume dentro do meio. Substituindo estas expressões na equação 2.5, considerando que as taxas de transferência de calor por condução que entram no cubo podem ser avaliadas usando a Lei de Fourier e os fluxos de calor que saem são obtidos pela expressão de Taylor, a forma geral da equação da difusão do calor para coordenadas cartesianas, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x dy dz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz + g^* dx dy dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.10)$$

Esta equação constitui a ferramenta básica para a análise de condução de calor e, a partir de sua solução, podemos obter a distribuição de temperatura $T(x,y,z)$ como função do tempo.

Usualmente é possível trabalhar com a equação de difusão do calor de uma forma mais simplificada, quando consideramos algumas condições especiais:

- I. **Condutividade térmica do material é isotrópica** $k_x = k_y = k_z = k$.

Neste caso as derivadas parciais podem ser simplificadas, e, dividindo a equação por k temos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g^*}{k} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.11)$$

O termo $\frac{\rho c}{k}$ pode ser escrito em termos de uma nova constante α denominada difusividade térmica. Esta importante propriedade térmica é a razão entre a condutividade térmica e a capacidade térmica por unidade de volume. A difusividade térmica indica a rapidez com a qual o calor se distribui no meio. Materiais com valores elevados de α responderão rapidamente às mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com valores reduzidos de α responderão mais lentamente, levando mais tempo para atingir uma nova condição de equilíbrio (Incropera e Dewitt, 1998).

Reescrevendo a equação 2.11, temos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{g^*}{k} = 0, \quad (2.12)$$

a expressão acima é a equação diferencial de difusão do calor.

II. Estado sem nenhum calor interno gerado

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (2.13)$$

neste caso $g^* = 0$, e a equação 2.12 reduz-se à equação de Fourier.

III. Caso Estacionário: com fonte de calor

Neste caso a temperatura não depende do tempo e a equação reduz-se a:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g^*}{k} = 0, \quad (2.14)$$

denominada equação de Poisson.

IV. Caso Estacionário: sem fonte de calor

Neste caso, $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ e $g^* = 0$, logo temos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad (2.15)$$

denominada equação de Laplace. É importante observar que nos casos estacionários não há variação de energia armazenada no meio, só condução através dele.

2.2.1 - Equação de difusão de calor: Caso unidimensional

Em geral, quando se escreve os modelos fototérmicos, a condução do calor unidimensional é considerada. Sendo assim, a equação 2.12 pode ser reduzida e, escrevendo

$$f(x, t) = \frac{g^*}{k} = \frac{s(x, t)}{k}, \quad (2.16)$$

temos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad (2.17)$$

O primeiro termo à esquerda é devido ao fluxo de calor resultante atravessando o volume dV ; o segundo termo corresponde à energia térmica estocada em dV e o terceiro representa a energia gerada por fontes de calor no elemento de volume.

Considerando a incidência de uma radiação na amostra a intensidade da radiação incidente (W/m^2) na superfície da amostra (em $x=0$) pode ser escrita como:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.18)$$

onde I_0 é a amplitude da fonte e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação da radiação incidente. Uma parte da luz é absorvida pela amostra, em consequência, a intensidade do feixe luminoso decresce exponencialmente em função da profundidade de penetração no material, descrita pela lei de Beer

(equação 2.19). Neste caso a quantidade de calor depositada por unidade de volume e tempo é dada pela equação 2.20.

(2.19)

$$s(x) = \eta\beta I_0 e^{-\beta x} \quad (2.20)$$

onde η corresponde à eficiência quântica térmica e β o coeficiente de absorção óptica do meio.

Assim, podemos reescrever a equação 2.17 como:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\eta\beta I_0}{k} \cdot e^{-\beta x} \cdot e^{i\omega t} = 0 \quad (2.21)$$

Esta equação é conhecida como a equação de difusão do calor para meio isotrópico e caso unidimensional.

2.3 - Ondas Térmicas

Medidas fototérmicas se baseiam na detecção de amplitude e fase de oscilações de temperatura produzidas pela incidência de radiação modulada numa mesma frequência f . A temperatura modulada resultante depende de detalhes específicos da propagação térmica no meio e das características de absorção óptica do material. Como a fonte de calor é periódica (modulada) é natural que se utilize os princípios físicos de ondas para tratar o fenômeno. Desta forma as variações periódicas de temperatura no espaço e no tempo são tratadas como ondas térmicas.

2.3.1 - Teoria e Matemática Básica de Ondas Térmicas

Para se chegar à solução da equação que descreve as ondas térmicas temos um caso particular da equação de difusão do calor: meio homogêneo, isotrópico, unidimensional, semi-infinito e fonte de calor superficial, ou seja, no interior $f(x, t) = 0$, e que está sujeito a um aquecimento harmônico plano da forma $(Q_0/2)[1 + \cos(\omega t)]$, onde Q_0 é o calor gerado pela fonte, ω é a

frequência angular de modulação da fonte de calor e t é o tempo. Se a camada superficial aquecida ocupa o plano y - z em $x=0$ (figura 2.2), a distribuição de temperatura no sólido pode ser obtida pela equação de difusão de calor unidimensional em x e no tempo t :

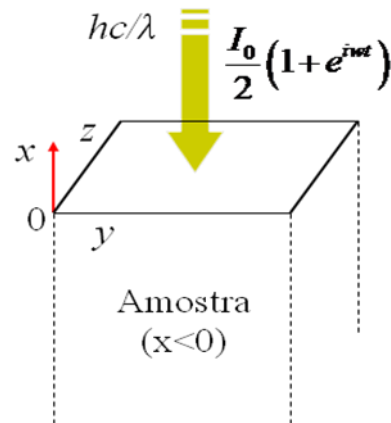


Figura 2.2 – Representação da camada superficial aquecida por luz modulada.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0, t > 0 \quad (2.22)$$

Uma condição de contorno que deve ser considerada está no fato de que a energia térmica periódica aplicada na superfície do material é dissipada por condução para o seu interior, logo:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.23)$$

A equação anterior pode ser considerada como a parte real da seguinte expressão:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + e^{i\omega t}] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.24)$$

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

O aquecimento se divide em duas partes: uma componente constante $Q_0/2$ e uma componente alternada $(Q_0/2)\exp(i\omega t)$ que contribui para um

aumento na componente AC da temperatura. Para a técnica fototérmica o interessante é a componente alternada, assim a componente constante será omitida da solução a seguir. Para resolver a equação 2.22, assumimos que a componente periódica tem uma solução da forma:

$$T(x, t) = T(x)e^{i\omega t}. \quad (2.25)$$

Substituindo a equação (2.25) na equação (2.22), e descartando o fator temporal, a solução geral para a dependência espacial da temperatura pode ser escrita da forma:

$$T(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x}, \quad (2.26)$$

onde A e B são constantes arbitrárias e σ é o número de onda complexo de difusão dado por:

$$\sigma = \frac{(1+i)}{\mu} \quad (2.27)$$

onde μ o comprimento de difusão térmica, dado por $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$.

Sendo assim, o comprimento de difusão térmica, também conhecido como comprimento de penetração da onda térmica depende da difusividade térmica e da frequência de modulação. O parâmetro μ assume grande utilidade prática uma vez que permite escolher algumas condições de trabalho, em termos da “transparência” de um material em relação à onda térmica (Guimarães, 2008).

Para encontrar as constantes arbitrárias A e B devemos notar que quando x tende para o infinito (devido à parte real do número complexo σ), $T(x)$ deve ser finito e conseqüentemente a constante B é zero. A expressão para A é encontrada aplicando as condições de contorno, continuidade da temperatura do fluxo de calor na superfície do material, onde $x = 0$ e $t = 0$, e considerando só a parte alternada do calor temos:

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} = k\sigma A e^{-\sigma x} \quad (2.28)$$

onde se obtém a constante A:

$$A = \frac{Q_0}{2k\sigma}. \quad (2.29)$$

A solução passa a ser:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{-\sigma x + i\omega t} \quad (2.30)$$

substituindo o número de onda complexo de difusão σ a equação da solução fica:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} e^{\left(-\frac{x}{\mu}\right)} e^{i\left(-\frac{x}{\mu} + \omega t - \frac{\pi}{4}\right)}. \quad (2.31)$$

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) (Almond e Patel, 1996).

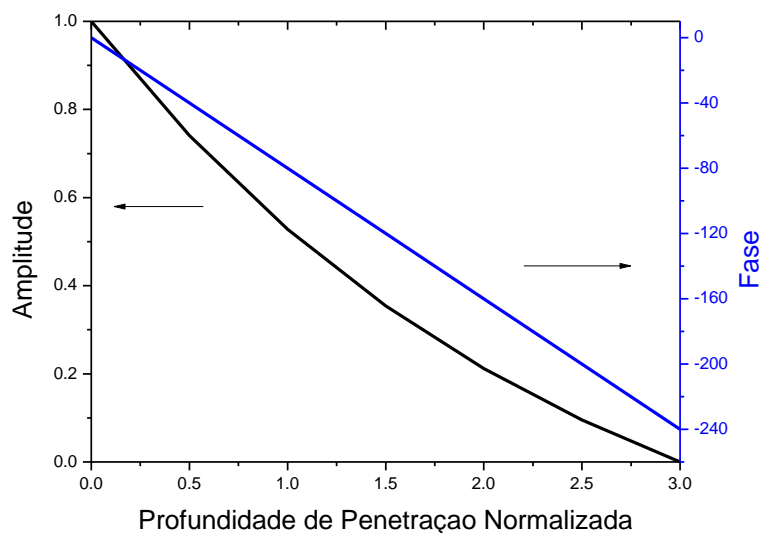


Figura 2.3 – Comportamento característico da amplitude (magnitude) e fase do sinal fototérmico em função da profundidade de penetração normalizada pelo μ (Almond e Patel, 1996).

2.3.2 – Características Gerais das Ondas Térmicas

É comum na literatura encontrarmos comparações desta expressão com a obtida para a amplitude de uma onda eletromagnética no interior de um condutor elétrico, como um metal, por exemplo (Almond e Patel, 1996, Bennet Jr. e Patty, 1982, Mandelis, 1989). Deve-se ressaltar que apesar das ondas térmicas estarem sujeitas aos efeitos de reflexão, refração, interferência, e espalhamento, existem importantes diferenças entre ondas térmicas e eletromagnéticas que surgem da solução de uma equação diferencial, que é de primeira ordem no tempo, e ondas que são soluções de equações de segunda ordem no tempo. Em recente publicação este assunto foi discutido detalhadamente (Gurevich *et. al.* 2003). Algumas características das ondas térmicas podem ser citadas:

1 – As ondas térmicas apresentam uma dependência espacial oscilatória da forma e^{ikx} , e possui um vetor de onda, correspondendo à parte real de σ .

$$a = \text{Re}(\sigma) = -1/\mu. \quad (2.32)$$

2 - As ondas térmicas, porém, contrariamente ao que ocorre com as ondas eletromagnéticas no vácuo ou num dielétrico, são muito atenuadas, com μ a constante de decaimento. Dentro de uma profundidade de onda $x=2\pi\mu$ a amplitude da onda térmica já caiu a 0,2% do seu valor inicial.

3 - As ondas térmicas são bastante dispersivas. Podemos escrever sua velocidade de fase $v = \omega\mu = \sqrt{2\alpha\omega}$. A expressão indica que as ondas térmicas com altas frequências se propagam mais rapidamente do que ondas térmicas de baixas frequências.

4 - Existe uma diferença de fase entre a temperatura na superfície ($x = 0$) e em uma posição x no interior do meio (num mesmo instante de tempo), essa variação é dada por:

$$\phi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.33)$$

A temperatura superficial resultante tem um atraso na fase de $-\pi/4$ em relação à fonte de calor.

5 - As ondas térmicas ainda possuem outra característica de extrema importância: são refletidas e refratadas na interface entre dois meios (figura 2.4).

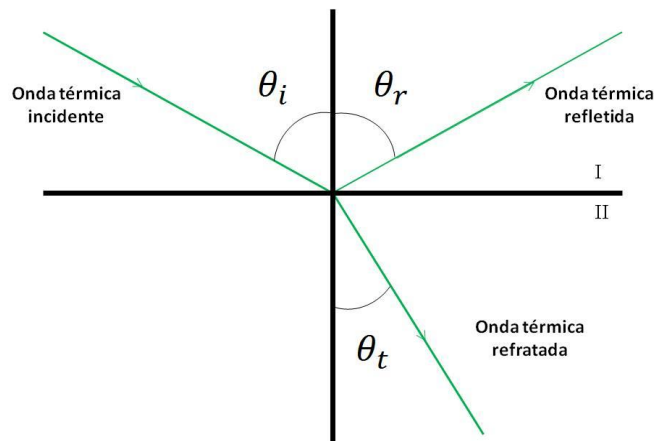


Figura 2.4 - Reflexão e refração de ondas térmicas na interface entre dois meios.

Desta forma, utilizando a equação da onda térmica (equação 2.31), respeitando as condições de contorno e, considerando uma incidência normal, ou seja, ângulo incidente igual a zero ($X=0$), os coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T) são dados por (Almond e Patel, 1996):

$$R = \frac{1-b}{1+b}, \quad T = \frac{2}{1+b} \quad (2.34)$$

onde

$$b = \frac{e_1}{e_2}. \quad (2.35)$$

A efusividade térmica (e), grandeza pouco comum em estudos termodinâmicos convencionais, é essencial para descrever fluxos de calor através de interfaces e, assim como a difusividade térmica, é definida em termos de calor específico, da condutividade térmica e da densidade e pode ser escrita como:

$$e = \sqrt{\rho ck}. \quad (2.36)$$

Em geral, um material com alta difusividade também apresenta uma alta efusividade térmica. Uma importante exceção é o ar, que tem uma alta difusividade (α), porém uma baixa efusividade (e), $22,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e

$5,51 \text{ W s}^{1/2} / \text{m}^2 \text{ K}$, respectivamente. Isso ocorre pela combinação de sua baixa condutividade (k) e baixa densidade (ρ).

Finalmente, é possível determinar dois pares de propriedades térmicas independentes, (c,k) e (α,e) . Como estas propriedades estão relacionadas pelas equações $\alpha = k / \rho c$ e $e = \sqrt{\rho c k}$, a determinação de duas delas permite conhecer as demais.

Portanto, as técnicas fototérmicas consistem em uma ferramenta poderosa para geração e detecção de ondas térmicas, as quais carregam informações térmicas e ópticas valiosas da amostra em estudo.

Capítulo 3 – Técnicas Fotopiroelétricas

3.1 - Detecção Fotopiroelétrica:

A metodologia de investigação que utilizaremos neste trabalho é conhecida na literatura como configurações fotopiroelétricas. Estas configurações baseiam-se no efeito piroelétrico. O efeito piroelétrico pode ser definido como a carga elétrica gerada, em determinados materiais, em resposta a variação de temperatura. Os materiais piroelétricos apresentam uma polarização elétrica, cuja magnitude é função da temperatura. As primeiras evidências do efeito piroelétrico surgiram pouco antes da Primeira Guerra Mundial, e o empenho de se estudar este tipo de material aumentou com intuito de desenvolver sensores capazes de detectar radiação infravermelha. A partir da década de 80, são publicados os primeiros trabalhos utilizando a espectroscopia fotopiroelétrica. Coufal (1984), usou filme fino de PVDF – Poli(Fluoreto de Vinilideno), na conformação β -ferroelétrica devidamente polarizado, como detector piroelétrico para estudar filmes finos de PMMA – Poli(Metil-metaacrilato) dopado com Nd_2O_3 (Óxido de Neodímio). A amostra ficava em contato com este detector. Mandelis (1984) demonstrou o potencial, a simplicidade e a sensibilidade da técnica no estudo da cinética da reação do monóxido de cobre com ácido clorídico, além de obter o espectro de absorção óptica de uma pasta de Ho_2O_3 e água na região do UV-VIS.

Este mesmo autor juntamente com Zver (1985), publicou o primeiro modelo teórico que descreve a relação da dependência do sinal piroelétrico com os parâmetros térmicos, ópticos e geométricos para uma configuração amostra-sensor, este modelo é conhecido como configuração “standard” (padrão). Outro importante trabalho na literatura foi publicado por Chirtoc e Mihailesc (1989). Eles basicamente aperfeiçoaram o modelo desenvolvido por Mandelis e Zver levando em consideração fatores antes não considerados, maiores detalhes sobre este modelo serão discutidos no item 3.4.1. No início da década de 90 Dadarlat e colaboradores (1990) desenvolveram um novo método de detecção fotopiroelétrica que, basicamente, é uma variante do modelo standard (SPPE) de Mandelis e Zver. Neste trabalho eles investigaram

propriedades térmicas de *Ni* e *Fe*, em que o aparato foi previamente calibrado por *Al*. Este método é conhecido como configuração inversa (IPPE). Todos os sinais elétricos que são gerados no elemento piroelétrico nas configurações acima citadas são gerados em função da variação da frequência de modulação, porém, Shen e Mandelis (1995), propuseram um novo calorímetro fotopiroelétrico para detecção de propriedades térmicas de amostras líquidas e pastosas. Neste calorímetro, as medidas são feitas com variação de espessura da amostra e frequência fixa, o que tem possibilitado determinar propriedades térmicas com baixos erros relativos (Balderas-Lopez e Mandelis 2003, Delencos *et.al* 2007).

Finalmente, antes de tratarmos mais detalhadamente cada modelo teórico, é necessário conhecermos os materiais piroelétricos e algumas características gerais do grupo de materiais nos quais o efeito se manifesta.

3.2 - Materiais Piroelétricos:

Existem dois subgrupos de sensores piroelétricos: lineares e ferroelétricos.

Nos lineares a direção da polarização não pode ser invertida como ocorre na turmalina, sulfato de lítio e no sulfeto de cádmio (Hadni, 1981).

Nos ferroelétricos a direção de polarização pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico apropriado, e o valor da polarização pode ser reduzido a zero em uma determinada temperatura, denominada *temperatura de Curie Ferroelétrica*. Exemplos de materiais ferroelétricos são o tantalato de lítio (LiTaO_3), niobato de bário estrôncio (SBN), sulfato de triglicina (TGS), zirconato titanato de chumbo (PZT), fluoreto de polivinilideno (PVDF), entre outros.

Do ponto de vista geométrico, os sólidos com estrutura cristalina são classificados em 14 redes pontuais de Bravais, os quais são agrupados em sete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Estes sistemas são subdivididos em grupos pontuais de acordo com sua simetria com relação a um ponto. Existem 32 classes de cristais (grupos pontuais), das quais 11 são centro-simétricas, e não podem exibir propriedades polares. As 21 restantes sem centro de simetria

podem possuir um ou mais eixos polares, destas classes, 20 apresentam propriedades piezoelétricas. Destas 20 classes, 10 apresentam um único eixo polar, e, portanto apresentam uma polarização espontânea (dipolos permanentes) ou momento de dipolos elétricos por unidade de volume, mesmo na ausência de um campo elétrico. Os cristais pertencentes a estas 10 classes são conhecidos como piroelétricos, por terem polarização intrínseca modificada em função da temperatura (Pereira, 1999).

Os cristais ferroelétricos, pertencentes à família dos piroelétricos, exibem uma propriedade adicional, a direção de polarização espontânea pode ser revertida pela aplicação de campo elétrico. A reversibilidade da polarização é a principal razão de um material ferroelétrico apresentar um ciclo de histerese em função do campo elétrico. Assim, pode-se definir de uma forma simplificada um cristal ferroelétrico como “aquele cristal que apresenta polarização espontânea, reversível e exibe um ciclo de histerese dielétrica em certo intervalo de temperatura”.

A figura 3.1 mostra uma curva típica de um ciclo de histerese dielétrica.

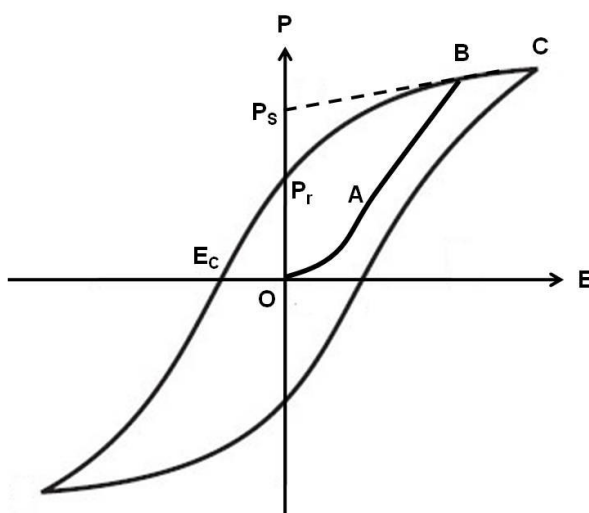


Figura 3.1 – Curva de histerese para os ferroelétricos.

Em geral, a direção da polarização não é a mesma ao longo de todo o material, sendo ele então composto por domínios, que possuem direções específicas de polarização, que variam de um domínio para outro. Desta forma,

torna-se compreensível a relação de histerese apresentada entre a polarização resultante e o campo elétrico externo.

A causa da formação destes domínios pode ser entendida da seguinte forma: se um cristal homogêneo é polarizado espontaneamente, as cargas que aparecem sobre sua superfície induzem um campo elétrico, denominado campo de depolarização. A quebra do cristal em domínios leva a um decréscimo do campo de depolarização e a energia associada a ele, levando a uma situação energeticamente mais favorável. Entretanto à medida que o cristal divide-se em domínios, a energia necessária para manter as paredes entre os domínios aumenta. Portanto, a estrutura de domínios é determinada pelo balanço entre estes dois fatores (Pontes, 2006).

Com relação à figura 3.1, em campos elétricos de baixa intensidade a dependência da polarização com o campo elétrico é um tanto linear, nesta região, os deslocamentos das paredes de domínios são reversíveis quando o campo é retirado. Em um certo valor de intensidade do campo correspondente ao ponto B, o cristal torna-se como um único domínio e a chamada saturação ocorre. Se o campo é aumentado ainda mais, a polarização total do cristal continua aumentando, devido ao aumento da polarização induzida (região BC). A extrapolação da parte linear (BC) para campo externo nulo fornece a polarização espontânea (P_s). O valor de P_s é evidentemente o mesmo que a polarização já existente distribuída nos diferentes domínios. Quando o campo aplicado ao cristal (correspondente ao ponto B) é reduzido, a polarização do cristal tem sua magnitude reduzida, mas para o campo externo nulo, permanece ainda uma polarização (P_r) dita polarização remanente. Para que se remova tal polarização é necessário que haja um campo aplicado no sentido contrário. O campo necessário para deixar nula a polarização novamente é chamado de campo coercivo E_c .

3.3 - Sensores Piroelétricos – Geração e Detecção do Sinal

A estreita dependência da polarização dos piroelétricos com a temperatura sugere a utilização deste tipo de material para a detecção de ondas térmicas.

Um detector piroelétrico é constituído por uma fina pastilha de elemento dielétrico e é, na sua essência, um capacitor no qual o dielétrico é um material piroelétrico, devidamente polarizado, tal que uma variação na temperatura do elemento piroelétrico produzirá uma carga no capacitor, gerando uma diferença de potencial entre “as placas do capacitor”, quando em circuito aberto.

Eletrodos são depositados em ambas as faces do elemento piroelétrico, normais ao eixo polar, as quais são paralelas ou perpendiculares às radiações incidentes a serem detectadas. Para uma melhor absorção da radiação pode-se escurecer a face do eletrodo onde há radiação incidente. Quase sempre a face do elemento piroelétrico é escurecida se o eletrodo é transparente (Figura 3.2).

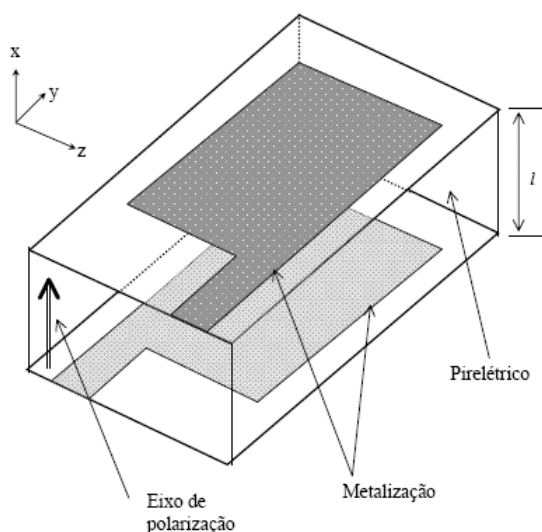


Figura 3.2 – Esquema do sensor piroelétrico com os eletrodos metalizados (Coufal *et. al.* 1987)

Sob mudança homogênea na temperatura, os elementos piroelétricos são como um capacitor carregado. Se um circuito externo for conectado ao capacitor, estas cargas fluirão. Este fluxo de carga será proporcional à taxa de variação de temperatura. Nenhuma corrente fluirá quando a temperatura do elemento piroelétrico estiver estabilizada. Ele é sensível a um grande espectro de comprimentos de onda de radiação, do infravermelho à radiação gama (γ).

Existem duas configurações de circuitos do detector piroelétrico:

- Configuração eletrodo face: a face do eletrodo é usada como superfície receptora de radiação e como placa do capacitor (Figura 3.3).

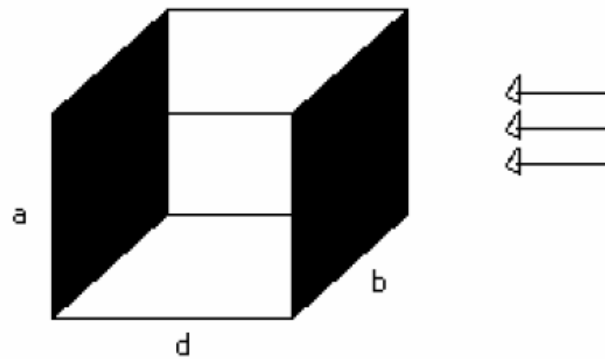


Figura 3.3 – Configuração eletrodo face.

- Configuração eletrodo extremidade: o eixo de polarização situa-se no plano da superfície receptora, de forma que as placas do capacitor (as quais devem ser normais ao eixo) são colocadas ao longo das extremidades do elemento (Figura 3.4).

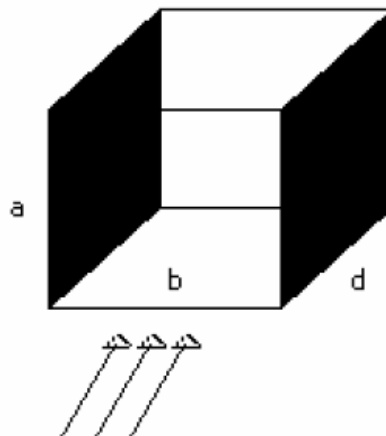


Figura 3.4 – Configuração eletrodo extremidade.

Para detecção das ondas térmicas a configuração utilizada é a eletrodo-face. A resposta térmica do elemento detector depende de dois fatores:

- Capacidade de absorção de radiação do elemento detector;
- Mudança de temperatura devido à radiação absorvida.

A resposta piroelétrica devido à mudança na temperatura do elemento piroelétrico é proporcional ao seu coeficiente piroelétrico $p(\vec{r}, t)$, onde \vec{r} e t referem-se às dependências espacial e temporal, respectivamente.

Uma variação na distribuição de temperatura $T(\vec{r}, t)$ no piroelétrico, relativa a uma distribuição de referência, $T_0(\vec{r}, t)$.

$$\theta(\vec{r}, t) = T(\vec{r}, t) - T_0(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

causa uma mudança na polarização. Num filme piroelétrico de espessura l_p metalizado nas superfícies, a alteração na componente da polarização perpendicular ao plano do sensor, devido à mudança de temperatura, induz nesta superfície uma variação na quantidade de carga.

$$q(t) = \frac{1}{l_p} \int_{\nu} p(\vec{r}, t) \theta(\vec{r}, t) d^3 r \quad (3.2)$$

Se o coeficiente piroelétrico é o mesmo em todo material e independente do tempo e a temperatura é a mesma para uma dada profundidade do sensor, usa-se a aproximação unidimensional com dependência temporal harmônica e a integral 3.2 torna-se:

$$q(t) = p A_p \theta_p e^{i\omega t} \quad (3.3)$$

$$\theta_p = \frac{1}{l_p} \int_0^{l_p} T_p(x) dx \quad (3.4)$$

sendo A_p a área do sensor. Na equação 3.4 θ_p é dito campo térmico, ou seja, a média de temperatura ao longo da espessura do sensor. Considera-se então o sensor como uma fonte de corrente, e assim, a partir da derivada temporal da carga

$$I(t) = i\omega p A_p \theta_p e^{i\omega t}. \quad (3.5)$$

A corrente gerada pelo sensor depende diretamente do campo de temperatura em seu interior, e em função de condições de continuidade de temperatura e fluxo de calor nas interfaces envolvidas. A expressão 3.4 para o campo de temperatura revela informações a respeito de um material que esteja em contato térmico com ele.

Para propósitos práticos a sensibilidade do material detector é medida de duas formas quando sobre o detector incide radiação eletromagnética modulada periodicamente com frequência angular ω :

a) Responsividade de Corrente, R_i ;

A responsividade de corrente é definida como:

$$R_i = I_{EF} / P\omega_{EF} \quad (3.6)$$

na qual I_{EF} é a corrente gerada pelo detector e $P\omega_{EF}$ é a potência da radiação incidente.

b) Responsividade de Tensão, R_v .

Da mesma forma pode-se definir a responsividade de tensão como:

$$R_v = V_{EF} / P\omega_{EF} \quad (3.7)$$

na qual V_{EF} é a tensão gerada pelo detector e $P\omega_{EF}$ é a potência da radiação incidente.

O detector pode ser considerado um capacitor em paralelo com uma fonte de corrente, e um resistor R_p , conforme ilustra a figura 3.5.

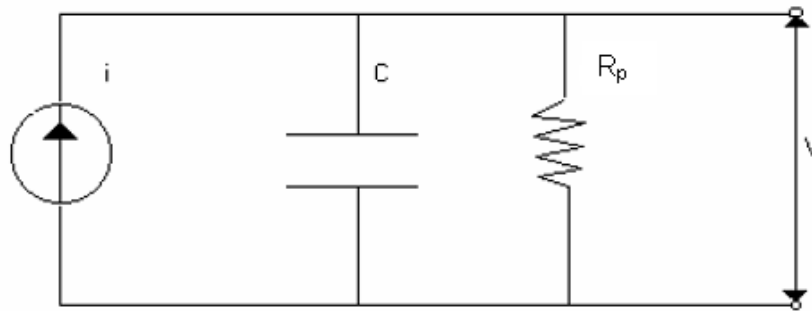


Figura 3.5 – Circuito equivalente de um detector piroelétrico.

Geralmente a saída do detector é caracterizada pela função transferência da resposta para uma radiação modulada senoidalmente. A modulação pode ser senoidal, degrau (pulso), ou retangular.

O sinal de tensão produzida pela carga q do detector é observado quando o detector é conectado a um amplificador de alta impedância, com isso, o sinal medido também depende das características da eletrônica de detecção envolvida. A figura 3.6 mostra o circuito equivalente para o transdutor piroelétrico e a eletrônica de detecção.

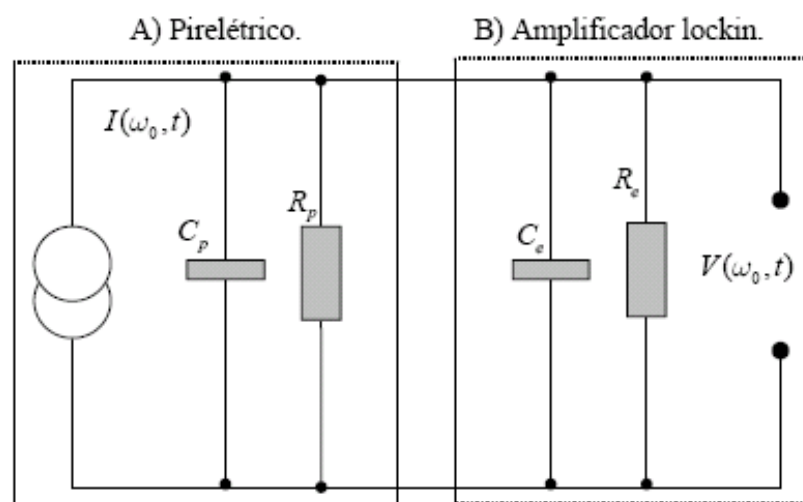


Figura 3.6 – Circuito equivalente para o transdutor piroelétrico e a eletrônica de detecção (Almond e Patel, 1996).

Portanto, a tensão piroelétrica considerando as condições acima e assumindo que a detecção é feita no modo corrente $\omega\tau_E < 1$, esse modo de detecção é o mais utilizado para assegurar uma resposta plana em frequência do sensor, como será mostrado nas figuras 4.2 e 4.3, pode ser escrita como (Chirtoc e Mihailescu, 1989):

$$V(\omega, t) = \frac{i\omega\tau_E p l_p}{\varepsilon(1+i\omega\tau_E)} \theta_p(\omega) e^{i\omega t} \quad (3.8)$$

onde, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ é a constante dielétrica, $\tau_E = RC$ a constante de tempo da eletrônica de detecção e p o coeficiente piroelétrico.

3.4 – Modelos Fotopiroelétricos (PPE)

Fizemos até aqui uma discussão sobre as técnicas fototérmicas, mostramos as equações básicas para a transferência de calor que são a base para a interpretação dos fenômenos físicos que ocorrem durante o surgimento do efeito fototérmico, e discutimos como o calor pode ser tratado como uma onda térmica, além disso, mostramos como é possível medir variações de temperatura em um material estimuladas pela absorção de um feixe modulado de luz com um sensor piroelétrico.

A partir de agora, se faz necessário entender como as propriedades térmicas e ópticas destes materiais podem ser conhecidas através deste tipo de detecção, serão discutidos então, os principais modelos fotopiroelétricos.

3.4.1 – Modelo Standard (SPPE)

Este modelo foi inicialmente desenvolvido na década de 80 por Mandelis e Zver (1985), onde foi apresentado o primeiro modelo matemático baseado na equação de difusão do calor que ficou conhecido na literatura como configuração “standard” ou “SPPE” (Standard Photopyroelectric). O

desenvolvimento matemático completo pode ser encontrado na referência acima citada. Posteriormente Chirtoc e Mihailescu (1989) complementaram o modelo desenvolvido por Mandelis e Zver uma vez que este modelo não levava em consideração o problema de reflexões térmicas que podem ocorrer na superfície da amostra e na superfície metalizada do piroelétrico, além de não considerar a influência da eletrônica de detecção. Serão discutidos aqui os principais aspectos deste modelo.

Nesta configuração, a célula é irradiada uniformemente por um feixe de luz monocromático de comprimento de onda λ e modulado em uma frequência angular ω_0 . Assume-se que a face metálica frontal do sensor (eletrodo de reflexão) é fina e opaca, mas, atua como refletor de refletância $R(\lambda)$, e absorve apenas uma fração $1 - R$ da radiação incidente nele, e o restante sendo refletido para a amostra que tem o coeficiente de absorção $\beta_s(\lambda)$. Na figura 3.7 estão representados os seis meios envolvidos nesta configuração.

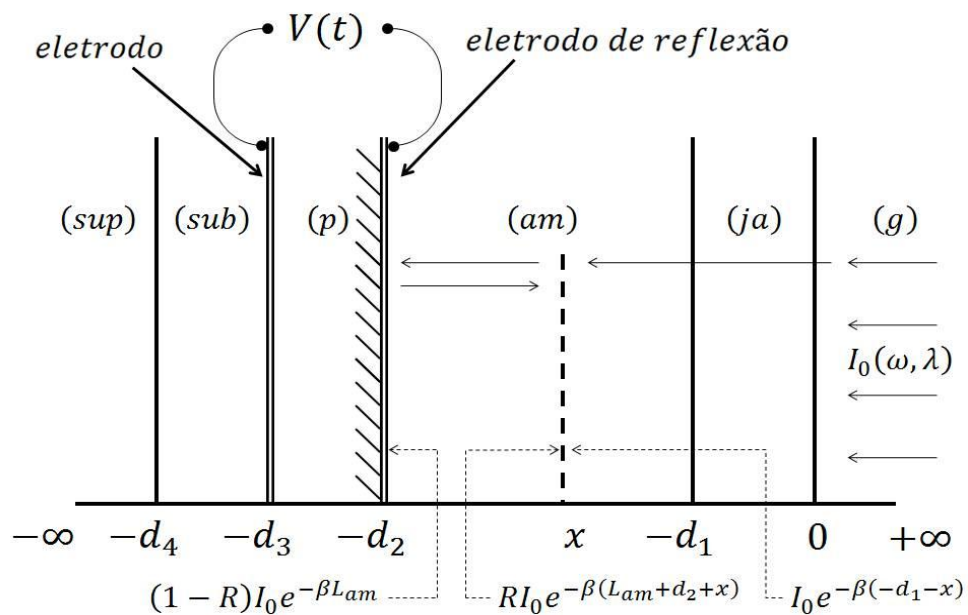


Figura 3.7 – Geometria unidimensional de uma célula PPE, onde (g)-gás, (ja)-janela, (am)-amostra, (p)-piroelétrico, (sub)-substrato e (sup)-suporte.

A onda térmica na amostra, e que se propaga nas camadas adjacentes, produz um campo de temperatura médio periódico no sensor (equação 3.4), o qual é convertido em sinal elétrico via efeito piroelétrico. Para determinarmos

informações térmicas e ópticas a respeito do material precisamos conhecer este campo térmico e para isso precisamos resolver acopladamente as equações de difusão do calor unidimensional para cada meio envolvido nesta configuração.

Antes de escrevermos as equações de difusão do calor vamos definir alguns termos que comumente irão surgir em nossas expressões adiante:

$J, m = (g, ja, am, p, sub, sup)$ – índices correspondentes a cada meio.

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

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

$r_j = \beta_j / \sigma_j$ = parâmetro de acoplamento óptico-térmico;

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

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

β = coeficiente de absorção óptica da amostra;

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

Retornando as equações de difusão do calor, as formas unidimensionais para os seis meios envolvidos são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 T_g(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_g} T_g(x) = 0 \quad (3.9a) \\ \frac{\partial^2 T_{ja}(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_{ja}} T_{ja}(x) = 0 \quad (3.9b) \\ \frac{\partial^2 T_{am}(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_{am}} T_{am}(x) = \frac{I_0 \beta \eta_{am}}{2k_{am}} e^{\beta(x+d_1)} + \frac{I_0 \beta \eta_{am}}{2k_{am}} e^{-\beta L_{am}(x+d_1)} e^{-\beta(x+d_2)} \quad (3.9c) \\ \frac{\partial^2 T_p(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_p} T_p(x) = 0 \quad (3.9d) \\ \frac{\partial^2 T_{sub}(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_{sub}} T_{sub}(x) = 0 \quad (3.9e) \\ \frac{\partial^2 T_{sup}(x)}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_{sup}} T_{sup}(x) = 0 \quad (3.9f) \end{array} \right.$$

O lado direito da equação (3.9c) representa duas fontes de calor no interior da amostra devido à radiação incidente e refletida, respectivamente. O sistema de equações terá consistência se for considerada a continuidade da temperatura e do fluxo de calor em cada fronteira, como se segue:

Temperatura

$$\left\{ \begin{array}{l} (\text{fronteira} \rightarrow g, ja) \Rightarrow T_g = T_{ja} \\ (\text{fronteira} \rightarrow ja, am) \Rightarrow T_{ja} = T_{am} \\ (\text{fronteira} \rightarrow am, p) \Rightarrow T_{am} = T_p \\ (\text{fronteira} \rightarrow p, sub) \Rightarrow T_p = T_{sub} \\ (\text{fronteira} \rightarrow sub, sup) \Rightarrow T_{sub} = T_{sup} \end{array} \right. \quad (3.10)$$

Fluxo de Calor

$$\left\{ \begin{array}{l} (fronteira \rightarrow g, ja) \Rightarrow k_g \frac{\partial}{\partial x} T_g = k_{ja} \frac{\partial}{\partial x} T_{ja} \quad (3.11a) \\ (fronteira \rightarrow ja, am) \Rightarrow k_{ja} \frac{\partial}{\partial x} T_{ja} = k_{am} \frac{\partial}{\partial x} T_{am} \quad (3.11b) \\ (fronteira \rightarrow am, p) \Rightarrow k_{am} \frac{\partial}{\partial x} T_{am} = k_p \frac{\partial}{\partial x} T_p = \frac{I_0}{2} (1-R) \eta_r e^{-\beta L_{am}} = G \quad (3.11c) \\ (fronteira \rightarrow p, sub) \Rightarrow k_p \frac{\partial}{\partial x} T_p = k_{sub} \frac{\partial}{\partial x} T_{sub} \quad (3.11d) \\ (fronteira \rightarrow sub, sup) \Rightarrow k_{sub} \frac{\partial}{\partial x} T_{sub} = k_{sup} \frac{\partial}{\partial x} T_{sup} \quad (3.11e) \end{array} \right.$$

Pode-se observar nas equações (3.11a - 3.11e) que as perdas por calor radiativo são desprezadas. Com a equação (3.8) e usando o procedimento algébrico adequado, a expressão geral complexa da voltagem fotopiroelétrica é obtida:

$$V(\omega, t) = V_0 \Gamma e^{i\omega t}, \quad (3.12)$$

$$\text{onde } V_0 = \frac{A \alpha_p \tau_E}{k_p (1 + \omega \tau_E i)}, \quad A = \frac{I_0 p}{2 \varepsilon}. \quad (3.13)$$

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. Γ é um fator adimensional que contém informações relevantes sobre as propriedades térmicas e espessuras dos diferentes meios envolvidos na propagação do calor e é dado por:

$$\Gamma = \left\{ 2\eta_{am} \left[\frac{W_+^{rf} e^{\beta L_{am}} + RW_-^{rf} e^{-\beta L_{am}}}{\left(1 - \frac{1}{r^2}\right)} \right] - \left[\frac{\eta_{am}}{\left(1 - \frac{1}{r}\right)} - \frac{R\eta_{am}}{1 + \frac{1}{r}} - (1-R)\eta_{rf} \right] W_+ M \right\} +$$

$$\left\{ \left[\frac{\eta_{am}}{\left(1 + \frac{1}{r}\right)} - \frac{R\eta_{am}}{\left(1 - \frac{1}{r}\right)} - (1-R)\eta_{rf} \right] W_- M^{-1} \right\} \left[S_+(P-1) + S_-(P^{-1}-1) \right] \times$$

$$\left\{ \left[(b_{am/p} + 1)S_+P - (b_{am/p} - 1)S_-P^{-1} \right] W_+ M + \left[(b_{am/p} - 1)S_+P - (b_{am/p} + 1)S_-P^{-1} \right] W_- M^{-1} \right\}^{-1} \quad (3.14)$$

As seguintes notações foram usadas:

$$W_{\pm} \equiv e^{\sigma_{ja}L_{ja}} (b_{g/ja} + 1)(b_{ja/am} \pm 1) + e^{-\sigma_{ja}L_{ja}} (b_{g/ja} - 1)(b_{ja/am} \mp 1), \quad (3.15)$$

$$W_{\pm}^r \equiv e^{\sigma_{ja}L_g} (b_{g/ja} + 1)(b_{ja/am} r^{-1} \pm 1) + e^{-\sigma_{ja}L_g} (b_{g/ja} - 1)(b_{ja/am} r^{-1} \mp 1), \quad (3.16)$$

$$S_{\pm} \equiv e^{\sigma_{sub}L_{sub}} (b_{sup/sub} + 1)(b_{sub/p} \pm 1) + e^{-\sigma_{sub}L_{sub}} (b_{sup/sub} - 1)(b_{sub/p} \mp 1), \quad (3.17)$$

$$M \equiv e^{\sigma_{am}L_{am}}, P \equiv e^{\sigma_p L_p}, b_{i/j} \equiv k_i \sigma_i / k_j \sigma_j, r \equiv \beta / \sigma_{am} \quad (3.18)$$

A separação na equação (3.12) da parte do sinal independente do tempo é conveniente para a discussão dos casos especiais na próxima subseção.

3.4.2 – Casos Especiais e suas Interpretações

A presença de termos acoplados (b_{ij}) e diferentes exponenciais complexas na equação (3.14) torna difícil qualquer tipo de informação física, portanto, se faz necessário a classificação térmica e óptica para que se possa fazer simplificações na referida equação e conseqüente obtenção das propriedades térmicas e ópticas do material em análise. Além disso, a equação

(3.12) possui um termo representado por V_0 o qual carrega informações sobre as propriedades térmicas e piroelétricas do sensor, intensidade radiante do feixe incidente e eletrônica de detecção. Assume-se que o sensor funciona no modo calorimétrico e detecção no modo corrente (C). A detecção no modo voltagem (V) o termo $\omega\tau_E \gg 1$ torna-se muito maior que um, enquanto que em C, é muito menor que um o que garante uma resposta plana de frequências, portanto, a equação (3.13) pode ser representada para os modos de detecção em V e C e a transição entre os dois modos é descrita por:

$$V_c = V_{(\omega\tau_E \ll 1)} = \frac{A\alpha\tau_E}{k_p}, \varphi = 0 \quad \leftrightarrow \quad V_V = V_{(\omega\tau_E \gg 1)} = \frac{A\alpha_p}{k_p\omega}, \varphi = -\pi/2. \quad (3.19)$$

A primeira particularização a ser tomada é assumir que o sensor opere no modo corrente. Nos próximos passos, pode ser entendido intuitivamente que a essência qualitativa do sinal não muda para os limites $a_{ja}L_{ja} \gg 1$ e $a_{sub}L_{sub} \gg 1$ com a vantagem de diminuir os números de parâmetros. Nas equações (3.15-3.18) os últimos termos, $W_{\pm}, W_{\pm}^r, S_{\pm}$ são desprezíveis e Γ torna-se independente das propriedades do gás e do suporte traseiro. Finalmente, um terceiro nível de particularização é distinguir o sensor em dois casos especiais: sensor termicamente grosso (A) e sensor termicamente fino (B).

3.4.2.1 – Caso (A). Sensor termicamente grosso ($1 < a_p L_p$)

Um sensor piroelétrico é considerado termicamente grosso quando o seu comprimento de difusão térmica (μ_p) for menor que a sua espessura (L_p). Sendo $\mu = a_j^{-1}$ e $a_j = (w_0/2\alpha_j)^{1/2}$ o sensor grosso pode ser representado matematicamente por $a_p^{-1} < L_p$, ou seja, $1 < a_p L_p$. Seja a definição $P \equiv e^{-\sigma_p L_p}$ onde $P^{-1} \cong 0$, a equação (3.14) reduz-se a Γ_A , que é o fator adimensional na equação (3.12) interpretado para o caso do sensor termicamente grosso.

$$\begin{aligned}
\Gamma_A = & \left\{ 2\eta_{am}(1-r^{-2})^{-1} \left[(b_{ja/am} r^{-1} + 1) + R \right] (b_{ja/am} r^{-1} - 1) e^{-2\beta L_{am}} \right. \\
& - e^{\beta L_{am}} \left[(1-r^{-1})^{-1} \eta_{am} - R(1+r^{-1})\eta_{am} - R(1-R)\eta_r \right] \\
& (b_{ja/am} + 1)M + e^{-\beta L_{am}} \left[(1+r^{-1})^{-1} \eta_{am} - R(1-r^{-1})^{-1} \eta_{am} - (1-R)\eta_r \right] \\
& \left. (b_{ja/am} - 1)M^{-1} \right\} \times \left[(b_{ja/am} + 1)(b_{am/p} + 1)M + (b_{ja/am} - 1)(b_{am/p} - 1)M^{-1} \right]^{-1}.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

A equação (3.20) é independente das propriedades térmicas do substrato porque não há informação térmica chegando nele, como era de se esperar. Através do acesso direto às variáveis experimentais, tais como ω, λ, a_j e β , os critérios de particularização semelhantes aos anteriores podem ser feitos em relação às espessuras térmicas e ópticas $a_{am}L_{am}$ e βL_{am} da amostra. Vamos considerar os seis casos especiais possíveis para o caso (A), pirolétrico termicamente grosso que são classificados em em dois grupos: (1) e (2). Para o grupo (1) a amostra é opticamente opaca e para o grupo (2) ela é opticamente transparente.

Grupo (1) – Amostra opticamente opaca ($1 < \beta_{am}L_{am}$)

Uma amostra é considerada opticamente opaca quando o comprimento de absorção óptica μ_{β_s} for menor que a espessura desta amostra L_{am} . O comprimento de absorção óptica é definido pela expressão $\mu_i \equiv \beta_i^{-1}$, logo a opacidade da amostra é expressa por $\beta_{am}^{-1} < L_{am}$, ou $1 < \beta_{am}L_{am}$. A amostra poderá ter espessuras diferentes classificando-a termicamente como: (a) fina; (b) grossa; e (c) muito grossa.

Caso (1a). *Amostra opaca e termicamente fina* ($a_{am}L_{am} < 1 < \beta_{am}L_{am}, |r^{-1}| \ll 1$)

Uma amostra é considerada termicamente fina quando o seu comprimento de difusão térmica μ_{am} for maior que a sua espessura L_{am} , isto é $L_{am} < \mu_{am}$. Como o comprimento de difusão térmica é definido por $\mu_i = a_i^{-1}$, então, a opacidade da amostra pode ser expressa como: $L_{am} < a_{am}^{-1}$, ou $a_{am}L_{am} < 1$. Para que a opacidade da amostra seja afirmada, considera-se que o comprimento de absorção óptica $\mu_{\beta_{am}}$, seja muito menor que μ_{am} , isto é, $\mu_{\beta_{am}} \ll \mu_{am}$, ou $\mu_{\beta_{am}}\mu_{am}^{-1} \ll 1$, sendo representado por $|r^{-1}| \ll 1$. A partir dessas observações podem ser feitas as aproximações $e^{(-\beta_{am}L_{am})} \cong 0$ e $e^{(\pm\sigma_{am}L_{am})} \cong 1$ na equação (3.20) e assim obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{am}}{b_{ja/p} + 1} \quad (3.21)$$

O sinal é saturado com respeito a β_{am} e a_{am} e é independente da refletância R já que toda a radiação é absorvida dentro da amostra. O sinal alcança o piroelétrico por transmissão da onda térmica não atenuada.

Caso (1b). *Amostra opaca e termicamente grossa* ($1 < a_{am}L_{am} < \beta_{am}L_{am}$, $|r^{-1}| < 1$)

Uma amostra é considerada termicamente grossa quando o seu comprimento de difusão térmica μ_{am} for menor que a sua espessura L_{am} , ou seja, $\mu_{am} < L_{am}$, sendo representada por $a_{am}^{-1} < L_{am}$ ou $1 < a_{am}L_{am}$. O comprimento de absorção óptica deve ser menor que o comprimento de difusão térmica da amostra para que a condição de opacidade seja real, isto é, $\mu_{\beta_{am}} < \mu_{am}$, ou $\mu_{\beta_{am}}\mu_{am}^{-1} < 1$, que é representado por $|r^{-1}| < 1$. Então, tomando-se $e^{(-\beta_{am}L_{am})} < |e^{(-\sigma_{am}L_{am})}| \cong 0$ e mantendo-se os termos maiores em Γ_A , obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{2\eta_{am}}{(b_{am/p} + 1)(b_{ja/am} + 1)} e^{-a_{am}L_{am}(1+i)}. \quad (3.22)$$

O sinal depende fortemente com o produto $a_{am}L_{am}$. O sinal atinge o sensor como uma onda de transmissão térmica exponencialmente atenuada e independente de R como no **caso (1a)**.

Para este caso especial onde amostra e sensor são termicamente grossos ($\mu_{am} < L_{am}, \mu_p < L_p$) percebe-se que tanto a amplitude quanto a fase

$$|\Gamma(f)| = \frac{2\eta_{am}}{(b_{g/am} + 1)(b_{am/p} + 1)} e^{-\frac{L_{am}}{\mu_{am}}}, \quad (3.23)$$

$$\varphi(f) = -\frac{L_{am}}{\mu_{am}}. \quad (3.24)$$

dependem explicitamente da espessura da amostra e dependem implicitamente, via $\mu_{am} = \sqrt{\alpha_{am} / \pi f}$ da frequência de modulação e da difusividade térmica da amostra. Além disso, tanto $\ln|\Gamma(f)|$ quanto $\varphi(f)$ apresentam uma dependência linear com \sqrt{f} , e ambas as curvas têm o mesmo coeficiente angular b_{freq} . Este comportamento permite que se determine a difusividade térmica da amostra, com base na amplitude e na fase, realizando-se medidas com varredura em frequência, uma vez conhecida a espessura da amostra L_{am} :

$$\alpha_s = \frac{\pi L_{am}^2}{b_{freq}^2}. \quad (3.25)$$

Como o termo V_0 na equação (3.12) desempenha um papel importante na varredura em frequência, uma medida de calibração se faz necessária, no intuito de garantir que os ajustes dos dados leva em conta apenas as propriedades térmicas da amostra. Em uma outra abordagem, a difusividade

térmica da amostra pode ser obtida realizando-se uma varredura na espessura da amostra, mantendo-se constante a frequência de modulação. Neste caso, tanto $\ln|\Gamma(f)|$ quanto $\varphi(f)$ apresentam uma dependência linear com L_{am} , e ambas as curvas têm o mesmo coeficiente angular b_{am} , dado por:

$$\alpha_{am} = \frac{\pi f}{b_{am}}. \quad (3.26)$$

Desta forma, a configuração SPPE restrita a este caso especial permite a determinação da difusividade térmica de materiais, em duas diferentes abordagens. Historicamente, a varredura em frequência foi a mais usada no passado, visto que ela é apropriada tanto para amostras sólidas como líquidas. Os erros experimentais são considerados em torno de 3-5 % (Delencos *et. al.* (2002), Dadarlat *et. al.* (1996)). No entanto, como mostrado na equação (3.25), a precisão na determinação da difusividade está relacionada à precisão na medida da espessura da amostra e isso é, em geral, um problema quando se trata de amostras líquidas. Neste sentido, recentemente uma série de estudos têm adotado a varredura em espessura para medidas com líquidos, na qual o valor absoluto da espessura não é relevante, mas sim sua variação ao longo do experimento. Os erros experimentais estão em torno de 0,8-3 % (Dadarlat e Neamtu (2009), Balderaz-López *et. al.* (2000)).

Caso (1c). *Amostra opaca e termicamente muito grossa*
 $(1 < \beta_{ams} L_{am} < a_{am} L_{am}, 1 < |r^{-1}|)$

Uma amostra opticamente opaca é considerada termicamente muito grossa quando a sua espessura for bem maior do que o seu comprimento de difusão térmica, $\mu_{am} \ll L_{am}$, ou $1 \ll a_{am} L_{am}$. Para que a condição de amostra opaca de espessura muito grossa seja satisfeita, o comprimento de difusão térmica dessa amostra deve ser menor que o comprimento de absorção óptica,

$1 < \mu_{\beta_{am}} \mu_{am}^{-1}$ ou $1 < |r^{-1}|$. Então, $|e^{(-\sigma_{am} L_{am})}| < e^{(-\beta_{am} L_{am})} \cong 0$, e mantendo-se os termos maiores de Γ_A , obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{(1-R)\eta_{rf} + (1+R)\eta_{am}r}{(b_{am/p} + 1)} e^{(-\beta_{am} L_{am})}, \quad (3.27)$$

que conduz, para $R=0$ e $\eta_{rf} = \eta_{am}$ a

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf}}{b_{am/p} + 1} e^{(-\beta_{am} L_{am})}, \quad (3.28)$$

enquanto, $R=1$,

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{am} \beta_{am} (2 / \sqrt{2} a_{am})}{b_{am/p}} e^{(-\beta_{am} L_{am})} e^{(-i\pi/4)}. \quad (3.29)$$

O caso 1(c) é, basicamente, uma espectroscopia de transmissão óptica. Para uma refletância desprezível, $R=0$, o final da exponencial da onda eletromagnética transmitida produz diretamente o sinal via absorção no refletor. Para $R=1$, o final da exponencial da onda eletromagnética transmitida é refletida de volta. Somente o calor gerado pela fração absorvida sobre o duplo caminho na camada da amostra próxima ao sensor, de espessura efetiva $(\mu_{am} / \sqrt{2})$, é transmitido ao sensor piroelétrico. Portanto a equação (3.29) descreve uma espectroscopia combinada por absorção e transmissão óptica com os comprimentos de caminhos L_{am} e $2(\mu_{am} / \sqrt{2})$, respectivamente. A fase aumenta com R de 0 a $\pi/4$.

Grupo (2) – Amostra transparente ($\beta_{am} L_{am} < 1$)

Uma amostra de espessura L_{am} e comprimento de absorção óptica $\mu_{\beta_{am}}$ é considerada transparente quando o seu comprimento de absorção óptica for maior que a sua espessura, ou seja, $L_{am} < \mu_{\beta_{am}}$, ou $\mu_{\beta_{am}}^{-1} L_{am} < 1$, que pode ser

reescrita como $\beta_{am} L_{am} < 1$. As espessuras da amostra transparente podem ser de três tipos levando a diferentes condições térmicas: (a) muito fina, (b) fina, 9c) grossa.

Caso (2a). *Amostra transparente e termicamente muito fina*
 $(a_{am} L_{am} < \beta_{am} L_{am} < 1, |r^{-1}| < 1)$

Uma amostra opticamente transparente é considerada termicamente muito fina quando a sua espessura for muito menor que o seu comprimento de difusão térmica, $L_{am} \ll \mu_{am}$, ou $a_{am} L_{am} \ll 1$. A condição para que a amostra opticamente transparente seja termicamente muito fina é o comprimento de difusão térmica ser maior que o comprimento de absorção óptica $|r^{-1}| < 1$. Nessas condições, considera-se na equação (3.20) que os termos $e^{(-\beta_{am} L_{am})} \cong 1 - \beta_{am} L_{am}$ e $e^{(\pm \sigma_{am} L_{am})} \cong 1$. Após algumas manipulações algébricas, o resultado assume a forma:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf} (1-R)(1 - \beta L_{am}) + \eta_{am} [(1+R)\beta L_{am} + (1-R)r^{-2}]}{b_{ja/p} + 1}. \quad (3.30)$$

Caso (2b). *Amostra transparente e termicamente fina*
 $(\beta_{am} L_{am} < a_{am} L_{am} < 1, 1 < |r^{-1}|)$

Uma amostra opticamente transparente é considerada termicamente fina se o seu comprimento de difusão térmica for maior que a sua espessura, $L_{am} < \mu_{am}$ ou $a_{am} L_{am} \ll 1$. Nesta condição, o comprimento de difusão térmica da amostra pode ser ligeiramente menor que o comprimento de absorção óptica $1 < |r^{-1}|$.

Com os mesmos valores das exponenciais do caso (2b), o resultado é similar a equação (3.30), implicando que, para uma primeira aproximação, os casos 2(a) e 2(b) são equivalentes:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf}(1-R)(1-\beta L_{am}) + \eta_{am}[(1+R)\beta L_{am} - (1-R)r^2]}{b_{ja/p} + 1} \quad (3.31)$$

Entretanto, para $R=0$, as equações (3.30) e (3.31) podem ser aproximadas para:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf} + (\eta_{am} - \eta_{rf})\beta L_{am}}{b_{ja/p} + 1} \cong \frac{\eta_{rf}}{b_{ja/p} + 1} \quad (3.32)$$

A amostra é praticamente transparente e a radiação é absorvida principalmente no refletor. O sinal essencialmente saturado ainda apresenta uma fraca dependência de r^{-2} (caso 2(a)) ou r^2 (caso 2(b)). Essas quantidades são puramente imaginárias. A situação $R = 1$ justifica o maior termo na expansão em séries da exponencial, quando as equações (3.30) e (3.31) reduzem-se a:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{am}\beta_{am}(2L_{am})}{b_{ja/p} + 1}. \quad (3.33)$$

Toda radiação é refletida de volta, de modo que o sinal é devido a pequenas frações absorvidas sobre o duplo caminho $2L_{am}$ na amostra. O calor é transmitido sem atenuação para o sensor e resulta no caso de espectroscopia de absorção óptica.

Caso (2c). *Amostra transparente e termicamente grossa*
 ($\beta_{ams}L_{am} < 1 < a_{am}L_{am}, 1 \ll |r^{-1}|$)

Neste caso para que a amostra seja suficientemente grossa sem que haja perda de sua transparência, é necessário que o comprimento de absorção óptica seja muito maior que o comprimento de difusão térmica, isto é, $\mu_{am} \ll \mu_{\beta_{am}}$ com $1 \ll |r^{-1}|$. As aproximações impostas para equação (3.20) são $e^{(-\beta_{am}L_{am})} \cong 1$ e $e^{(-\sigma_{am}L_{am})} \cong 0$ resultando em:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf}(1-R) + (1+R)\eta_{am}r}{b_{am/p} + 1}, \quad (3.34)$$

em que, $R = 0$, conduz a:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{rf}}{b_{am/p} + 1}, \quad (3.35)$$

descrevendo-se um sinal saturado, gerado pela absorção direta no refletor, considerando $R = 1$,

$$\Gamma_A = \frac{\eta_{am}\beta(2/\sqrt{2}a_{am})e^{(-i\pi/4)}}{b_{am/p} + 1}. \quad (3.36)$$

Agora, o sinal transmitido é refletido de volta e somente a fração de calor gerada sobre o duplo caminho na camada da amostra bem próximo do sensor piroelétrico e de uma camada de espessura $\mu_{am}/\sqrt{2}$, é transmitido ao sensor. Desta forma, a equação (3.36) descreve um caso de espectroscopia de absorção óptica com o comprimento do caminho $2(\mu_{am}/\sqrt{2})$. A fase varia com R de 0 a $\pi/4$, mas, em contraste ao caso (1c), a radiação é transmitida é praticamente sem atenuação. A tabela 3.1 resume os casos especiais abordados até aqui.

Tabela 3.1 – As expressões particulares para o fator Γ_A , reescritas na forma exponencial e a forma agrupada de acordo com os canais de acoplamentos específicos entre a amostra e o sensor. Os dois valores extremos para refletância são considerados.

Acoplamento	Casos especiais	R = 0		R = 1	
		$ \Gamma_A $	Fase (rad)	$ \Gamma_A $	Fase (rad)
Térmico	(1a)	$\frac{\eta_m \exp(-a_m L_m)}{b_{\omega p} + 1}$	$-a_m L_m$	$\frac{\eta_m \exp(-a_m L_m)}{b_{\omega p} + 1}$	$-a_m L_m$
	(1b)	$\frac{2\eta_m \exp(-a_m L_m)}{(b_{mp} + 1)(b_{\omega p} + 1)}$		$\frac{2\eta_m \exp(-a_m L_m)}{(b_{mp} + 1)(b_{\omega p} + 1)}$	
Óptico	(1c)	$\frac{\eta_r \exp(-\beta L_m)}{b_{mp} + 1}$	0	$\frac{\eta_m \exp(-\beta L_m) \left\{ 1 - \exp \left[-\beta \left(\frac{2\mu_m}{\sqrt{2}} \right) \right] \right\}}{b_{mp} + 1}$	$-\pi/4$
	(2c)				
Térmico, óptico	(2a)	$\frac{\eta_r}{b_{\omega p} + 1}$	0		0
	(2b)				

Existem três tipos de resposta básica, mediada, respectivamente, por três canais: térmico, óptico e canal térmico e óptico. Alguns fatores são reescritos na forma exponencial, permitindo-se uma melhor correlação com os fenômenos físicos característicos da detecção fotopiroelétrica.

Os seis casos especiais possíveis do caso (A) estão esquematizados na figura 3.8. A amostra e o sensor estão separados, por uma região denominada interface de maneira que permitam as representações dos comprimentos característicos μ_{am} e μ_{β_s} que excedem a espessura da amostra L_{am} . O próximo caso a ser analisado é o sensor termicamente fino (B).

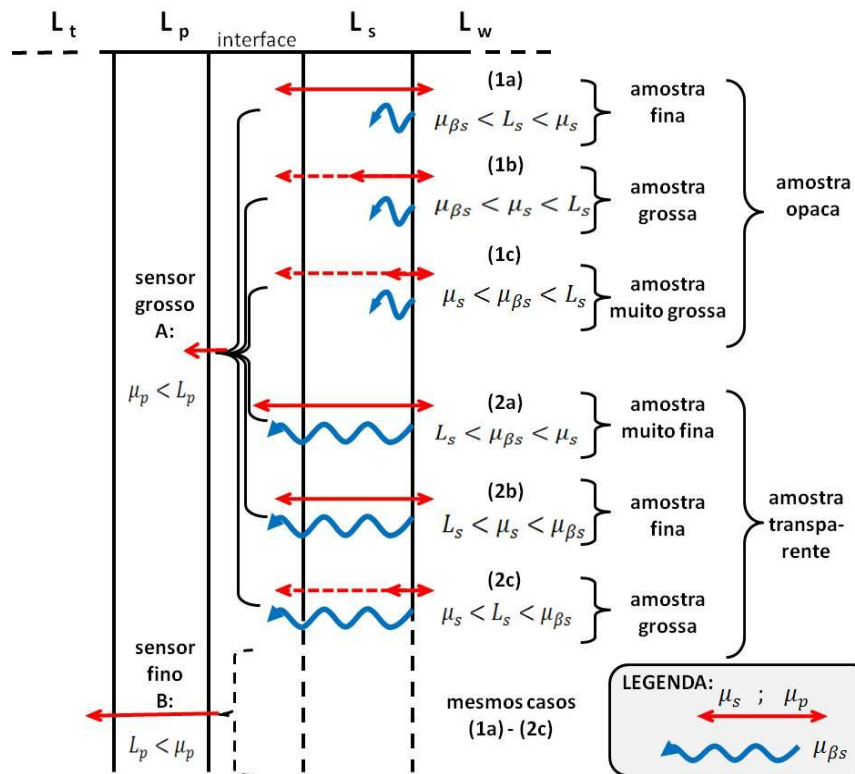


Figura 3.8 – Representação dos casos A e B de detecção fotopiroelétrica (Chirtoc e Mihailescu, 1989).

3.4.2.2- Caso (B). Sensor termicamente fino ($1 > a_p L_p$)

Um sensor piroelétrico é considerado termicamente fino quando o seu comprimento de difusão térmica (μ_p) for maior que a sua espessura (L_p). O sensor fino pode ser representado matematicamente por $a_p^{-1} > L_p$, ou seja, $1 > a_p L_p$. Seja a definição $P \cong 1$ onde $P^{-1} \cong 1 - \sigma_p L_p$, e pelo uso da equação (3.20), a equação (3.14) reduz-se a:

$$T = \sigma_p L_p b_{p/sub} \Gamma_{A(subscrito p \rightarrow subscrito sub)} \quad (3.37)$$

A seguinte consideração é feita no denominador da equação (3.14).

$$a_p L_p (b_{am/p} + b_{am/sub}) < (b_{am/sub} + 1), \quad (3.38)$$

que é válida para valores de $a_p L_p$ suficientemente pequenos. Se o fator $\sigma_p L_p b_{p/sub}$ na equação (3.37) é incluído na expressão para $V_{C(B)}$, as fórmulas de transição entre os casos A e B:

$$V_{C(A)} = V_C \Leftrightarrow V_{C(B)} = \frac{A \tau_E L_p \sqrt{\omega} \sqrt{\alpha_{sub}}}{k_{sub}}, \varphi = \pi/4 \quad (3.39)$$

$$\Gamma_A \leftrightarrow \Gamma_B = \Gamma_{A(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } sub)}, \quad (3.40)$$

indicando que o substrato passa agora a substituir o piroelétrico, pois a onda térmica é transferida da amostra para o substrato praticamente sem ser afetada. Os seis casos especiais para amostra opaca ou transparente, correspondentes ao sensor fino, são:

Grupo (1). Amostra opticamente opaca

Caso (1a). Amostra opticamente opaca e termicamente fina
($a_{am} L_{am} < 1 < \beta_{am} L_{am}$, $|r^{-1}| \ll 1$).

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{am}}{b_{ja/sub}}. \quad (3.41)$$

Caso (1b). Amostra opticamente opaca e termicamente grossa
($1 < a_{am} L_{am} < \beta_{am} L_{am}$, $|r^{-1}| < 1$).

$$\Gamma_B = \frac{2\eta_{am}}{(b_{am/sub} + 1)(b_{ja/am} + 1)} e^{[-1(1+i)a_{am}L_{am}]}. \quad (3.42)$$

Caso (1c). Amostra opticamente opaca e termicamente muito grossa
($1 < \beta_{am} L_{am} < a_{am} L_{am}$, $1 < |r^{-1}|$).

$$\Gamma_B = \frac{(1-R)\eta_{rf} + (1+R)\eta_{am}r}{(b_{am/sub} + 1)} e^{[-\beta_{am}L_{am}]}. \quad (3.43)$$

para $R = 0$ e $\eta_{rf} = \eta_s$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf}}{(b_{am/sub} + 1)} e^{[-\beta_{am}L_{am}]}, \quad (3.44)$$

para $R = 1$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{am}\beta_{am}(2/\sqrt{2}a_{am})}{(b_{am/sub} + 1)} e^{[-\beta_{am}L_{am}]} e^{(-i\pi/4)}. \quad (3.45)$$

Grupo (2). Amostra opticamente transparente

Caso (2a). Amostra transparente e termicamente muito fina
($a_{am}L_{am} < \beta_{am}L_{am} < 1, |r^{-1}| < 1$).

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf}(1-R)(1-\beta_{am}L_{am}) + \eta_{am}[(1+R)\beta_{am}L_{am} + (1-R)r^{-2}]}{(b_{ja/sub} + 1)}. \quad (3.46)$$

Caso (2b). Amostra transparente e termicamente fina
($\beta_{am}L_{am} < a_{am}L_{am} < 1, 1 < |r^{-1}|$).

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf}(1-R)(1-\beta_{am}L_{am}) + \eta_{am}[(1+R)\beta_{am}L_{am} - (1-R)r^{-2}]}{(b_{ja/sub} + 1)}. \quad (3.47)$$

Para $R = 0$, os casos especiais (2a) e (2b) reduzem-se à

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf} + (\eta_{am} - \eta_{rf})\beta_{am}L_{am}}{(b_{ja/sub} + 1)} \cong \frac{\eta_{rf}}{b_{ja/sub} + 1}. \quad (3.48)$$

Para $R = 1$, os casos especiais (2a) e (2b) tornam-se:

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{am}\beta_{am}(2L_{am})}{(b_{ja/sub} + 1)}. \quad (3.49)$$

Caso (2c). *Amostra transparente e termicamente grossa*
 $(\beta_{am}L_{am} < 1 < a_{am}L_{am}, 1 \ll |r^{-1}|)$.

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf}(1-R) + (1+R)\eta_{am}r}{(b_{am/sub} + 1)}, \quad (3.50)$$

para $R = 0$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{rf}}{(b_{am/sub} + 1)}, \quad (3.51)$$

para $R = 1$

$$\Gamma_B = \frac{\eta_{am}\beta_{am}(2/\sqrt{2}a_{am})}{(b_{am/sub} + 1)} e^{(-i\pi/4)}. \quad (3.52)$$

3.4.3 - Modelo Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas (TWRC)

A figura 3.9 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.

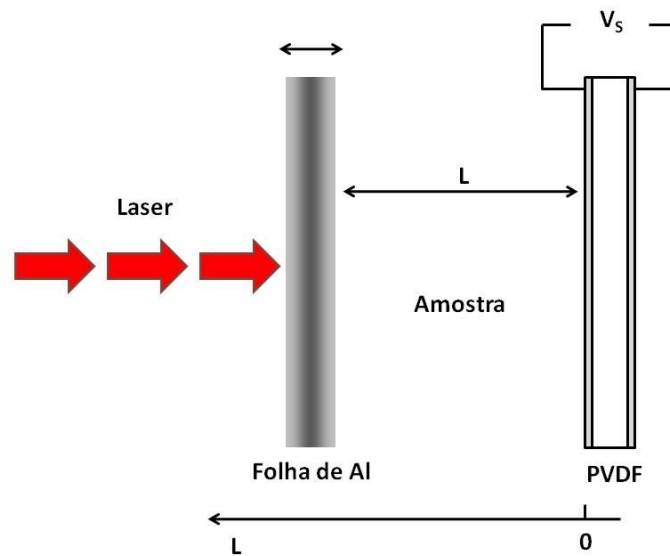


Figura 3.9 – Cavidade Ressonante de Onda Térmica.

Primeiramente este modelo foi utilizado para medir propriedades térmicas de amostras gasosas (Shen e Mandelis, 1995), detalhes matemáticos também podem ser encontrados nesta referência. Recentemente diversos autores tem utilizado a base deste modelo para medir propriedades térmicas de amostras líquidas e pastosas (Lima et. al. (2001), Dadarlat et. al. (2009)). O sinal que é gerado no piroelétrico a partir de uma frequência de modulação fixa é dado por:

$$V(L, \alpha_1, \omega) = \text{const}(\omega) \frac{e^{-\sigma_1 L}}{1 - \gamma_{am} \gamma_p e^{-2\sigma_1 L}} \quad (3.53)$$

onde, L é a largura variável da cavidade.

Na expressão 3.53, $\gamma = R$ (coeficiente de reflexão de ondas térmicas) e pode ser escrito como:

$$\gamma_{jm} = \frac{(1 - b_{jm})}{(1 + b_{jm})} \quad (3.54)$$

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

A amplitude e fase do sinal complexo (equação 3.53) podem ser representadas respectivamente por:

$$|V(L, \alpha, \omega)| = C(\omega) \times e^{-b_1 L} \quad (3.55)$$

$$\varphi = A - b_1 L \quad (3.56)$$

onde,

$$b_1 = \left(\frac{\pi f}{\alpha_1} \right)^{1/2} \quad (3.57)$$

As expressões 3.55 e 3.56 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 3.57 é análoga a expressão 3.26.

3.4.4 - Modelo Inverso - IPPE

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 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 nesta configuração 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 (Dadarlat, 1990), 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 (9-25 μ m) 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 (Delencos *et. al.*, 2001), Sahraoui *et. al.*, 2002) e a efusividade térmica é determinada pela fase do sinal fotopiroelétrico. Estas duas condições (óptica e térmica) serão mostradas aqui. Considerando que em ambas as configurações a amostra é termicamente grossa o fator Γ (equação 3.14) reduz-se a:

$$\Gamma = \frac{1 - e^{-\sigma_p L_p} + R_{am/p} (e^{-2\sigma_p L_p} - e^{\sigma_p L_p})}{(b_{gp} + 1)(1 - R_{gp} R_{am/p} e^{-2\sigma_p L_p})}. \quad (3.58)$$

Considerando que a efusividade do ar é muito pequena quando comparada à efusividade dos sólidos, pode-se escrever $R_{am/p} = -1$ e $b_{am/p} = 0$, e então, simplificar a equação (3.58). Duas aproximações serão consideradas:

Caso (1). Sensor Opaco e Termicamente Fino e Amostra Termicamente Grossa.

Assumindo as restrições acima citadas, a amplitude do sinal fotopiroelétrico na IPPE, é dado por:

$$|\Gamma| = \frac{\sqrt{\omega} c_p L_p}{e_s}, \quad (3.59)$$

enquanto que a fase assume um valor constante $\varphi = \pi/4$.

Com este método é possível determinar a efusividade térmica através da amplitude do sinal fotopiroelétrico. Como dito anteriormente, para varreduras em frequência, faz-se necessário algum tipo de calibração para eliminarmos a influência da função de transferência V_0 . Para esta configuração, é comum fazer uma medida de calibração com uma amostra de efusividade conhecida, normalmente água ou etileno glicol. A amplitude do sinal é então normalizada por esta amostra padrão e o valor da efusividade da amostra em análise é determinado, conhecendo a efusividade da amostra de referência. O sinal normalizado pode ser escrito como:

$$V_n = \frac{e_{ref}}{e_s}. \quad (3.60)$$

Existem diversos trabalhos na literatura que utilizam esta metodologia para o estudo de amostras líquidas e pastosas (Dadarlat, 1996, Dadarlat, 1997).

Caso (2). Sensor Opaco e Termicamente Grosso e Amostra Termicamente Grossa.

Para esta configuração, 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 normalizado $\Gamma_n(f)$ é dado por (Sahraoui, 2002)

$$\Gamma_n(f) = 1 - (1 + R_{am/p})e^{-\sigma_p L_p}, \quad (3.61)$$

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

$$\tan \varphi = \frac{(1 + R_{am/p}) \sin(L_p / \mu_p) e^{-L_p / \mu_p}}{1 - (1 + R_{am/p}) \cos(L_p / \mu_p) e^{-L_p / \mu_p}}. \quad (3.62)$$

A fase do sinal depende então da frequência de modulação, de propriedades do sensor e do coeficiente de reflexão $R_{am/p}$, que carrega informações acerca da efusividade térmica da amostra. A inversão da equação (3.62) leva a:

$$R_{am/p} = \frac{\tan \varphi e^{L_p / \mu_p}}{\sin(L_p / \mu_p) + \cos(L_p / \mu_p) \tan \varphi} - 1. \quad (3.63)$$

A fase normalizada 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:

$$\alpha_p = \frac{f_0 L_p^2}{\pi} \quad (3.64)$$

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 (Sahraoui, 2002, Sahraoui, 2003).

Assim, realizando uma varredura em frequência, L_p / μ_p pode ser obtido com base na fase do sinal e usado então na equação (3.63) para se obter $R_{am/p}$. Esta equação não é definida matematicamente para $\varphi = 0$, mas é possível escolher uma região de frequência em que $R_{am/p}$ 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:

$$e_s = \frac{(1 + R_{am/p})}{(1 - R_{am/p})} e_p. \quad (3.65)$$

Em geral, a efusividade térmica do sensor é muito particular pra 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 (3.65). Os erros experimentais estão em torno de 1-3 % (Dadarlat, 2009a, Longuemart, 2002).

3.4.4.1 - Vantagens do caso Sensor e Amostra Termicamente Grosso em relação ao caso 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 300-500 μ m, ao invés de folhas poliméricas de PVDF (9-25 μ m), 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, determinar a difusividade do sensor piroelétrico.

3.4.5 - Modelo Duplo Sensor Piroelétrico (DSPPE)

O modelo DSPPE consiste basicamente na junção do modelo “standard” com o modelo inverso. A figura 3.10 representa as configurações fotopiroelétrica. Este modelo foi proposto por Pereira e da Silva (Pereira, 1999). Como sabemos, os métodos SPPE e IPPE nos permitem determinar de forma independente a difusividade e a efusividade térmica respectivamente. A proposta deste modelo (DSPPE) é determinar tais parâmetros térmicos de forma simultânea o que levaria a uma grande vantagem uma vez que se utiliza apenas uma montagem experimental e conseqüentemente a mesma amostra para realizar o experimento resultando uma maior confiabilidade nos valores determinados.

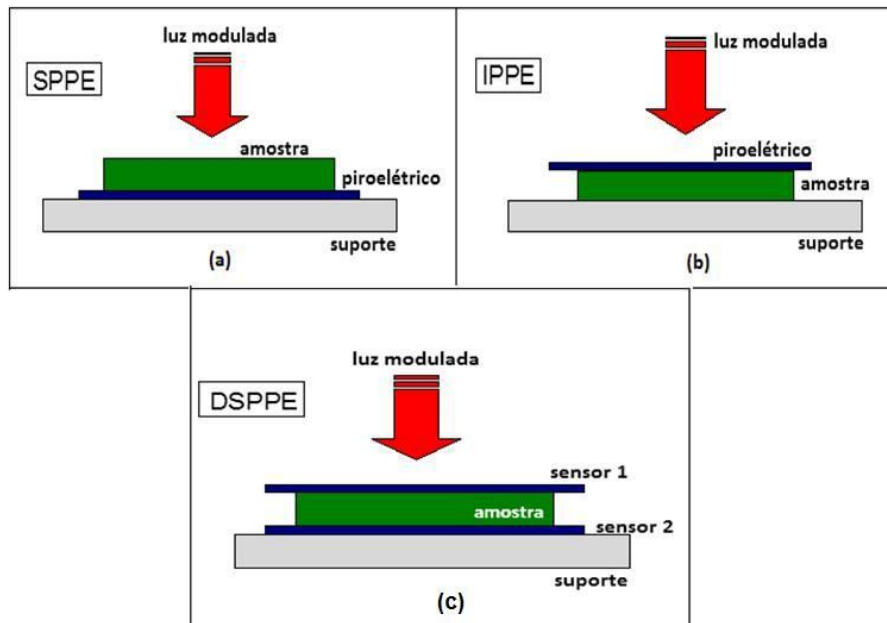


Figura 3.10 – Representação das configurações fotopiroelétricas: (a) configuração standard (b) configuração inversa (c) configuração duplo sensor piroelétrico.

As equações de difusão do calor apresentam a mesma forma daquelas analisadas na configuração SPPE, a diferença é que neste caso, é preciso conhecer a distribuição de temperatura em dois meios, meio 1 e meio 2. As condições de contorno são do mesmo tipo e, após determinar as constantes, é possível obter os sinais dos sensores a partir das equações dos campos térmicos θ_{p1} e θ_{p2} . Maiores detalhes sobre este modelo podem ser encontrados nas referências (Pereira, 1999, Pereira *et. al.*2001). Os regimes de operação impostos são:

SENSOR 1 opticamente opaco e termicamente fino, com $|r_1| \gg 1$

AMOSTRA opticamente opaca e termicamente grossa com $|r_2| \gg 1$

SENSOR 2 opticamente opaco e termicamente grosso, com $|r_3| \gg 1$

Definindo os parâmetros

$$\xi = e_1 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}} l_1 \quad (3.66)$$

$$\eta = \frac{e_g + e_s}{\xi} \quad (3.67)$$

pode-se escrever as expressões para os sinais piroelétricos (amplitude e fase) da seguinte forma:

Sensor 1

$$|V_{p1}| = \frac{A}{\xi} \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{p1})^2}} \frac{1}{\sqrt{(\eta + \sqrt{f})^2 + f}} \quad (3.68)$$

$$\Phi_{p1} = -\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}(2\pi f \tau_{p1}) + \frac{\pi}{4} \quad (3.69)$$

$$A = I_0 R_1 A_1 p_1 \quad (3.70)$$

onde I_0 é a intensidade de luz, R_1 é a resistência equivalente do circuito e A_1 a área iluminada.

Sensor 2

$$|V_{p2}| = \frac{B}{\xi} \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{p2})^2}} \frac{1}{\sqrt{(\eta + \sqrt{f})^2 + f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s} \quad (3.71)$$

$$\Phi_{p2} = -\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}(2\pi f \tau_{p2}) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} l_s \quad (3.72)$$

$$B = I_0 R_3 A_3 p_3 \left(\frac{e_s}{e_1 + e_s}\right) \sqrt{\alpha_1} \quad (3.73)$$

onde I_0 é a intensidade de luz, R_1 é a resistência equivalente do circuito e A_1 a área iluminada.

É possível, fazendo uma varredura de frequência, obter os parâmetros térmicos de um material. Desse modo, podemos usar a equação de tensão (3.68), ou a equação de fase (3.69) do sensor 1, para determinar a efusividade, e usar a equação de tensão (3.71), ou equação da fase (3.72), para determinar a difusividade. Os referidos parâmetros térmicos são obtidos com uma única configuração luminosa e sem a necessidade de calibração inicial, porém, a imposição dos regimes térmicos dos sensores faz com que o intervalo de frequências aplicáveis seja restrito. O intervalo de frequência para a varredura deve ser tal que o sensor 1 seja termicamente fino e o sensor 2 seja termicamente grosso e a amostra termicamente grossa, o que pode em alguns casos tornar a medida um tanto trabalhosa. A frequência de corte para um sensor de espessura L_p e difusividade α_p é $f_c = \alpha_p / \pi l_p^2$. Conhecendo então o tipo de sensor utilizado, o intervalo de frequência fica determinado pelas espessuras dos sensores.

Capítulo 4 - Medidas de Efusividade e Difusividade Térmica de Amostras de Óleos Vegetais e Biodieseis correspondentes

Este capítulo diz respeito a duas montagens fotopiroelétricas desenvolvidas para o estudo da efusividade (e) e difusividade térmica (α) de amostras líquidas e pastosas. Estas duas células foram desenvolvidas no Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) durante o meu período de doutorado. Foram realizadas medidas de efusividade e difusividade térmica de amostras de óleos vegetais precursores e biodieseis correspondentes.

4.1 – Amostras Investigadas

O biodiesel tem sido apresentado como uma solução alternativa para substituição do diesel de petróleo, haja vista os problemas ambientais decorrentes da emissão gasosa dos combustíveis fósseis. Isto se deve ao fato do biodiesel ser compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, além de apresentar várias vantagens adicionais em comparação com este combustível fóssil (Knothe *et. al.*, 2008).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais (óleos de soja, girassol, canola, palma, etc...) e gorduras de origem animal (usualmente sebo bovino), bem como óleos de descarte (óleos usados em frituras). Os maiores componentes dos óleos vegetais e gorduras animais são os triacilgliceróis (triglicerídeos). Quimicamente os triacilgliceróis são ácidos graxos com glicerol. Os triacilgliceróis de óleos vegetais e gordura animal contêm, tipicamente, diferentes tipos de ácidos graxos. Assim, diferentes ácidos graxos podem estar ligados à cadeia do glicerol. Os diferentes ácidos graxos que estão contidos nos triacilgliceróis revelam o perfil de ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades de óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam (Knothe *et. al.*, 2008).

Para que o biodiesel seja produzido, estes óleos vegetais ou gorduras animais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação.

Nesta reação os óleos vegetais ou gordura animal reagem na presença de um catalisador, com um álcool (etanol ou metanol) para produzir os álquil ésteres correspondentes da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo vegetal ou gordura animal de origem. A figura 4.1 apresenta uma reação típica do processo de transesterificação.

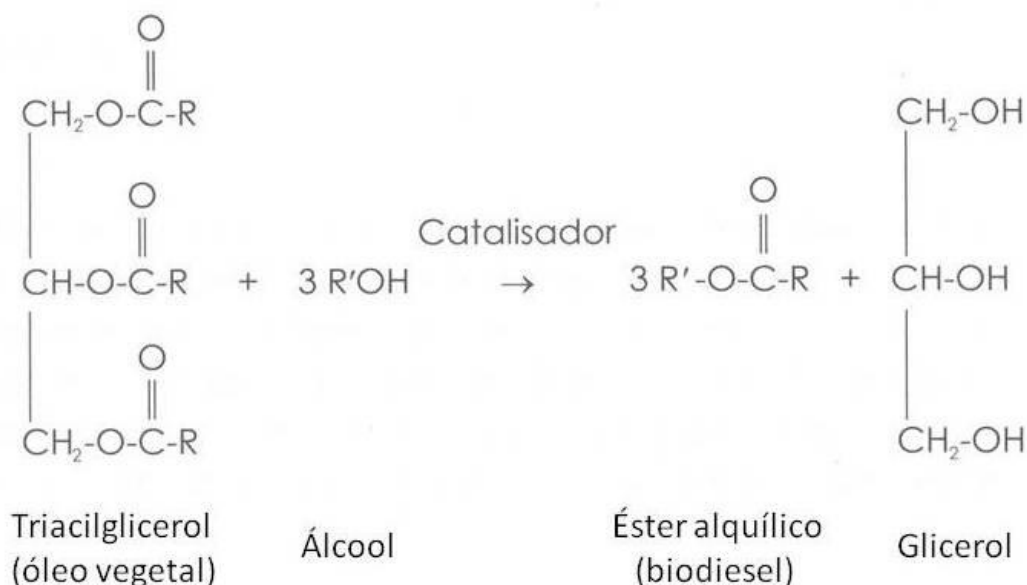


Figura 4.1 – Reação típica de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos e R' o álcool empregado para produção de biodiesel.

Diversas amostras de biodieseis investigadas neste trabalho foram desenvolvidas no Laboratório de Ciências Químicas - LCQUI da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF sob a supervisão do professor Paulo César Muniz de Lacerda Miranda, obtidos por meio de uma reação de transesterificação em meio básico. Para preparação de todas as amostras o álcool utilizado foi o etílico. Algumas outras amostras foram cedidas pelo professor Marcelo da Silva Sthel e pela professora Maria Priscila Pessanha de Castro.

4.2 – Caracterização de Sensores Piroelétricos

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados diferentes sensores piroelétricos no intuito de se avaliar a adequação deles a cada uma das configurações. O PVDF (polyvinylidenedifluoride) é um sensor de material polimérico, que apresenta como vantagem o seu baixo custo. O PZT (lead-titanium-zirconate) é um material cerâmico, muito conhecido por suas propriedades piezoelétricas, e apresenta um custo relativamente baixo. O tantalato de lítio (LiTaO_3), também cerâmico, apresenta alto coeficiente piroelétrico, e grande reprodutibilidade nas medidas, mas tem como desvantagem seu alto custo. A escolha do sensor ideal pra cada configuração depende do tipo de estudo que se deseja realizar, e da região de frequência de interesse, uma vez que o fato de um sensor ser termicamente fino ou grosso depende da frequência de modulação e de sua difusividade térmica.

Desta forma, antes de iniciarmos as medidas com nossas amostras, é preciso conhecer a resposta dos sensores piroelétricos com a frequência de modulação do laser. Estas medidas são realizadas incidindo-se o feixe de laser diretamente na superfície do sensor, e o sinal elétrico detectado pelo lock-in é então registrado em uma varredura de frequência de modulação. Escolhemos dois sensores piroelétricos (PVDF e PZT) que foram os mais utilizados neste trabalho para realizarmos os testes. A figura 4.2 apresenta a amplitude e a fase do sinal piroelétrico para um sensor PVDF, com 110 μm de espessura. Dois diferentes tipos de detecção foram avaliados, a saber, modo voltagem (V), que apresenta alta impedância de entrada, e modo corrente (C), que pode apresentar 1 ou 100 M Ω de impedância.

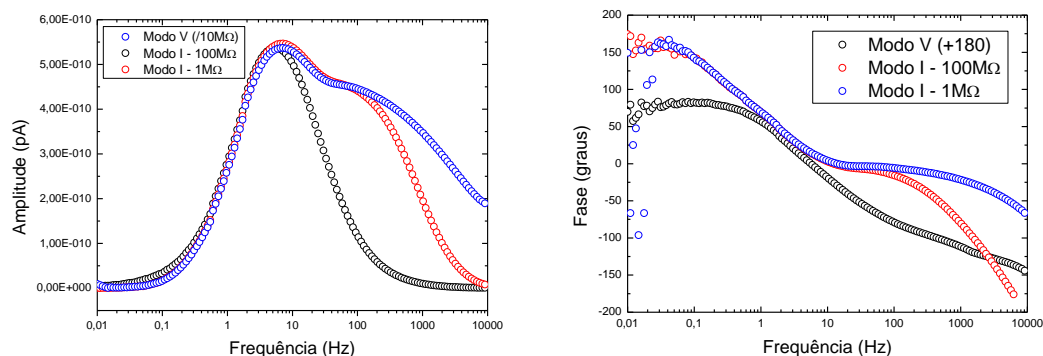


Figura 4.2 - Resposta em frequência de um sensor PVDF (110 μm). (a) Amplitude e (b) fase do sinal piroelétrico, para os modos tensão e corrente (1 e 100 M Ω).

O que foi observado aqui, e tem sido também reportado na literatura (Chirtoc *et. al.*, 2003), é que o modo corrente é mais adequado na detecção fotopiroelétrica, visto que as propriedades capacitivas e resistivas do sensor e dos cabos não influenciam o sinal. Além disso, no modo corrente, a fase do sinal do sensor apresenta comportamento linear numa região maior de frequência, o que é benéfico no caso de medidas com varredura em frequência. A figura 4.3 mostra o mesmo tipo de curvas para um sensor PZT, com 200 μm de espessura. O mesmo pode ser dito com relação à utilização dos modos tensão e corrente. A diferença que é visível, comparando-se os dois sensores, se encontra em regiões de alta frequência. Para o PZT, a amplitude apresenta picos em frequências entre 1 e 10 kHz, em virtude das contribuições piezoelétricas presentes no sensor cerâmico.

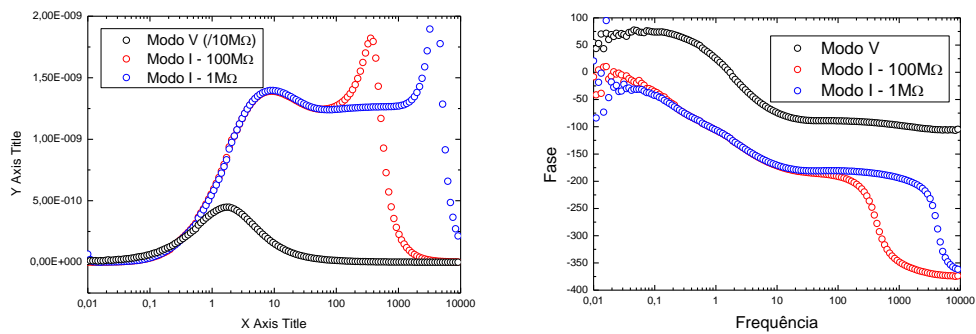


Figura 4.3 - Resposta em frequência de um sensor PZT (200 μm). (a) Amplitude e (b) fase do sinal piezoelétrico, para os modos tensão e corrente (1 e 100 $\text{M}\Omega$).

4.3 – Aspectos Experimentais para Célula Inversa (IPPE) – Efusividade Térmica (e)

A figura 4.4 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 retirado 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.

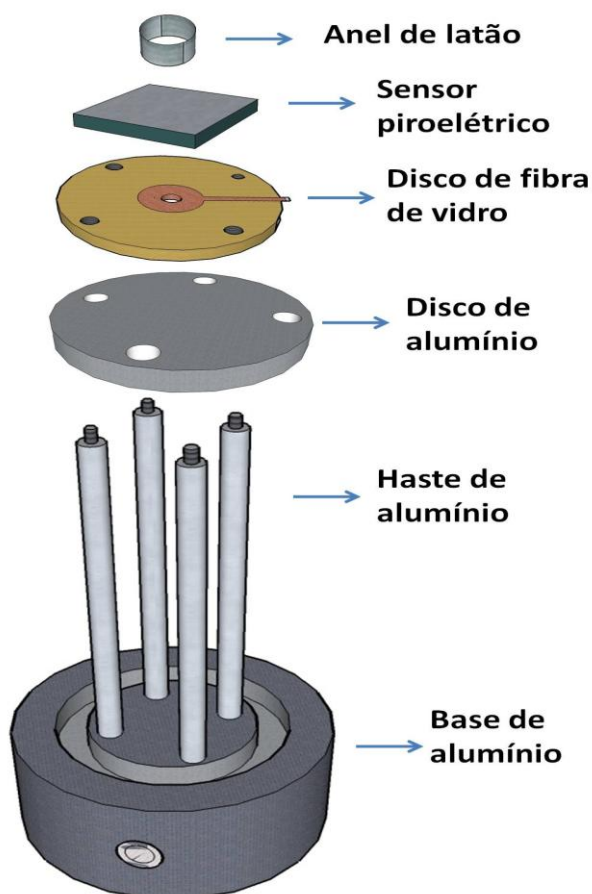


Figura 4.4 - Vista expandida da célula IPPE desenvolvida.

4.3.1 – Aparato Experimental – Célula Inversa (IPPE)

As medidas de efusividade térmica foram realizadas para dois casos distintos discutidos no capítulo 3, item 3.4.4: um com sensor opaco e termicamente fino e amostra termicamente grossa e outro, com sensor opaco e termicamente grosso e amostra termicamente grossa. A fonte de radiação utilizada foi um laser de estado sólido (Coherent), modulado eletronicamente, com potência variando entre 5-15 mW dependendo do sensor em questão. O sinal piroelétrico foi medido por um amplificador síncrono, lock-in (Stanford Research Systems SR830) 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. A figura 4.5 ilustra o esquema experimental que foi utilizado para as medidas de efusividade térmica realizadas neste trabalho.

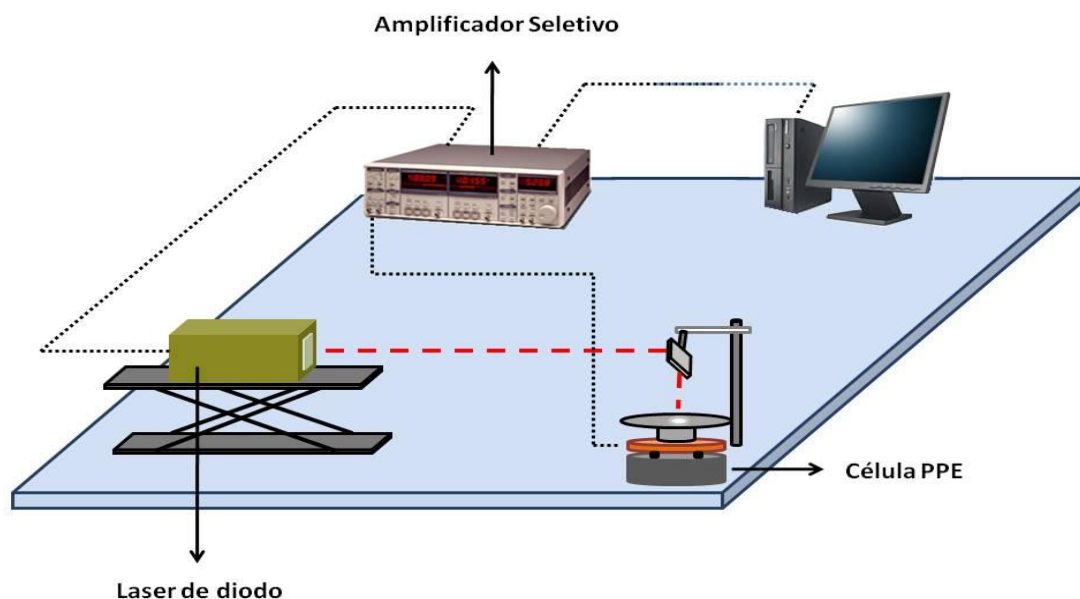


Figura 4.5 – Esquema Experimental utilizado para a célula IPPE.

4.3.2 – Resultados

4.3.2.1 – Efusividade Térmica de Óleos e Biodieseis utilizando a aproximação sensor opaco e termicamente fino e amostra termicamente grossa.

Nesta configuração o sensor utilizado foi um filme PVDF de 9 μm de espessura. De acordo com os dados da literatura (Pereira, 1999), a difusividade térmica do PVDF é de $5,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Utilizando este valor encontramos uma frequência de corte $f_c = \alpha / \pi l^2$ de 212 Hz que obedece a condição de sensor termicamente fino. Para as amostras, as difusividades térmicas de óleos e biodieseis estão na ordem de $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (Castro *et. al.* 2005) e como a espessura da amostra é de cerca de 4mm a frequência de corte é de 0,002 Hz. Desta forma, as medidas foram realizadas em um intervalo de frequência entre 0,01 e 2 Hz garantindo a aproximação desejada. Uma medida de calibração do sistema com água e etileno glicol sempre foi realizada antes de qualquer medida. O etileno glicol foi utilizado para normalização do sinal e como amostra de referência durante a calibração. O seu valor médio de literatura varia entre 800 e 820 $\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{k}^{-1}$ (Dadarlat e Neamtu 2006, Delencos *et. al.* 2002, Menon *et. al.* 2009). As figuras 4.6 e 4.7 mostram os comportamentos da amplitude e da fase normalizadas numa medida de calibração do sistema onde a região normalizada apresenta um comportamento linear em função da frequência de modulação.

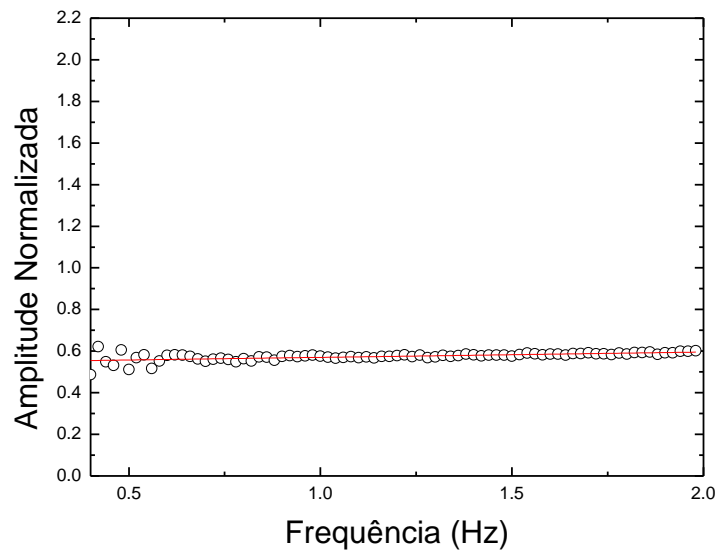


Figura 4.6 – Amplitude do sinal normalizada pelo etileno glicol.

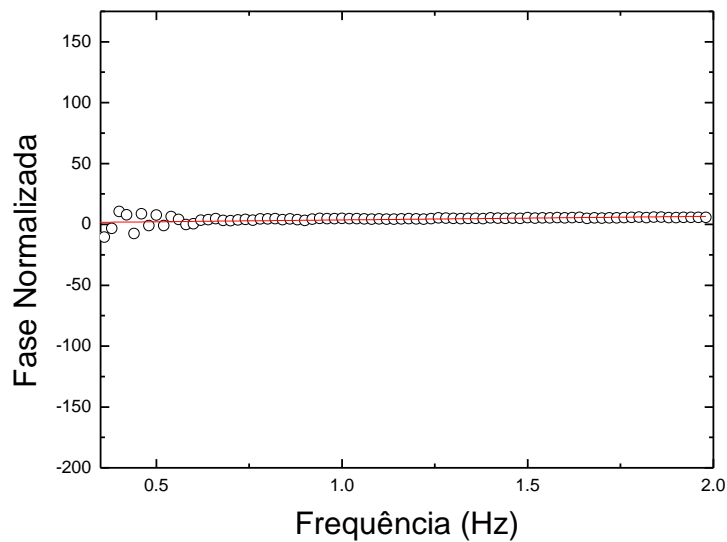


Figura 4.7 - Fase do sinal normalizada pelo etileno glicol.

Utilizando a expressão $S_n = e_{ref} / e_{am}$, o valor médio da efusividade térmica da água foi de $(157 \pm 4) \times 10 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Este valor é uma média de diversas repetições ao longo dos experimentos antes de iniciarmos as análises

com óleos e biodieseis. O valor médio está de acordo com valores reportados na literatura (Dadarlat e Neamtu 2006, Delencos *et. al.* 2002).

A água foi utilizada para normalização da amplitude do sinal das demais amostras analisadas. A figura 4.8 mostra a amplitude normalizada em função da frequência de modulação para algumas amostras de biodieseis. Este mesmo procedimento foi realizado para outras amostras de biodieseis e óleos vegetais e os resultados encontram-se na tabela 4.1.

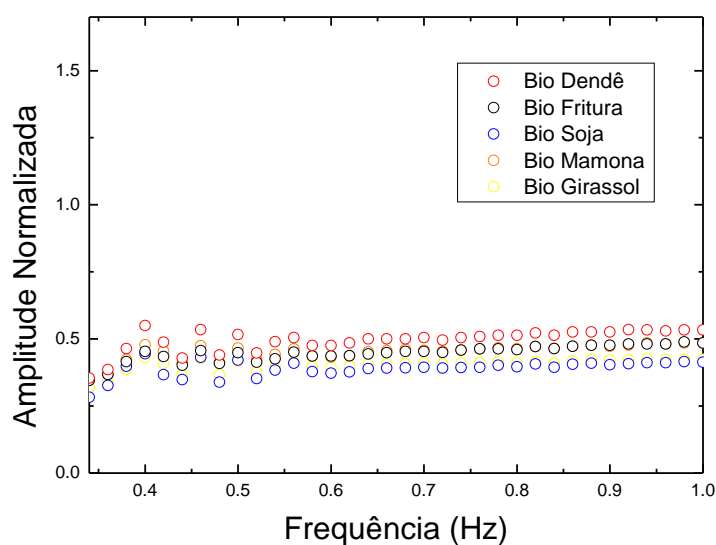


Figura 4.8 – Amplitude normalizada de amostras de Biodieseis.

Tabela 4.1 – Efusividade Térmica de todas as amostras investigadas.

Amostra (óleo)	Efusividade ($Ws^{1/2}/m^2K^{-1}$)	Amostra (biodiesel)	Efusividade ($Ws^{1/2}/m^2K^{-1}$)
Girassol	$(55 \pm 2) \times 10$	Girassol	534 ± 9
Soja	579 ± 6	Soja	509 ± 6
Mamona	$(61 \pm 1) \times 10$	Mamona	$(58 \pm 1) \times 10$
Fritura	603 ± 8	Fritura	539 ± 4
Dendê	550 ± 9	Dendê	523 ± 8
Canola	-	Canola	$(52 \pm 2) \times 10$
Babaçu	-	Babaçu	$(53 \pm 2) \times 10$

As incertezas destas medidas variaram entre 2 e 4%. Esta configuração apesar de ser extremamente utilizada na análise de materiais líquidos e pastosos apresenta algumas dificuldades experimentais principalmente pelo fato de utilizar sensores muito finos (9-28 μ m) restringindo uma baixa região de frequência para trabalhar. Além disso, a fase do sinal fototérmico assume um valor constante e não carrega informações a respeito das propriedades térmicas, permitindo a determinação destas apenas pela amplitude do sinal a qual pode sofrer influências, como por exemplo, da flutuação da potência do laser.

4.3.2.2 – Efusividade Térmica de Óleos e Biodieseis utilizando a aproximação Sensor Opaco e Termicamente Grosso e Amostra Termicamente Grossa.

A seguir são apresentados os resultados referentes às medidas de efusividade térmica utilizando a configuração IPPE, com um sensor PZT de 305 μ m de espessura. A difusividade térmica do PZT é de $4,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (Pereira, 2009) ocasionando uma frequência de corte para esta espessura de 1,5 Hz. A figura 4.9 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 (ar) como amostra. O valor médio da efusividade térmica encontrado para água foi de $(160 \pm 2) \times 10 \text{ W s}^{1/2} / \text{m}^2 \text{ K}^{-1}$ e para o etileno glicol de $(81 \pm 1) \times 10 \text{ W s}^{1/2} / \text{m}^2 \text{ K}^{-1}$. As medidas foram realizadas num intervalo de frequência entre 1 e 70Hz.

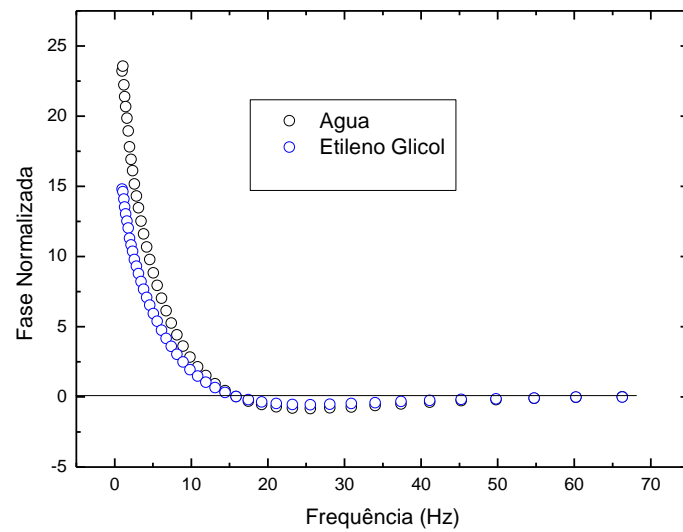


Figura 4.9 - Fase Normalizada em varredura de frequência.

Após a confirmação que o sistema encontra-se calibrado este mesmo procedimento foi realizado para amostras de óleos vegetais e biodieseis. A figura 4.10 mostra a fase normalizada para as amostras de calibração e biodieseis diversos.

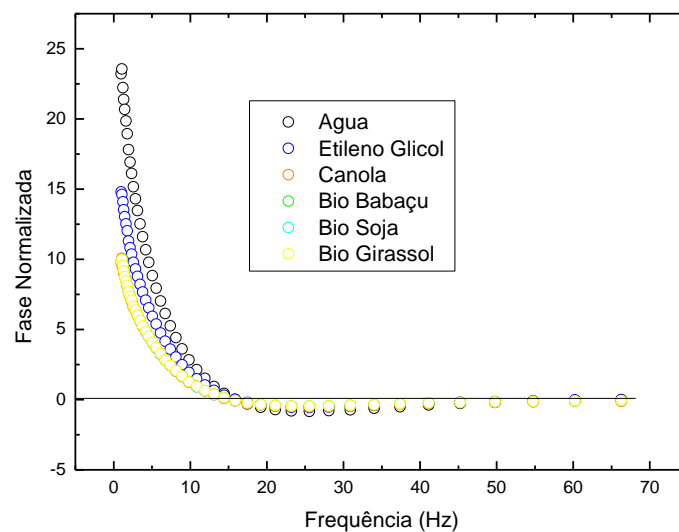


Figura 4.10 – Fase Normalizada em varredura de frequência para amostras de calibração e biodieseis.

É válido ressaltar que o sinal piroelétrico para as amostras de óleos e biodieseis varia pouco entre si, desta forma, o comportamento da curva é praticamente igual. A curva amarela na verdade está sobreposta às outras curvas das amostras de biodieseis investigadas. Como esperado, todas as curvas cortam o eixo x na mesma frequência, visto que ela depende apenas de propriedades do sensor e o valor de 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 $R_{am/p}$ (equação 3.63). Tais resultados são mostrados na figura 4.11.

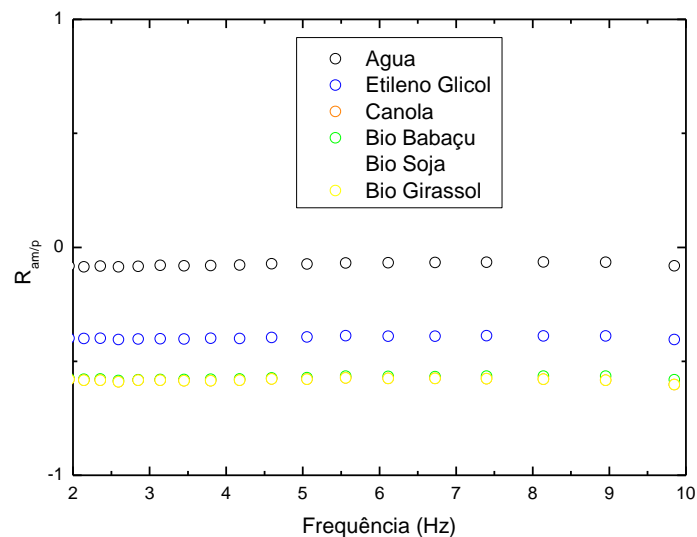


Figura 4.11 – Coeficiente de Reflexão ($R_{am/p}$).

Para uma região restrita de frequência, em que $R_{am/p}$ é constante, um valor médio pode ser considerado para se obter o valor da efusividade térmica (equação 3.65). 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 4.2 mostra os valores encontrados para as amostras de óleos vegetais e biodieseis correspondentes.

Tabela 4.2 – 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

4.4 – Aspectos Experimentais para Célula Standard (SPPE) – Difusividade Térmica (α)

A figura 4.12 ilustra a célula SPPE desenvolvida para o estudo da difusividade térmica. Esta célula é composta de:

- Uma base metálica de alumínio 110 mm de diâmetro e 40 mm de espessura que suporta toda a estrutura da célula;
- Um disco de cobre de 5 mm de diâmetro e 50 mm de espessura;
- Um sensor piroelétrico que atenda a condições térmicas e ópticas com área de aproximadamente 1 cm^2 . Foram utilizados sensores poliméricos (PVDF) e cerâmicos (PZT). Estes sensores são colocados 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.

- A amostra fica em contato direto com o sensor piroelétrico. Cola de silicone foi utilizada para acomodar a amostra. 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.
- Um disco de vidro foi utilizado para garantir a absorção superficial. Uma face deste disco é pintada de tinta preta e sobre esta tinta foi feita um depósito de alumínio para garantir uma melhor eficiência na transferência de calor para a amostra. Este disco de vidro é colado a uma máscara de alumínio e esta fixada a um micrômetro que controla a espessura da amostra.

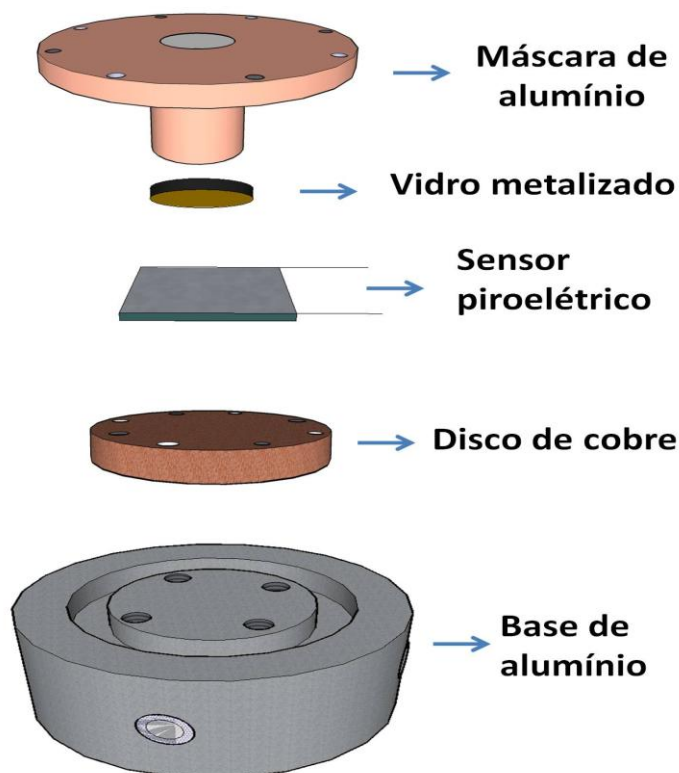


Figura 4.12 - Vista expandida da célula SPPE desenvolvida.

4.4.1 – Resultados Experimentais – Célula Standard (SPPE)

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 montagem experimental para realização da medida é basicamente a mesma para determinação da difusividade térmica (figura 4.5), o que diferencia é a célula fotopiroelétrica e o laser que foi utilizado, um laser de diodo com potência mais elevada da ordem de 100 mW. As medidas foram realizadas com base em varredura de espessura da amostra, utilizando um sensor PZT (305 μm). 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 2,5 Hz.

Nestes experimentos a aquisição do sinal fotopiroelétrico é feita em função da espessura. O experimento inicia-se com a máxima espessura da amostra (600 μm , em nosso caso) e a cada intervalo de tempo pré-determinado, esta espessura é reduzida em 20 μm (passo mínimo permitido pelo micrômetro). A figura 4,13 mostra amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função do tempo pré-determinado, com a espessura variando de 600 para 200 μm . Para cada espessura, é feita uma média do sinal, e os valores do logaritmo da amplitude e fase, em função da espessura da amostra são apresentados.

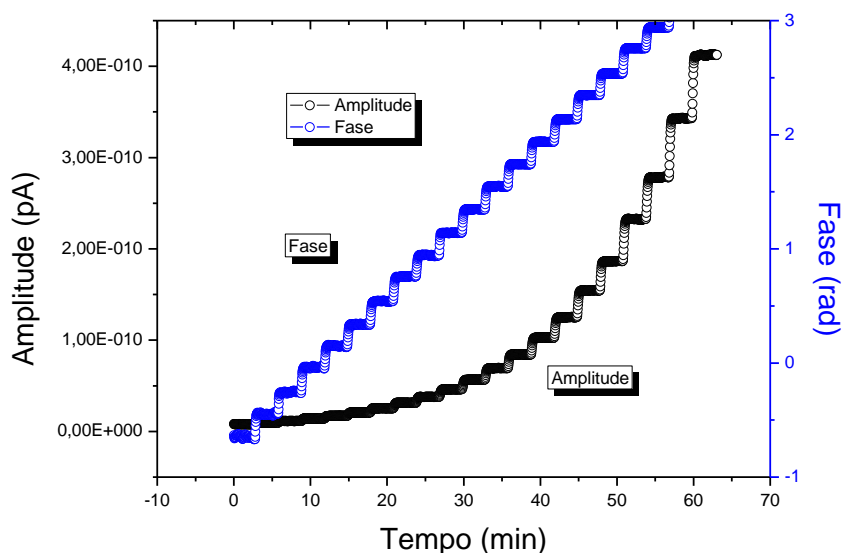


Figura 4.13 - Amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para uma amostra de etileno glicol, em função do tempo.

Fica clara a concordância deste comportamento com o previsto pelas equações 3.23 e 3.24, e então é possível determinar a difusividade térmica a partir dos ajustes lineares (equação 3.26) tanto pelo logaritmo da amplitude quanto pela fase. Os valores encontrados para as amostras de calibração são mostrados nas figuras 4.14 e 4.15 e apresentam erros experimentais em torno de 0,5 %. Entretanto, ao se realizarem inúmeras repetições outros erros se apresentam. Foram realizadas então repetições, no intuito de avaliar as reais incertezas associadas ao método. Encontrou-se então um valor médio de $0,92 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para o etileno glicol e a água respectivamente. Os

valores estão em acordo com dados da literatura (Delencos et. al. 2002, Balderaz-López 2000). As incertezas estão em torno de 1-2 %. As figuras 4.16 e 4.17 mostram o comportamento para as amostras de óleo e biodiesel de girassol. Este mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras investigadas e os resultados encontrados para difusividade térmica encontram-se na tabela 4.3.

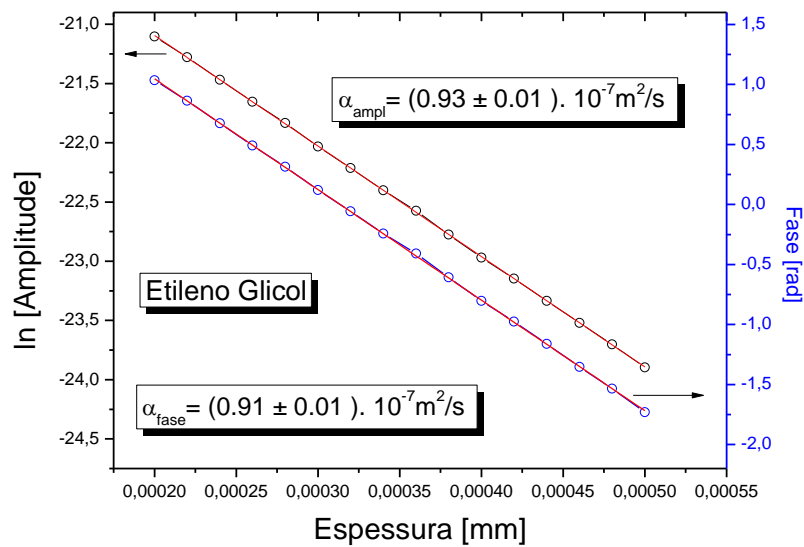


Figura 4.14 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de etileno glicol.

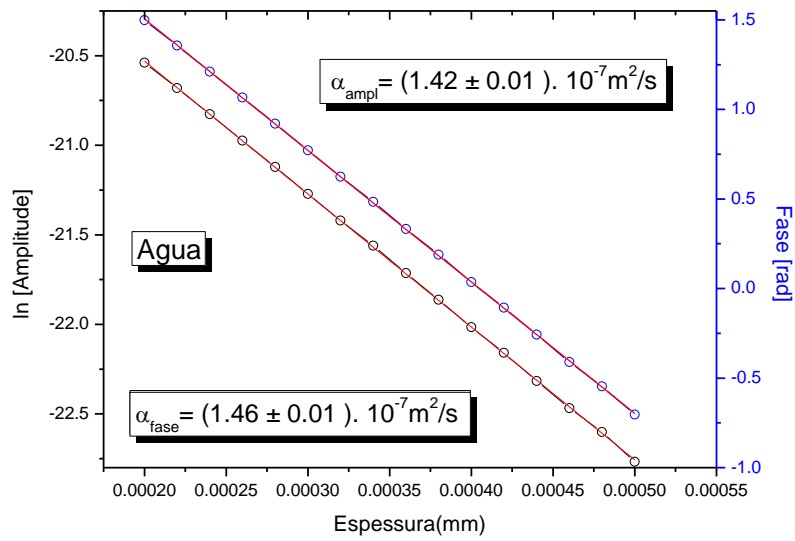


Figura 4.15 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de água.

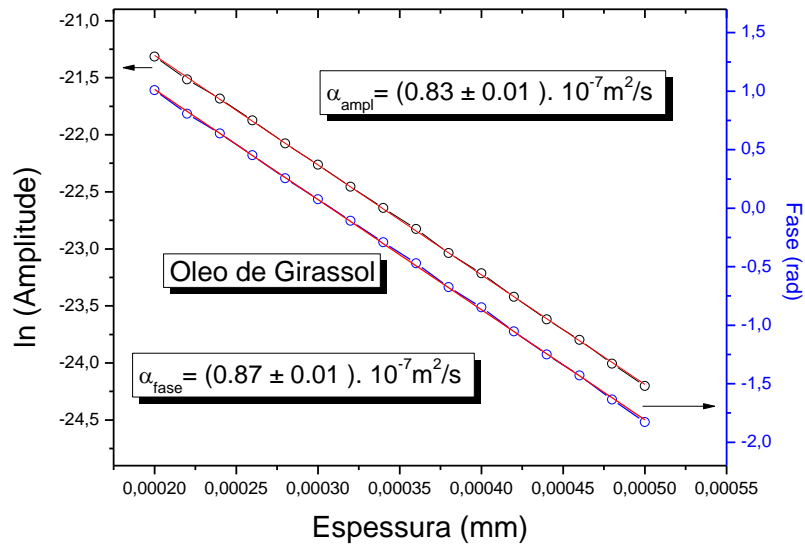


Figura 4.16 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de óleo de girassol.

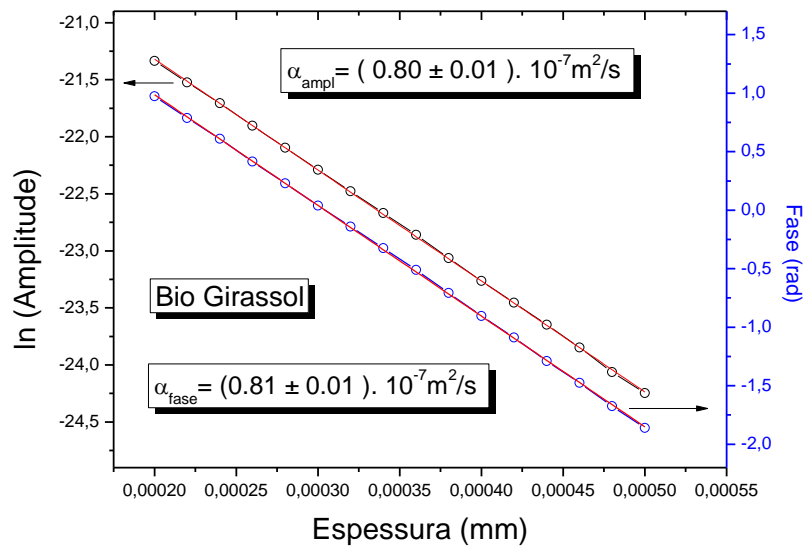


Figura 4.17 - Logaritmo natural da amplitude e fase em função da espessura da amostra de biodiesel de girassol.

Tabela 4.3 - Difusividade Térmica de Óleos Vegetais e Biodieseis correspondentes

Amostra (óleo)	Difusividade (m^2/s) $\times 10^{-7}$	Amostra (biodiesel)	Difusividade (m^2/s) $\times 10^{-7}$
Girassol	$0,85 \pm 0,01$	Girassol	$0,80 \pm 0,01$
Soja	$0,87 \pm 0,02$	Soja	$0,83 \pm 0,02$
Cambre	$0,91 \pm 0,02$	Cambre	$0,82 \pm 0,02$
Dendê	$0,88 \pm 0,01$	Dendê	$0,83 \pm 0,02$
Pinhão Manso	-	Pinhão Manso	$0,86 \pm 0,01$
Sebo Bovino	-	Sebo Bovino	$0,83 \pm 0,02$
Mamona	$0,92 \pm 0,01$	Mamona	$0,79 \pm 0,01$
Canola	-	Canola	$0,86 \pm 0,01$
Babaçu	-	Babaçu	$0,80 \pm 0,02$
Oliva	-	Oliva	$0,84 \pm 0,01$

Os valores de efusividade térmica (tabela 4.1) encontrados pela configuração inversa (sensor termicamente fino e amostra termicamente grossa), e pela aproximação (sensor e amostra termicamente grossos), tabela 4.2, mostram que o valor da efusividade térmica do óleo precursor tende a ser mais elevado quando comparado ao biodiesel correspondente. Apesar das incertezas das medidas, fica claro que sempre há uma tendência do óleo precursor apresentar valores maiores. Além disso, os valores da efusividade para os óleos e os biodieseis ficam na mesma ordem de grandeza, conforme é observado na literatura para materiais oleosos de diversas origens. Este mesmo comportamento ocorre para a difusividade térmica, o que é de se esperar, haja vista que, em geral, materiais com alta difusividade térmica também apresentam alta efusividade térmica, com a exceção do ar, já discutido no capítulo 2. Uma observação que pode ser feita quando analisamos as duas tabelas (4.2 e 4.3), é que a difusividade térmica apresentou uma maior diferença percentual em relação à efusividade térmica quando comparados o óleo precursor e o biodiesel correspondente. A única exceção foi a amostra de dendê. Isto pode ser um indício que a difusividade térmica está sendo mais sensível a alguma mudança de ordem estrutural ou composicional que ocorre durante a reação de transesterificação para produção do biodiesel.

A tabela 4.4 mostra a variação percentual (para menos) do parâmetro térmico do biodiesel em relação ao seu óleo precursor.

Tabela 4.4 - Variação percentual (para menos) do parâmetro térmico do biodiesel em relação ao seu óleo precursor

Amostra (Biodiesel)	Difusividade Térmica (%)	Efusividade Térmica (%)
Girassol	- 5,9	- 1,6
Soja	- 4,6	- 1,3
Cambre	- 9,9	- 4,2
Dendê	- 5,7	- 10,2
Mamona	- 14,1	- 10,9

Esta diferença pode ser atribuída aos diferentes ácidos graxos que compõem cada um dos óleos precursores e consequentes biodiesel correspondentes. Todos os ácidos graxos possuem uma longa cadeia hidrocarbonada e um grupo carboxílico terminal. A cadeia hidrocarbonada pode ser saturada, como no caso do ácido palmítico, ou possuir uma ou mais ligações duplas (insaturados), como no ácido oléico. Segundo Moretto e Fatt (1998), os ácidos graxos saturados e insaturados possuem conformações bastante diferentes, sendo que nos ácidos graxos saturados as caudas hidrocarbonadas são flexíveis e podem existir em um grande número de conformações, porque cada ligação simples no esqueleto tem completa liberdade de rotação. A forma completamente estendida mostrada na figura 4.18 é a conformação mais provável de ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados mostram uma ou mais dobras rígidas causadas pela(s) dupla(s) ligação(ões) não-rotatória(s).

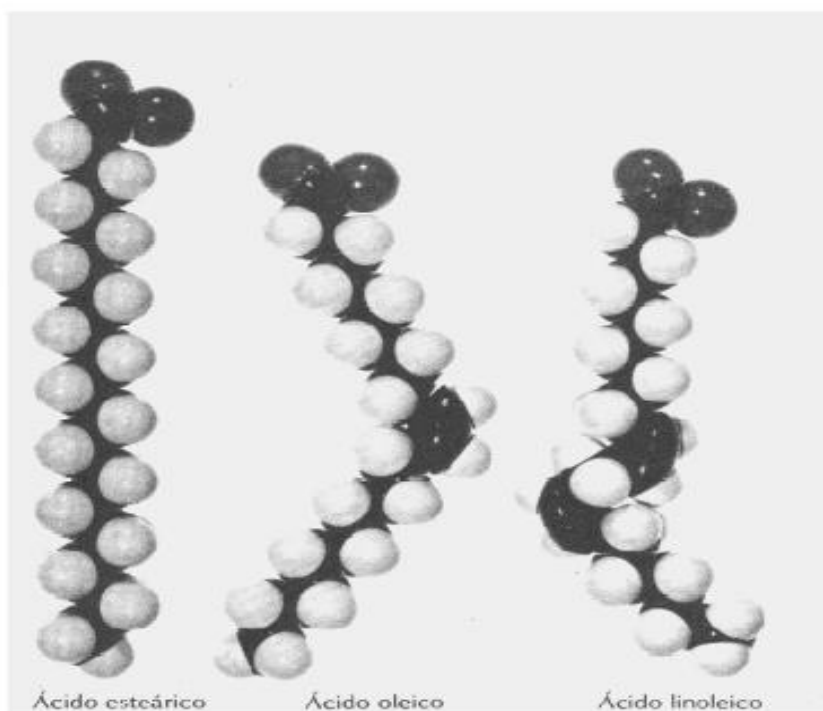


Figura 4.18 – Modelos de enchimento espacial de um ácido graxo saturado, monoinsaturado e de um diinsaturado (Junior, 2002).

Como a ligação dupla impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia

hidrocarbonada os quais, como no caso do ácido oléico, podem situar-se no mesmo lado (configuração *cis*), gerando uma cadeia fortemente dobrada. No caso do ácido elaídico, esses dois segmentos situam-se em lados opostos (configuração *trans*) e isso mantém a cadeia hidrocarbonada praticamente linear.

Desta forma, as propriedades térmicas, que são propriedades de transporte, podem e devem estar sendo influenciadas pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada, das insaturações e da configuração *cis* ou *trans*. Balderas-López e Mandelis (2003) também observaram uma variação na análise da difusividade térmica de óleos vegetais e atribuem o mesmo a diferentes composições de ácidos graxos na composição de cada óleo vegetal.

Além disso, medidas de propriedades ópticas através de estudos espectroscópicos também podem auxiliar numa melhor análise de investigação destas amostras, uma vez que a variação de incertezas nas medidas térmicas em diversos casos leva à sobreposição de valores entre as amostras. Os óleos e os biodieseis, por exemplo, apresentam tonalidades de cores diferentes, assim como viscosidades.

Ainda, considerando as expressões, $k = e\sqrt{\alpha}$ e $\rho c = k/\alpha$ podemos determinar indiretamente a condutividade térmica (k) e a capacidade térmica específica (ρc). Os valores de efusividade térmica utilizados foram aqueles determinados com aproximação amostra e sensor termicamente grossos que se encontram na tabela 4.2, devido apresentarem menores incertezas. As tabelas 4.5 e 4.6 mostram os valores das propriedades térmicas para os óleos e biodieseis correspondentes, respectivamente.

Tabela 4.5 – Propriedades Térmicas de amostras de Óleos Vegetais.

Amostra (óleo)	Difusividade (m^2/s) $\times 10^{-7}$	Efusividade ($Ws^{1/2}m^{-2}K^{-1}$)	Condutividade Térmica ($W m^{-1} K^{-1}$)	Capacidade Térmica Específica (J/m^3K) $\times 10^{+7}$
Girassol	$0,85 \pm 0,01$	556 ± 9	$0,162 \pm 0,002$	$0,190 \pm 0,004$
Soja	$0,87 \pm 0,02$	531 ± 3	$0,159 \pm 0,002$	$0,177 \pm 0,004$
Cambre	$0,91 \pm 0,02$	567 ± 8	$0,171 \pm 0,003$	$0,188 \pm 0,005$

Dendê	$0,88 \pm 0,01$	557 ± 6	$0,165 \pm 0,002$	$0,187 \pm 0,003$
Mamona	$0,92 \pm 0,01$	597 ± 5	$0,181 \pm 0,003$	$0,197 \pm 0,005$

Tabela 4.6 – Propriedades Térmicas de amostras de Biodieseis.

Amostra (Biodiesel)	Difusividade (m^2/s) $\times 10^{-7}$	Efusividade ($Ws^{1/2}m^{-2}K^{-1}$)	Condutividade Térmica ($W m^{-1} K^{-1}$)	Capacidade Térmica Específica (J/m^3K) $\times 10^{+7}$
Girassol	$0,80 \pm 0,01$	547 ± 4	$0,154 \pm 0,001$	$0,193 \pm 0,003$
Soja	$0,83 \pm 0,02$	524 ± 6	$0,154 \pm 0,002$	$0,177 \pm 0,005$
Cambre	$0,82 \pm 0,02$	543 ± 7	$0,155 \pm 0,002$	$0,189 \pm 0,006$
Dendê	$0,83 \pm 0,02$	500 ± 9	$0,144 \pm 0,003$	$0,173 \pm 0,005$
Pinhão Manso	$0,86 \pm 0,01$	527 ± 3	$0,154 \pm 0,001$	$0,178 \pm 0,002$
Sebo Bovino	$0,83 \pm 0,02$	498 ± 3	$0,143 \pm 0,001$	$0,173 \pm 0,005$
Mamona	$0,79 \pm 0,01$	532 ± 5	$0,149 \pm 0,001$	$0,189 \pm 0,003$
Canola	$0,86 \pm 0,01$	508 ± 4	$0,149 \pm 0,001$	$0,173 \pm 0,003$
Babaçu	$0,80 \pm 0,02$	492 ± 3	$0,139 \pm 0,002$	$0,174 \pm 0,005$
Oliva	$0,84 \pm 0,01$	505 ± 3	$0,146 \pm 0,001$	$0,174 \pm 0,002$

Da mesma forma que fizemos uma comparação percentual entre a difusividade e efusividade dos óleos para os biodieseis correspondentes, fizemos também para os outros dois parâmetros térmicos determinados indiretamente: condutividade térmica e capacidade térmica específica. Os resultados encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Variação percentual do parâmetro térmico do biodiesel em relação ao seu óleo precursor.

Amostra (Biodiesel)	Condutividade Térmica (%)	Capacidade Térmica Específica (%)
Girassol	- 4,9	+ 1,5
Soja	- 3,1	0
Cambre	- 9,4	0
Dendê	- 12,7	- 7,5
Mamona	- 17,7	- 9,6

Assim como a difusividade a condutividade térmica do biodiesel também apresenta uma diferença percentual considerável em relação ao óleo precursor, sendo esta diferença mais acentuada para as amostras de cambre e mamona. Esta diferença nos parâmetros térmicos é de suma importância, haja vista, que o uso tecnológico do biodiesel envolve parâmetros termodinâmicos e a condutividade térmica é um dos parâmetros físicos utilizado para certificação e controle de qualidade do biodiesel.

Dentre as propriedades térmicas investigadas a capacidade térmica específica foi o parâmetro térmico menos sensível. As amostras de soja e cambre, por exemplo, não apresentaram quaisquer modificações entre o óleo e o biodiesel correspondente. Acreditamos que isto pode ser atribuído ao fato desta propriedade termofísica estar ligada a capacidade do material em armazenar energia.

4.5 – Conclusões

As células fotopiroelétricas desenvolvidas mostraram-se eficientes para as medidas de efusividade e difusividade térmica. Os valores encontrados de propriedades térmicas para as amostras de calibração água e etileno glicol estão em pleno acordo com valores da literatura. A configuração IPPE

utilizando amostra e sensor termicamente grossos apresenta vantagens experimentais quando comparada com a célula IPPE utilizando sensor fino e amostra termicamente grossa. Mesmo assim, apesar das dificuldades e sutilezas envolvidas para lidar com filmes poliméricos extremamente finos (9-28 μm), que induz trabalhar em regiões de frequências mais baixas, foi possível determinar a efusividade com incertezas menores que 5% em experimentos reprodutivos. A célula SPPE utilizando varredura de espessura e frequência fixa, permitiu a determinação da difusividade térmica tanto pela amplitude quanto pela fase do sinal fotopiroelétrico, em regiões de frequência confiáveis para o ajuste das curvas, nas quais o sinal fototérmico gerado depende exclusivamente das propriedades da amostra em análise. É válido ressaltar que não é fácil medir propriedades térmicas de amostras líquidas com técnicas convencionais devido ao fato de correntes de convecção surgirem a partir de gradientes de temperaturas estacionários que são aplicados. As técnicas fotopiroelétricas geram oscilações de temperatura da ordem de mK evitando efeitos convectivos e de mudanças estruturais na amostra.

Ao analisarmos as diferenças percentuais entre o óleo precursor e o biodiesel correspondente a difusividade e a condutividade térmica foram os parâmetros térmicos mais sensíveis indicando que estes podem estar sendo influenciados por alguma modificação química que ocorre na amostra ao longo do processo de transesterificação.

Em suma, pode-se apontar a técnica fotopiroelétrica como uma eficiente ferramenta para o estudo de propriedades térmicas de materiais, em particular amostras líquidas como óleos vegetais e biocombustíveis. Com montagens relativamente simples, explorando configurações IPPE e SPPE, é possível obter valores de difusividade e efusividade térmica com ótima reprodutibilidade e incertezas da ordem de 1-3%.

Capítulo 5 – Propriedades Térmicas de Misturas Binárias de Amostras Líquidas

5.1 - Introdução

Devido às células IPPE e SPPE permitirem a determinação de propriedades térmicas com incertezas menores que 5% com excelente reprodutibilidade, aplicamos a metodologia para determinação de propriedades térmicas de misturas binárias líquidas, em especial, líquidos associativos e não-associativos e misturas de biodiesel em diesel de petróleo.

Uma classe de líquido especialmente importante em sistemas químicos e biológicos são os associativos cujas propriedades específicas provêm de características das interações através de pontes de hidrogênio, estas interações são predominantes quando comparada as interações eletrostáticas intermoleculares. Dentre as forças intermoleculares, as pontes de hidrogênio são as que apresentam uma interação mais forte entre as moléculas. Esta ligação ocorre entre moléculas que contêm átomos de hidrogênio ligados a átomos de nitrogênio, flúor, oxigênio, ou seja, elementos muito eletronegativos. Na química orgânica os álcoois, os ácidos carboxílicos e as aminas são exemplos importantes de substâncias que fazem pontes de hidrogênio. Apesar das pontes de hidrogênio serem mais fracas que as ligações químicas ordinárias que ocorrem entre as moléculas, elas são de extrema importância pois são responsáveis, por exemplo, de estabilizar a estrutura de proteínas.

Outra mistura de líquidos que está em extrema evidência são as misturas de biodiesel em diesel de petróleo. Este tipo de mistura é uma realidade em diversos lugares do mundo. No Brasil, por exemplo, a lei brasileira nº 11.097 de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, misturado ao óleo diesel em um percentual mínimo obrigatório de 2%, com aumento na adição para 5% até 2012, com perspectivas de aumento deste percentual para os anos seguintes. Desta forma, existe hoje uma preocupação em controlar a qualidade do biodiesel, devido seu processo natural de degradação, corrosão ou adulteração, e conseqüentemente as suas misturas ao diesel de petróleo (Souza, *et. al.*, 2009). A seguir os resultados encontrados para as mistura binárias estudadas.

5.2 - Medidas de Difusividade Térmica de Sistemas Binários com a configuração SPPE.

São apresentados aqui resultados realizados com a configuração SPPE, para a obtenção da difusividade térmica para as misturas de etanol em água, etileno glicol em água e mistura de biodiesel de sebo bovino em diesel de petróleo. As medidas foram realizadas com base em varredura de espessura da amostra, utilizando um sensor PVDF de 110 μm . Para esta espessura a frequência de corte do sensor é de 1,5 Hz e as medidas foram realizadas com frequência fixa de 3 Hz, garantindo a aproximação desejada.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram a difusividade térmica em função da concentração, em massa, do solvente analisado em água. A mistura foi feita adicionando o solvente puro em água, sendo a concentração em massa determinada a partir da forma $c(\text{massa}\%) = 100X(\rho_{am}V_{am})/(\rho_{am}V_{am} + \rho_{agua}V_{agua})$ conhecida como lei da aditividade.

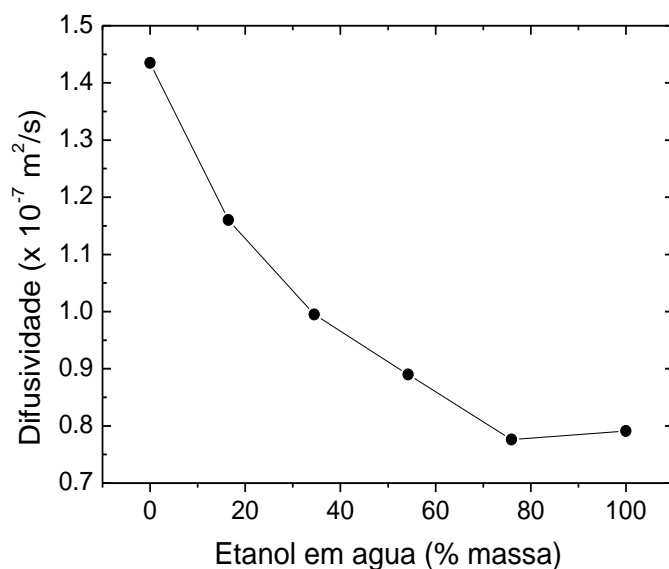


Figura 5.1 – Difusividade térmica de etanol em água.

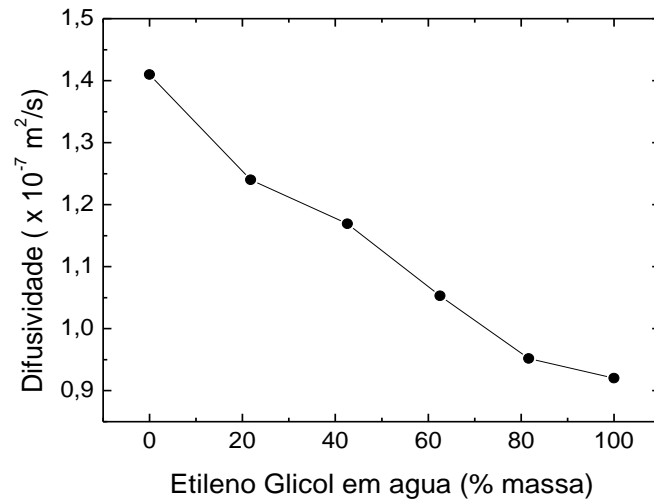


Figura 5.2 – Difusividade térmica de etileno glicol em água.

Com base nestes dados é possível calcular o que denominamos de excesso ($\Delta\alpha/\alpha$), que mede o quanto a curva se desvia da linearidade. Este excesso foi calculado usando a relação $\Delta\alpha/\alpha = \alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{teórico}}/\alpha_{\text{teórico}}$. Estas curvas se encontram nas figuras 5.3 e 5.4 e estão em bom acordo com os resultados reportados na literatura (Dadarlat e Neamtu, 2006). Segundo estes mesmos autores, a difusividade térmica é o parâmetro térmico mais sensível ao grau de interação molecular em misturas deste tipo. Por isso o excesso é maior para a mistura etanol-água, considerada associativa, do que para a mistura etileno glicol-água, considerada não associativa.

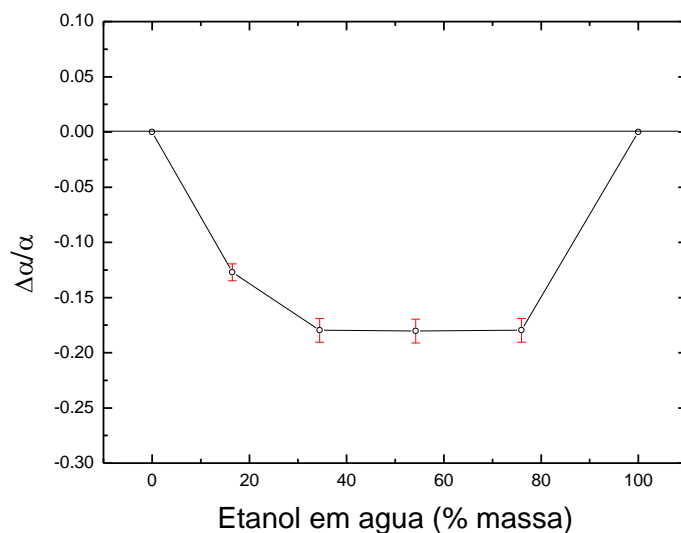


Figura 5.3 – Cálculo do excesso da difusividade térmica em função da concentração de Etanol.

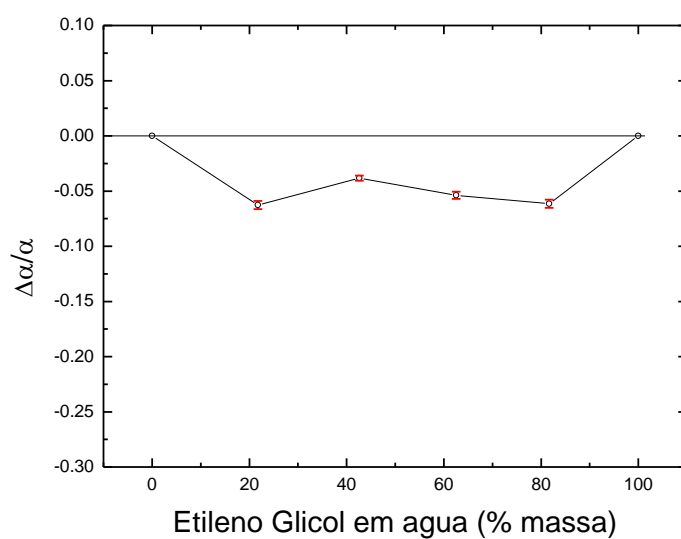


Figura 5.4 – Cálculo do excesso da difusividade térmica em função da concentração de Etileno Glicol.

Este mesmo procedimento foi realizado para uma mistura de biodiesel de sebo bovino em diesel de petróleo. Os valores de difusividade térmica e do excesso estão apresentados nas figuras 5.5 e 5.6, respectivamente, e indicam

que este tipo de mistura é provavelmente não associativo devido ao desvio da linearidade ser pequeno, menor que 5 %.

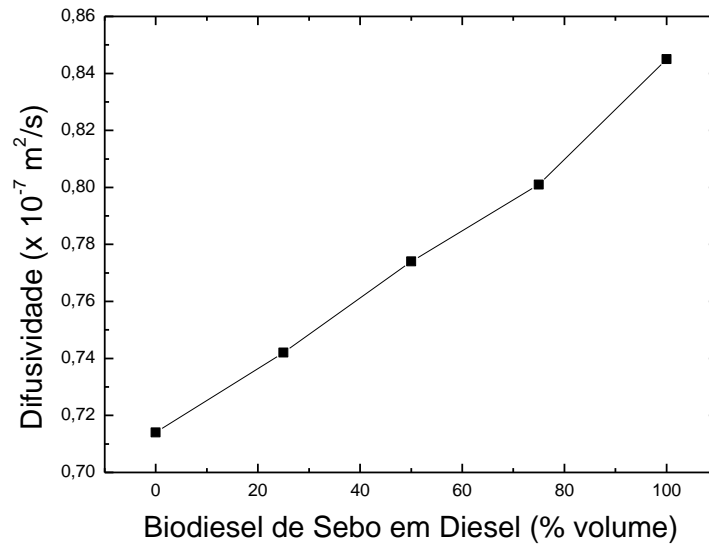


Figura 5.5 – Difusividade térmica de Biodiesel de sebo em diesel.

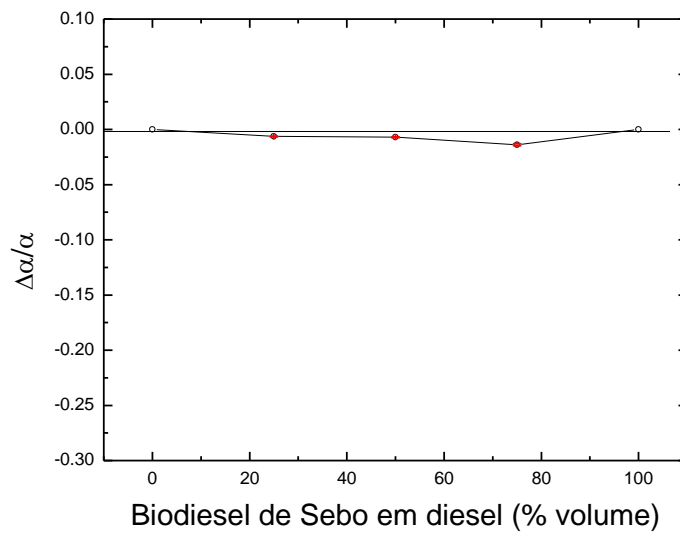


Figura 5.6 – Cálculo do excesso, em função da concentração de Biodiesel de sebo.

5.3 – Medidas de Efusividade Térmica de Sistemas Binários com a configuração IPPE.

A seguir são apresentados os resultados referentes às medidas de efusividade térmica para as mesmas amostras anteriormente apresentadas. Utilizamos a configuração IPPE (amostra e sensor termicamente grossos), com um sensor PZT de 200 μm de espessura. A frequência de corte para esta espessura é de 3,5 Hz e as medidas foram realizadas num intervalo de frequência entre 5-70 Hz garantindo a aproximação desejada.

A figura 5.7 mostra a curva da fase normalizada em função da frequência de modulação para as misturas de etanol em água, com diversas proporções. Mais uma vez, como esperado, todas as curvas cortam o eixo x na mesma frequência possibilitando ajustar o coeficiente de reflexão térmica $R_{am/p}$ (figura 5.8) e assim determinar o valor da efusividade térmica. Várias repetições foram feitas para amostras padrão e as incertezas estão em torno de 1-2 %.

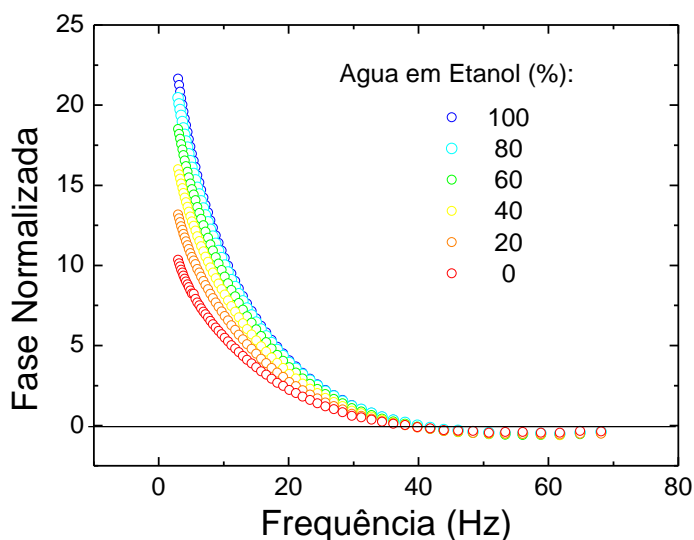


Figura 5.7 - Fase Normalizada em varredura de frequência para mistura de etanol em água.

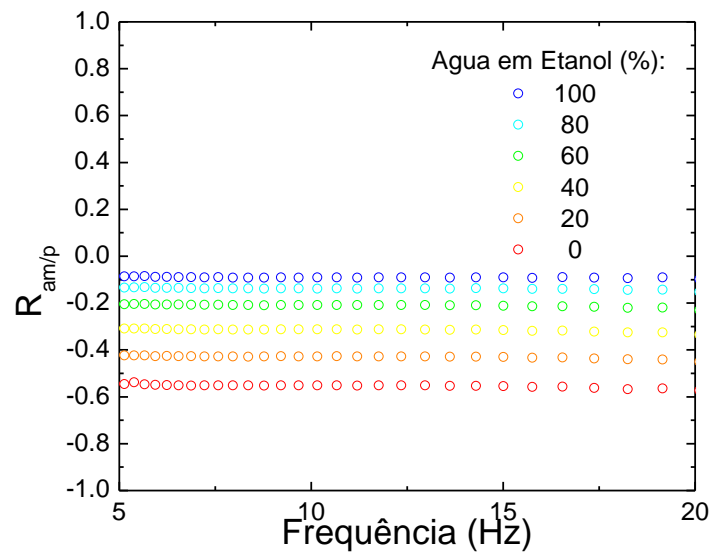


Figura 5.8 - Coeficiente de Reflexão ($R_{am/p}$).

Este mesmo procedimento foi realizado para a mistura de etileno glicol em água. As figuras 5.9 e 5.10 mostram a efusividade térmica em função da concentração, em massa, do solvente em água e o excesso é calculado. Estas curvas estão representadas nas figuras 5.11 e 5.12.

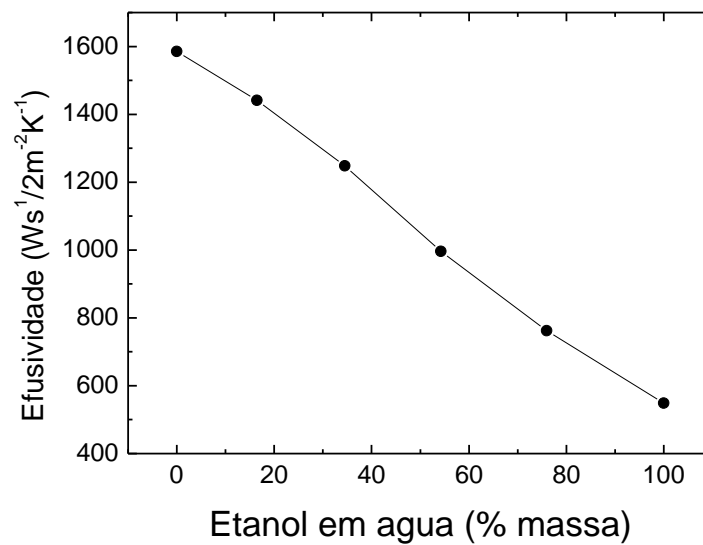


Figura 5.9 – Efusividade térmica de etanol em água.

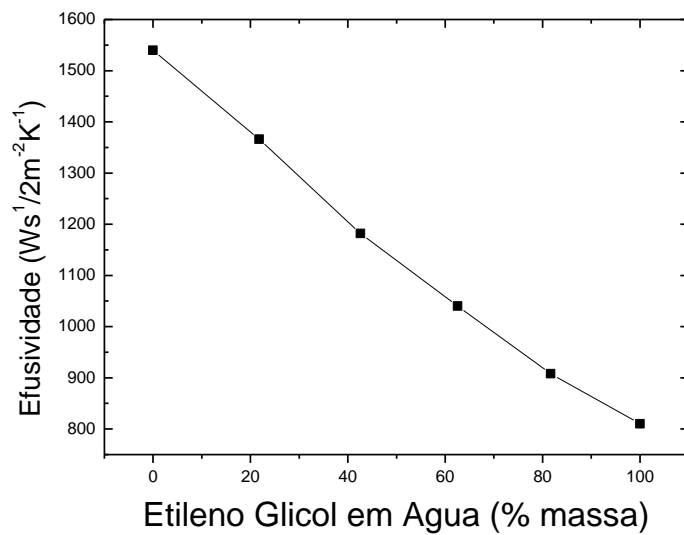


Figura 5.10 – Efusividade térmica do etanol em água.

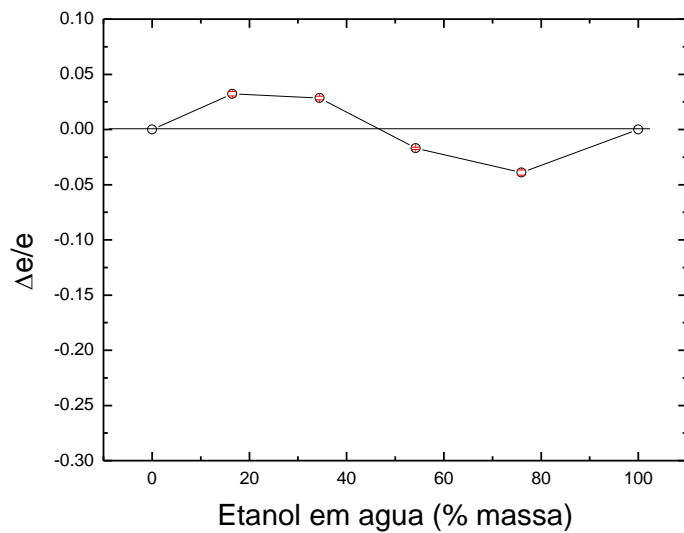


Figura 5.11 – Cálculo do excesso em função da concentração de etanol.

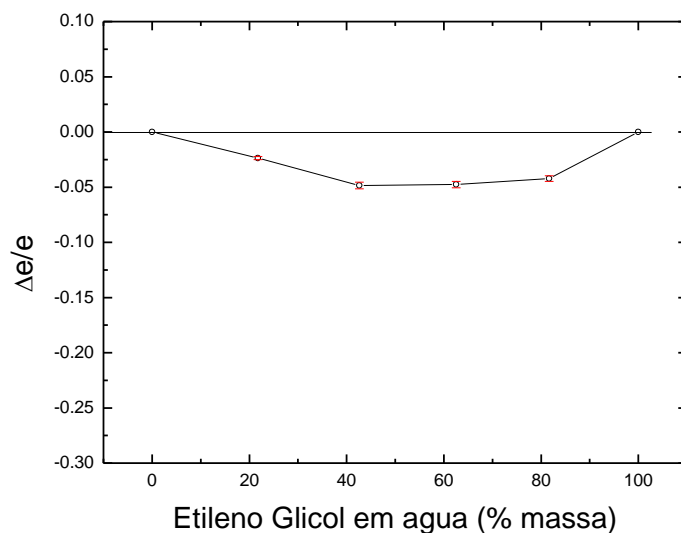


Figura 5.12 – Cálculo do excesso em função da concentração de etileno glicol.

As curvas que representam o excesso para as medidas de efusividade térmica também estão em bom acordo com a literatura (Dadarlat e Neamtu, 2006), porém, podemos perceber que a efusividade térmica não é tão sensível quanto a difusividade térmica com relação ao grau de associação molecular.

Como no caso da SPPE, o mesmo foi feito para uma mistura de biodiesel de sebo bovino em diesel de petróleo. Os valores de efusividade térmica e do excesso estão apresentadas nas figuras 5.13 e 5.14, respectivamente.

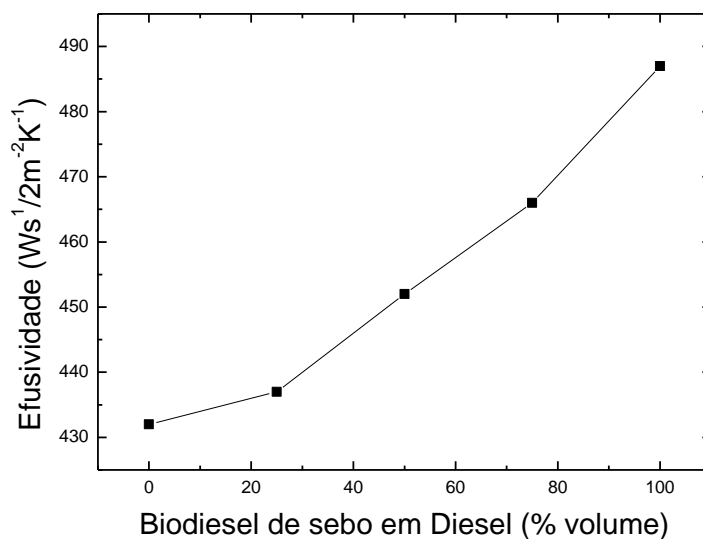


Figura 5.13 – Efusividade térmica do biodiesel de sebo em diesel.

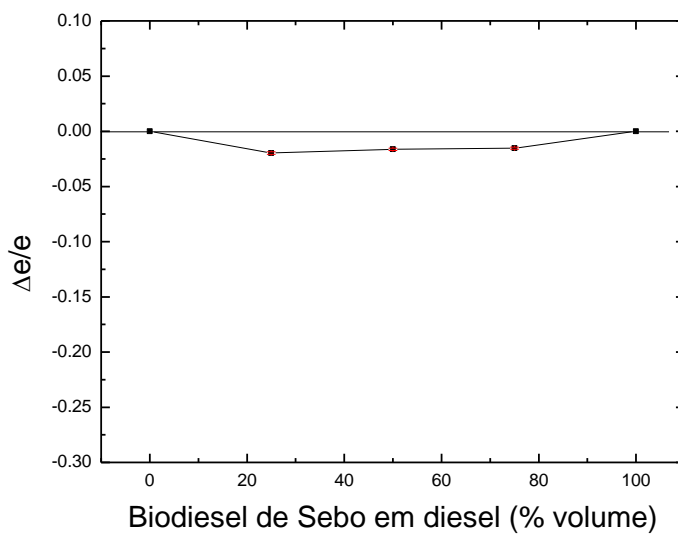


Figura 5.14 – Cálculo do excesso em função da concentração de biodiesel de sebo.

Devido à baixa sensibilidade da efusividade térmica quanto ao grau de associação molecular fica difícil perceber através desta propriedade térmica se a mistura de biodiesel de sebo em diesel de petróleo é ou não associativa.

Ainda, é possível calcular o excesso para a condutividade térmica destas misturas. As figuras 5.15-5.17 representam o excesso para as misturas de etanol e etileno glicol em água e biodiesel de sebo em diesel de petróleo respectivamente. A condutividade também apresenta boa sensibilidade quanto ao grau de associação molecular de uma mistura. A mistura de etanol em água apresentou um maior desvio da linearidade quando comparado com a mistura de etileno glicol em água. Assim como a difusividade térmica, a condutividade indica uma mistura associativa para o etanol e não-associativa para o etileno glicol. Quanto à mistura de biodiesel de sebo em diesel de petróleo o comportamento da condutividade térmica é bem semelhante ao da difusividade térmica indicando uma mistura não-associativa.

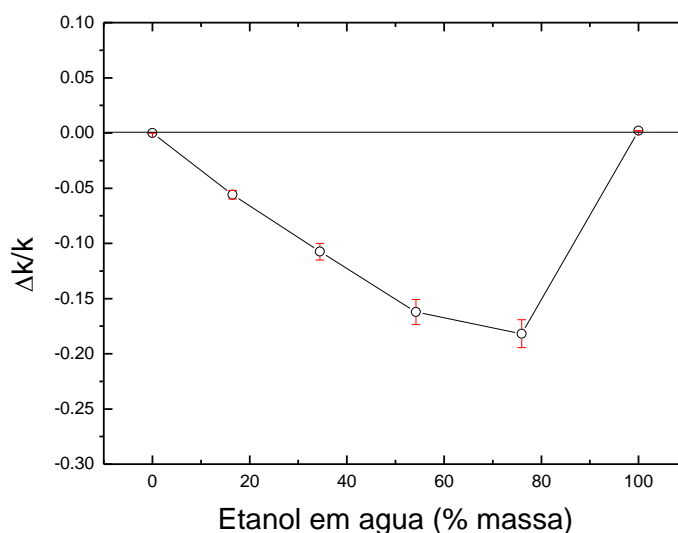


Figura 5.15 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de etanol.

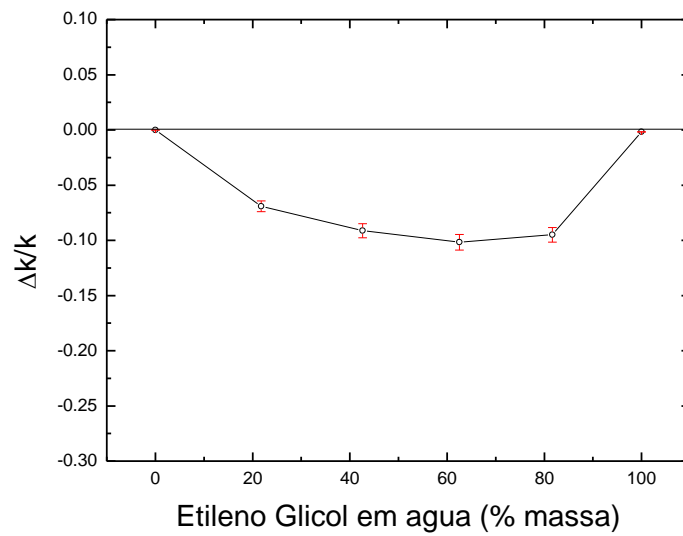


Figura 5.16 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de etileno glicol.

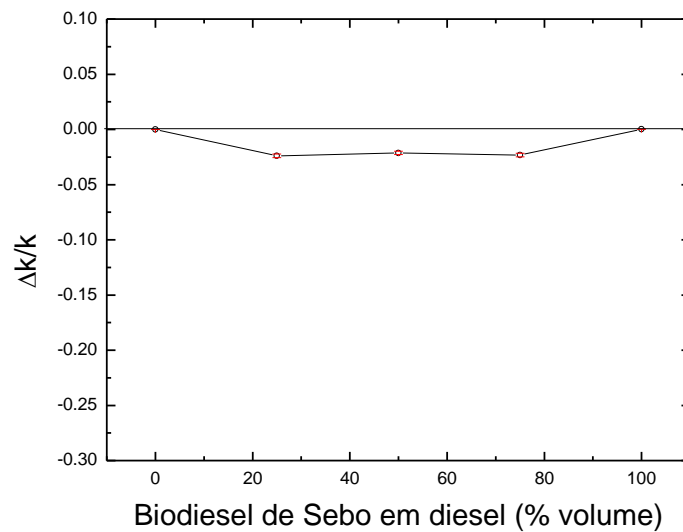


Figura 5.17 – Cálculo do excesso da condutividade térmica em função da concentração de biodiesel de sebo.

5.4 – Aplicação de modelos teóricos para descrever o comportamento térmico de misturas líquidas.

Uma questão importante na investigação das propriedades térmicas de misturas é a previsão destas em função da concentração. Embora existam vários modelos de previsão para estimar a condutividade térmica de misturas líquidas (Reid, et. al. 1977), apenas algumas correlações para difusividade térmica são apresentados na literatura. Lima *et. al.* (2001), usaram a teoria cinética de misturas (Srivastava e Saxena, 1963, Hirschfelder *et. al.*, 1964), para descrever o comportamento da difusividade térmica de uma mistura de glicerina em água. A expressão que esses autores usaram é derivada da expressão da condutividade térmica para um modelo de mistura em série (Tye, 1969), no entanto, esta expressão é apropriada apenas para mistura de sistemas de duas fases, ou seja, misturas não miscíveis.

Desta forma, é comum que se utilize correlações empíricas para prever o comportamento da condutividade térmica, como o modelo harmônico (Li, 1976), a correlação Jordan (Reid, et. al. 1977, Tam, 1993), e o modelo de fator de caracterização (Tam, 1993). Outros modelos, como por exemplo, correspondente aos princípios equação de estado (Teja, et. al., 1985) ou equações de regressão (Perkins, 1986), exigem tratamento matemático extensivo.

As figuras 5.18-5.20 apresentam o valor da difusividade térmica em função da concentração de uma determinada mistura, usando uma aproximação da equação de Jordan como ajuste que pode ser escrita como:

(5.1)

$$\alpha = \frac{k_1^{v_1} k_2^{v_2} \{ \exp(\gamma [k_1 - 3k_2]) \}^{v_1 v_2}}{v_1 \frac{k_1}{\alpha_1} + v_2 \frac{k_2}{\alpha_2}}$$

onde os subscritos (1) e (2) correspondem a um dos dois componentes da mistura, γ é uma constante empírica; $v_{1,2}$, $\alpha_{1,2}$ e $k_{1,2}$, são as frações de volume,

difusividades térmicas e condutividades térmicas dos componentes da mistura pura, respectivamente, e considerando $k_1 > k_2$. A constante empírica γ foi o único parâmetro ajustável e o valor para cada mistura está expresso nas figuras 5.18-5.20. Os resultados experimentais mostram uma boa concordância com o esperado teoricamente. Deve-se destacar que este modelo foi o que melhor se ajustou aos nossos resultados quando comparado com alguns modelos acima citados, descrevendo adequadamente o comportamento das misturas de etanol-etileno glicol em água e biodiesel de sebo em diesel de petróleo.

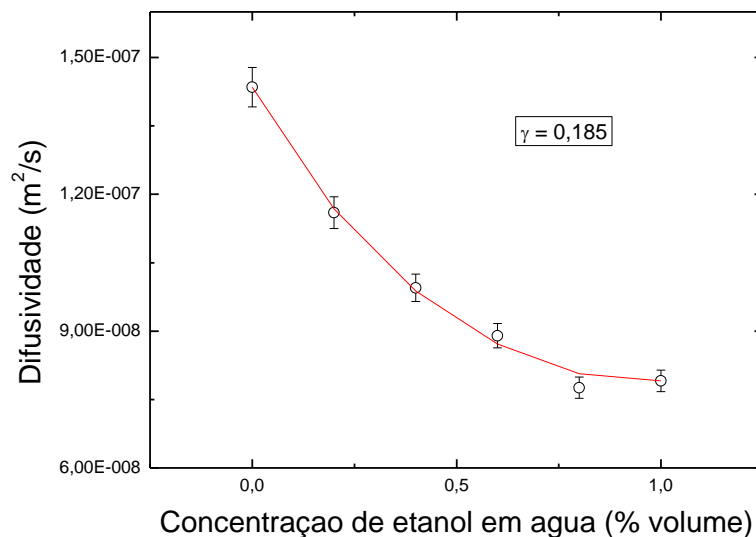


Figura 5.18 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de etanol em água.

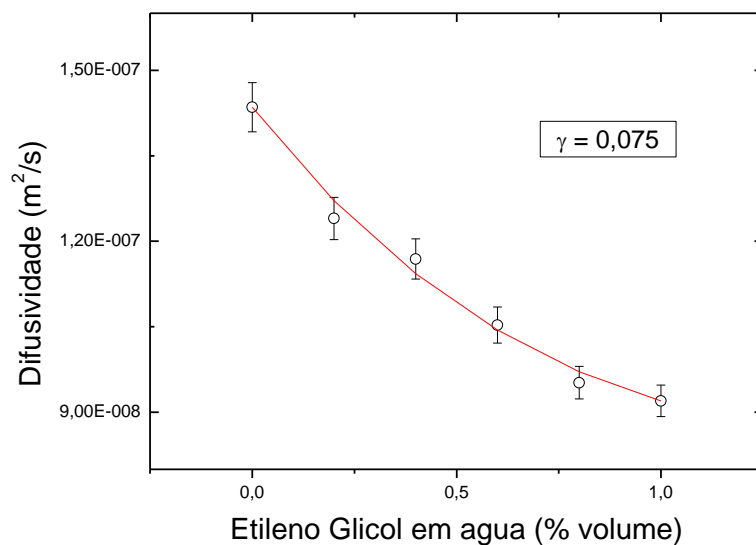


Figura 5.19 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de etileno glicol em água.

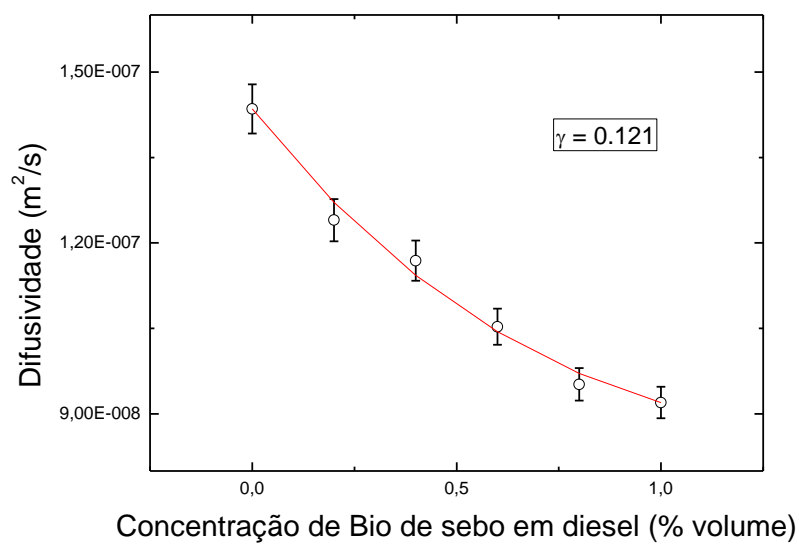


Figura 5.20 – Ajuste do modelo teórico para difusividade térmica em função da concentração de biodiesel de sebo em diesel de petróleo.

5.5 – Conclusões:

A medida de efusividade térmica de misturas líquidas pela fase, mais uma vez, apresentou grande reprodutibilidade e incertezas menores que 5%. Esta metodologia se mostrou adequada para detectar associações moleculares de misturas líquidas binárias, entretanto, quando comparada à difusividade percebe-se claramente que esta propriedade termofísica foi mais a sensível.

Aplicando a metodologia em misturas associativas (água-etanol) e não associativas (água-etileno glicol) percebemos, através do desvio da linearidade que, principalmente, a difusividade e a condutividade térmica foram sensíveis ao grau de associação molecular comprovando inclusive o grau associativo das mesmas através do cálculo do excesso. Este mesmo cálculo para a mistura de biodiesel de sebo em diesel de petróleo indica que este tipo de mistura é provavelmente não-associativo.

Ao utilizarmos modelos teóricos para prever o comportamento de propriedades térmicas, o modelo aproximado para a expressão de Jordan foi o que mais se ajustou aos nossos resultados experimentais comprovando a viabilidade da técnica fotopiroelétrica para a caracterização de substâncias e misturas líquidas binárias.

Por fim deve-se salientar que, dentre as propriedades térmicas, a difusividade térmica apresenta especial importância uma vez que a mesma é bastante sensível a modificações de ordem estrutural ou composicional num determinado material sendo por isso considerada a “impressão digital” do mesmo.

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas Futuras:

De uma forma geral, pode-se dizer que a utilização da técnica fotopiroelétrica se mostrou como uma alternativa promissora para o estudo de biodieseis e misturas destes em diesel de petróleo. A montagem IPPE utilizando amostra e sensor termicamente grosso permitiu a determinação da efusividade térmica com incertezas menores que 5%. É possível ainda, com esta configuração, determinar parâmetros térmicos de sensores piroelétricos. Quanto à célula SPPE com variação de espessura, esta também apresentou grande reprodutibilidade, com incertezas menores que 5%. Além disso, uma de suas grandes vantagens é de não se fazer necessário uma medida de calibração para eliminar o parâmetro V_0 que aparece na equação 3.12, uma vez que a frequência de modulação é mantida fixa. Outra vantagem desta configuração é que a precisão na determinação da difusividade térmica não está atrelada à precisão na medida da espessura da amostra e isso é, em geral, um problema quando se trata de amostras líquidas. Neste sentido, a varredura de espessura no qual o valor absoluto da espessura não é relevante, mas sim sua variação ao longo do experimento tem despertado grande interesse na análise de amostras líquidas.

Vale ressaltar também que as propriedades térmicas determinadas com as células fotopiroelétricas apresentaram sensibilidade em identificar alguma mudança que ocorre no material, provavelmente, durante o processo de transesterificação que indica um valor do parâmetro térmico maior para o óleo precursor quando comparado ao biodiesel correspondente.

As células IPPE e SPPE também se mostraram promissoras para análise de misturas líquidas binárias. Apesar da efusividade térmica não ser tão sensível quanto o grau de associação molecular esta medida é importante para que possamos junto com o valor obtido para difusividade térmica determinarmos a condutividade térmica, parâmetro este que se mostrou sensível, sendo a difusividade térmica a propriedade termofísica mais sensível quanto ao grau de associação molecular.

Como perspectivas futuras, pretendemos aprimorar as células fotopiroelétricas de forma tornar as medidas mais amistosas. Na célula SPPE se faz necessário implementar um motor de passo para varredura de espessura. A implementação de um sistema de variação de temperatura nas células também vai nos permitir grandes possibilidades de novos estudos, como por exemplo, a identificação de transições de fase em materiais diversos. Com as amostras de biodiesel, por exemplo, podemos acompanhar a evolução da difusão do calor em regiões de ponto de névoa e fluidez que são parâmetros que estão relacionados diretamente com a mudança de estrutura do material. Estas propriedades físico-químicas se revelam em temperaturas que variam de -2°C a 13°C dependendo do biodiesel em questão (Knothe et. al. 2006). Além disso, é necessário correlacionar de forma mais sucinta a relação das propriedades térmicas com características peculiares dos ácidos graxos que compõem os óleos e biodieseis. O estudo dos modelos teóricos de previsão de propriedades térmicas efetivas de misturas líquidas binárias também precisam ser mais estudados.

Referências Bibliográficas:

Aamodt L.C., Murphy J.C. (1981) Photothermal measurements using a localized excitation source. *Journal of Applied Physics* 52:4903-4914.

Almond, D. P., Patel, P. M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. London:Chapmann & Hall, 1 ed., 241p.

Anjos, V., Andrade A.A., Bell, M., (2008) Thermal lens investigation in amorphous SiN. *Applied Surface Science*, 255: 698-700.

Balderas-Lopez, J.A., Mandelis, A. (2003) Self-consistent photothermal techniques: Application for measuring thermal diffusivity in vegetable oils. *Review Scientific Instruments* 74: 700-702.

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

Batista J.A. (2001) – Detecção de defeitos em estruturas semicondutoras através da Microscopia Fototérmica de Reflexão: a interferência optotérmica e o aumento de contraste Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências). Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp 137p.

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

Boccaro, A. C., Fournier, D., Badoz, J. (1980) Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters* 36:130-132.

Castro, M.P.P., Andrade, A.A., Franco, R.W.A., Miranda, P.C.M.L., Sthel, M., Vargas, H., Constantino, R., Baesso, M.L. (2005) Thermal properties measurements in the biodiesel oils using photothermal techniques. *Chemical Physics Letters* 411:18-22.

Chirtoc, M., Bentefour, E. H., Antoniow, J. S., Glorieux, C., Delenclos, S., Sahraoui, A. H., Longuemart, S., Kolinsky, C., Buisine, J. M. (2003) Measurements of signal from pyroelectric sensors. *Review of Scientific Instruments* 74:648-650.

Chirtoc, M., Mihailescu, G. (1989) Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. *Physical Review B* 40: 9606-9617.

Coufal, H. (1984) Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. *Applied Physics Letters* 44: 59-61.

Dadarlat, D., Neamtu, C., Streza, M., Socaciu, C., Bele, C., Dulf, F. (2009)a Highly accurate photopyroelectric measurement of thermal diffusivity of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science Technology*. 111:148-154.

Dadarlat, D. Neamtu, C. (2009)b High Performance Photopyroelectric Calorimetry of Liquids. *Acta Chimica Slovenica*. 56:225-236.

Dadarlat, D., Neamtu C. (2009) High Performance Photopyroelectric Calorimetry of Liquids. *Acta Chimica Slovenica* 56:225-236.

Dardalat, D., Neamtu, C. (2006) Detection of molecular associations in liquids by Photopyroelectric measurement of thermal effusivity. *Measurement Scientific Technologic*. 17: 3250-3254.

Dardalat, D., Gibkes, J., Bicanic D., Pasca A. (1996) Photopyroelectric (PPE) Measurement of Thermal Parameters in Food Products. *Journal of Food Engineer* 30:155-162.

Dadarlat, D., Bicazan, M., Frandas, A., Morariu, V. V., Pasca, A, Jalink, H., Bicanic, D. (1997) Photopyroelectric measurements of thermal parameters in margarines: Influence of water content. *Instrumentation Scientific Technologies*, 25: 235-243.

Dadarlat, D., Chirtoc, M., Nematu C., Căndea, R.M., Bicanic, D. (1990) Inverse Photopyroelectric Detection Method. *Physics Status Solids (a)* 121: K231-K234.

Delencos S., Dadarlat D., Houriez N., Longuemart S., Kolinsky C., Sahraoui A.H., (2007) On the accurate determination of thermal diffusivity of liquids by using the photopyroelectric thickness scanning method. *Review Scientifics Instruments* 78: 700-702.

Delencos, S., Chirtoc, M., Sahraoui, A. H, Kolinsky, C., Buisine, M. (2002) Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method. *Review. Scientific. Instruments*, 73: 2773-2780.

Delencos, S., Chirtoc, M., Sahraoui, H., Kolinsky, C., Buisine, J.M (2001) A New Calibration Procedure for the Determination of Thermal Parameters and their Temperature Dependence using the Photopyroelectric Method. *Analytical Science* 17: 161-164.

Delgadillo-Holfort I., Pereira J.R., Guimarães, A.O., da Silva E.C., (2004) Photothermal Investigations of De-Emulsification of Fat/Water-Based Pasty Materials: Margarine. *International Journal of Thermophysics* 25:587-602.

Delgadillo-Holfort I., Bein, B.K., Pelzl, J., da Silva E.C., (2003) Quantitative contactless photothermal monitoring of drying in foodstuff materials. *Review Scientific Instruments* 74:744-746.

Delgado-Vasallo, O., Marín, E. (1999) The application of the photoacoustic technique to the measurement of the thermal effusivity of liquids. *Journal Physics D: Applied Physics*, 32:593–597.

Depriester, M, Hus, P, Delenclos, S., Hadj Sahraoui A., (2007) Study of thermal parameter's temperature dependence in solids using photothermal radiometry. *Review Scientific Instruments*, 78:036101.

Falcão, E. A., Eiras, J. A., Garcia, D., Medina, A. N., Baesso, M. L. (2009) A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes. *Cerâmica* 55:337-340.

Gomes da Silva, M., Miklós, A., Falkenroth, A., Hess, P. (2006) Photoacoustic measurement of N₂O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator. *Applied Physics B - Lasers and Optics* 82: 329-336.

Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S., Whinery, J.R., (1995) Long-Transient Effects in Lasers with inserted Liquid Samples. *Applied Physics* 36:3-8.

Guimarães, A.O., Soffner, M.E., Mansanares A.M., Coelho A.A., Carvalho, A.M.G, Pires, M.J.M., Gama, S., da Silva E.C. (2009) Acoustic detection of the magnetocaloric effect: Application to Gd and Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80:134406-7.

Guimarães, A.O (2008) – Métodos Baseados na Fotoacústica para Caracterização de Materiais Magnetocalóricos. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências). Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. 75p.

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

Hadni, A. (1981) Applications of the pyroelectric effect. *Journal of Physics E: Scientifics and Instruments* 14: 1233-1240.

Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F., Bird, R.B. (1964) Molecular theory of gases and liquids. New York:Wiley. 1116p.

Incropera, F.P., Dewitt, D.P. (1998) *Fundamentos de Transferência de calor e massa*. 6ed.

Jackson, W. B., Amer, N. M., Boccara, A. C., Fournier, D. (1980) Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media. *Optical Letters* 5:377-379.

Junior, G.P. (2002) – Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etílicos de Óleo de Soja como Combustíveis Alternativos: Análise do Desempenho e do Processo de Combustão no Motor Diesel. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Engenharia Mecânica). Curitiba-PR. Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC, 132p.

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

Li, C.C. (1976) Thermal conductivity of liquid mixtures. *Journal Aiche* 22:927-930.

Lima, J.A.P., Cardoso, S.L., da Silva, M.G., Sthel, M.S., Gatts, C., Vargas, H., Miranda, L.C.M. (2001a) Thermal diffusivity as automotive fuel characterization parameter: Correlation with motor octane number. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40: 6207-6212.

Lima, J.A.P., Marin, E., Massunaga, M.S.O., Corrêa O., Cardoso, S.L, Vargas, H., Miranda, L.C.M. (2001b) Measurement of thermal properties of liquids mixtures using a thermal wave interferometer. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 73:151-155.

Lima, J.A.P (1999) – Desenvolvimento e Performance de Detectores para o Estudo das Propriedades Térmicas e Ópticas de Líquidos. Dissertação de mestrado. (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. 113p.

Longuemart, S., Garcia Quiroz, A., Dardalat,D., Sahraoui, A. H. Kolinsky, C., Buisine, J.M, da Silva, E. C., Mansanares, A. M., Filip, X., Neamtu, C. (2002) An Application of the Front Photopyroelectric Technique for Measuring the Thermal Effusivity of some Foods. *Instrumentation Scientific Technologies*. 30:157-165.

Macedo, F., Vaz, F., Rebouta, L., Carvalho, P., Haj-Daoud, A., Junge, K.H. (2008) Modulated IR radiometry of (TiSi)N thin films. *Vacuum* 82:1457–1460.

Mandelis, A. (2000) Diffusion Waves and Their Uses. *Physics Today*, agosto 29-34.

Mandelis, A. (1989) Theory of photothermal-wave diffraction and interference in condensed media. *Journal of Optics Society American* 6:298-308.

Mandelis, A., Zver, M. (1985) Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics* 57: 4421-4430.

Mandelis, A. (1984) Frequency-domain photopyroelectric spectroscopy of condensed phases (PPES): A new, simple and powerful spectroscopic technique. *Chemical Physics Letters* 108: 388-392.

Marquezini, M.V. (1990) – 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.

Menon, P. M., Rajesh, R. N., Glorieux, C. (2009) High accuracy, self calibrating photopyroelectric device for the absolute determination of thermal conductivity and thermal effusivity of liquids, *Review Scientific Instruments* 74:0549041-0549045.

Moretto, E., Fett, R. (1998) Tecnologias de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. 1. ed. São Paulo:Varela Editora e Livraria LTDA, 150p.

Murphy, J.C., Aamodt, L.C. (1980) Photothermal spectroscopy using optical beam probing: Mirage effect *Journal of Applied Physics* 51:4580-4588.

Pereira, J.R., da Silva, E.C., Mansanares, A.M., Miranda, L.C.M. (2001) Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements. *Analytical Science*. 17:172-174.

Pereira J.R. (1999) Detecção Fotopiroelétrica em Materiais Líquidos e Pastosos. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp 153p.

Perkins, R.A., Sloan, E.D., Grabovski, M.S. (1986) Experimental Study of the Thermal Conductivity of Coal Liquefaction Products and Some Constituent Pure Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 25:1016-1022.

Pontes, W. (2006) Implementação de um Sistema Detector Piroelétrico para Medição de Intensidade de Radiação X na Faixa de Ortovoltagem. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Unesp 66p.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.W., (1977) The properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, New York, 533p.

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

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

Shen, J., Mandelis A., (1995) Thermal-wave resonator cavity. *Review Scientific Instruments* 66:4999-5005.

Souza, C.D.R., Chaar, J.S., Souza, R.C.R, Jeffreys, M.N., Souza, K.S., Costa, E.J.C., (2009) Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Acta Amazonica* 39:383-388.

Srivastava, B.N., Saxena, S.C. (1957) Thermal Conductivity of Multicomponent Mixtures of Inert Gases. *Review Physics Modern* 35:1022-1032.

Tam, E.K.T. (1993) Prediction of thermal conductivity of binary azeotropic liquid mixtures. *Chemical Engineering Science* 48:2307-2312.

Teja, A.S., Turner, P.A., Pasumarti, B. (1985) Calculation of Transport Properties of Mixtures for Synfuels Process Design. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 24:344-349.

Tye, R.P. (1969) *Thermal Conductivity*. vol I e vol II. New York: Academic Press.

Toledo, R. (2003) 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.

Vargas H., Miranda L.C.M. (2003) Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements. *Review Scientific Instruments*. 74:794-799.

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

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

01/2011

Machado, Francisco de Assis Léo

Metodologia fotopiroelétrica para o estudo de propriedades térmicas de materiais líquidos e pastosos: aplicação ao biodiesel / Francisco de Assis Léo Machado. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xv, 114 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, 2011.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Área de concentração: Química e Física dos Materiais.

Bibliografia: f. 106-114.

1. Técnicas fototérmicas 2. Metodologia fotopiroelétrica 3. Propriedades térmicas 4. Biodiesel I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título

CDD 665.35