

MONITORAMENTO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GASES
POR INTERFEROMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JULHO - 2005

MONITORAMENTO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GASES
POR INTERFEROMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências para
obtenção do título de Mestre em Ciências
Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Helion Vargas

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JULHO - 2005

MONITORAMENTO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GASES
POR INTERFEROMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS

ANA PAULA LOPES SIQUEIRA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências para
obtenção do título de Mestre em Ciências
Naturais.”

Aprovada em de de

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Carlos Bento - UEM

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade - UENF

Prof. Dr. Marcelo da Silva Sthel - UENF

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF (Co-orientador)

Prof. Dr. Helion Vargas - UENF (Orientador)

Agradecimentos

À Deus pelas oportunidades que tem colocado à minha frente.

Ao Professor Helion Vargas, pelas grandes idéias em ciência e pesquisa, pelo seu dinamismo e liderança, quem tanto me incentivou e continua incentivando, a quem muito respeito e admiro.

Ao Professor Marcelo Gomes, pra mim, um exemplo de profissional, admiráveis caráter e dedicação, com quem muito aprendi e quem me ajudou a dar os primeiros passos na vida acadêmica.

Aos meus pais, pela minha formação, pela confiança e pelo insubstituível apoio em todos os momentos de minha vida.

À minha vó Irene por compreender a minha falta de paciência e pela luz.

Aos meus queridos irmãos, Edmundo e Amanda, pela amizade e pelos momentos muito felizes.

Ao amado Engenheiro Israel, pela relevante ajuda para realização deste trabalho, por estar sempre ao meu lado, pelo carinho e por ter dado sentido à todas as coisas.

Ao Professor José Augusto P. Lima pelas estimadas contribuições.

Aos técnicos Luiz e Sérgio pela constante cooperação.

À todos os professores e bolsistas do LCFIS, especialmente Prof. Roberto Faria, Talita, Cláudia, Sávio, Milton, Francisco, pelas momentos de descontração e pelos incentivos.

Agradeço, também, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a conquista dos meus objetivos.

Conteúdo

Lista de Figuras	IV
Lista de Tabelas	VI
Nomenclaturas	VII
Resumo	VIII
Abstract	IX
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Monitoramento de gases e misturas gasosas	4
2.2 Propriedades Térmicas de Gases	7
2.3 Técnicas Fototérmicas	9
2.4 Ondas Térmicas - Generalidades	11
2.5 Geração e Propagação de Ondas Térmicas	13
2.6 Características Gerais das Ondas Térmicas	18
2.7 Interferometria de Ondas Térmicas - IOT	20
3 Metodologia	22
3.1 Arranjo experimental para amostras gasosas	23
3.2 Arranjo experimental para amostras na fase de vapor	27
3.3 Determinação direta da difusividade térmica	28
3.4 Determinação das propriedades térmicas das misturas binárias de gases	32
4 Resultados e Discussão	34
4.1 Resultados para gases e misturas binárias de gases	34

4.2 Resultados para vapores de hidrocarbonetos em ar	47
5 Conclusões e Perspectivas	50
Referências	52
Apêndice A - Dedução da equação para a difusividade térmica de misturas binárias de gases	56
Apêndice B - Dedução dos coeficientes de reflexão e transmissão de ondas térmicas	58

Lista de Figuras

2.1	Esquema representativo do efeito estufa.	5
2.2	Condutividade térmica (W/m.K) para diferentes tipos de materiais.	7
2.3	Fenômenos fototérmicos que podem ocorrer pela interação de uma radiação modulada com uma amostra.	9
2.4	Diagrama esquemático do método fototérmico em analogia ao método de <i>Ångström</i> para avaliação da difusividade térmica.	12
2.5	Volume diferencial para análise da condução de calor em coordenadas cartesianas.	15
2.6	Gráfico do comprimento de difusão térmica, μ , pela frequência da onda térmica para o alumínio (Al), cobre (Cu), óleo lubrificante e para o ar.	19
2.7	Componentes refletidos e transmitidos das ondas térmicas numa camada de espessura L ilustrando a origem da interferência de ondas térmicas.	20
3.1	Esquema da cavidade para a interferometria de ondas térmicas.	22
3.2	Figura esquemática da célula do Interferômetro de Ondas Térmicas para amostras gasosas.	24
3.3	Figura esquemática da célula do Interferômetro de Ondas Térmicas para amostras na forma de vapor.	27
3.4	Esquema representativo do funcionamento de um amplificador <i>lock-in</i> . Onde o sinal de saída é separado em duas componentes real (IP) e imaginária (IQ).	28
3.5	Curvas teóricas típicas para o sinal em fase (IP) e em quadratura (IQ).	29
3.6	Amplitude do sinal do piroelétrico em função do deslocamento da cavidade para o ar.	30
3.7	Amplitude normalizada do sinal em função do tempo para determinação direta da difusividade térmica da amostra, $CO_2 - \alpha = 0,11 \text{ cm}^2/s$	32
4.1	Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o dióxido de carbono (CO_2).	35
4.2	Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o metano (CH_4).	36

4.3	Gráfico da difusividade térmica com o tempo para C_2H_4	37
4.4	Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o O_2	38
4.5	Algumas curvas experimentais para obtenção direta da difusividade térmica de misturas C_2H_4 -ar sintético em diferentes concentrações (6, 15; 20, 18; 37, 10 e 57, 92% de C_2H_4).	40
4.6	Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de C_2H_4 na mistura C_2H_4 -ar sintético.	41
4.7	Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de CO_2 na mistura CO_2 -ar sintético.	42
4.8	Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de CH_4 na mistura CH_4 -ar sintético.	43
4.9	Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de C_2H_4 na mistura C_2H_4 - O_2	44
4.10	Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de N_2 na mistura O_2 - N_2	45
4.11	Gráfico das curvas para determinação da difusividade térmica para vapores de pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}), octano (C_8H_{18}), nonano (C_9H_{20}) e decano ($C_{10}H_{22}$) em ar.	47
4.12	Comportamento da difusividade térmica e pressão de vapor para diferentes hidrocarbonetos. (a) Gráfico da difusividade térmica em função do número de átomos de carbonos nos hidrocarbonetos em ar. (b) Gráfico dos valores de pressão de vapor[40] em função do número de átomos de carbono nos hidrocarbonetos (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} e $C_{10}H_{22}$).	49
5.1	Gráfico da difusividade térmica em função do tempo para determinação do α para o gás natural.	51

Lista de Tabelas

2.1	Porcentagem aproximada dos principais constituintes da atmosfera.	5
4.1	Valores de difusividade térmica (α) medidos no interferômetro de ondas térmicas, valores teóricos[40] e da literatura[41].	39
4.2	Valores de condutividade térmica (k) estimados através das medidas realizadas no interferômetro de ondas térmicas.	46
4.3	Valores de capacidade térmica volumétrica (ρc) e efusividade térmica (e) calculados através dos valores experimentais.	46
4.4	Valores de difusividade térmica (α) encontrados através das medidas realizadas no interferômetro de ondas térmicas.	48

Nomenclaturas

- k → Condutividade Térmica [W/mK]
- n → Número de partículas por unidade de volume [m^{-3}]
- \bar{c} → Velocidade molecular média [m^2/s]
- $\bar{\lambda}$ → Percurso livre médio [m]
- ρ → Densidade [mol/L]
- c_p → Calor Específico [$J/molK$]
- ρc → Capacidade Térmica Volumétrica [J/m^3K]
- α → Difusividade Térmica [cm^2/s]
- β → Coeficiente de Absorção Óptica [cm^{-1}]
- η → Eficiência Térmica [adimensional]
- e → Efusividade Térmica [$Ws^{1/2}/m^2K$]
- ϕ → Atraso de Fase [graus]
- ω → Frequência Angular [rad/s]
- L → Distância [m]
- μ → Comprimento de Difusão Térmica [m]
- σ → Número de Onda Complexo de Difusão [m^{-1}]
- a → $a = 1/\mu$ - Inverso do Comprimento de Difusão Térmica - $\sigma = (1 + j)a$ - [m^{-1}]
- f → Frequência [Hz]
- b → Coeficiente de Acoplamento Térmico ($\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$)
- R_{12} → Coeficiente de Reflexão da Fronteira dos Meios 1 e 2 ($\frac{1-b}{1+b}$)
- γ → $R_{21}R_{23}$

Resumo

Nesta dissertação é relatado o uso de uma técnica fototérmica alternativa, chamada Interferometria de Ondas Térmicas (IOT), para determinar propriedades termo-físicas de gases, vapores e misturas gasosas.

Esta técnica (IOT) é baseada no conceito de interferência de ondas térmicas produzidas numa cavidade limitada por uma folha de alumínio e um sensor de temperatura. Um feixe de luz modulado incide na folha de alumínio que funciona como uma fonte de ondas térmicas, as quais se propagam através da amostra gasosa. O aumento de temperatura na superfície do sensor piroelétrico pode ser estimado através do modelo de difusão térmica para geração de um sinal fototérmico. Uma célula fechada com temperatura controlada garante o controle dos parâmetros ambientais.

Utilizando a técnica de IOT foram caracterizados gases de interesse ambiental, como: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), etileno (C_2H_4), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), ar sintético como gás de calibração e misturas binárias desses gases. Na fase vapor foram investigados: pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}), octano (C_8H_{18}), nonano (C_9H_{20}) e decano ($C_{10}H_{22}$).

Na investigação das propriedades de misturas binárias de gases foram medidas amostras com diferentes concentrações dos elementos químicos na mistura. Assim, foi possível determinar os seguintes parâmetros: a difusividade térmica, a condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica dos gases analisados.

Os resultados apresentados vêm colaborar para o estudo de propriedades ainda pouco exploradas de materiais gasosos, o que permite conhecer melhor o comportamento desses gases na atmosfera e sua conseqüente influência em processos ambientais.

Abstract

In this thesis we report the use of an alternative photothermal method, called Thermal Wave Interferometry (TWI), for thermal characterization of gases, vapors and gaseous mixtures.

This method is based on thermal wave interference produced inside a cavity bordered by an aluminium foil and a thermal sensor. A modulated laser beam impinges on the Al foil that works as a source of thermal waves, which propagate back and forth through the gas sample. The temperature rise at the thermal sensor (pyroelectric) surface can be estimated using the thermal diffusion model for the generation of a photothermal signal. A temperature-controlled closed glass cell guarantees the control of ambient parameters.

The TWI method was used to characterize gases of environmental interest, like: carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4), ethylene (C_2H_4), oxygen (O_2), nitrogen (N_2) and synthetic air (20% O_2 , 80% N_2). In vapor state were investigated: pentane (C_5H_{12}), hexane (C_6H_{14}), heptane (C_7H_{16}), octane (C_8H_{18}), nonane (C_9H_{20}) e decane ($C_{10}H_{22}$).

In research of properties of binary gaseous mixtures were measured samples with different concentrations of chemical elements in mixtures. It was possible to determinate the following properties: thermal diffusivity, thermal conductivity and specific heat capacity of gases.

The presented results collaborate to research of little explored properties of gaseous materials, what let know better the gases behavior in the atmosphere and its consequent influence in ambient processes.

Capítulo 1

Introdução

As técnicas fototérmicas se estabeleceram no meio científico e têm alcançado um grande desenvolvimento nas últimas décadas através da caracterização não destrutiva das propriedades térmica, ótica e estrutural de diferentes materiais[1]. A ciência fototérmica abrange um grande número de técnicas e fenômenos baseados na conversão da energia óptica absorvida em calor. Este é um campo de estudo multidisciplinar que, atualmente, congrega físicos, engenheiros, químicos e biólogos. Essas técnicas utilizam essencialmente a detecção da flutuação de temperatura de um dado material para determinar as suas propriedades, onde essa variação de temperatura é resultante de processos de desexcitação não radiativos que ocorrem devido à absorção de luz modulada.

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

As técnicas fototérmicas vêm sendo cada vez mais utilizadas como meios instrumentais de caracterização das propriedades termo-físicas dos materiais[1] e atualmente destaca-se a caracterização de materiais líquidos e gasosos, que têm grande importância para estudos ambientais e para desenvolvimento de dispositivos de monitoração ambiental. Podemos citar recentes aplicações dessas técnicas nas áreas de agricultura[2, 3] e ciências ambientais[4].

O interesse nas técnicas fototérmicas também se deve à crescente necessidade de investigação, com segurança e precisão, de propriedades dos gases gerados pela natureza ou pela indústria, possibilitando a compreensão de fenômenos e processos de interesse científico considerando a relevante preocupação atual com o meio ambiente e a ação antrópica sobre ele.

A importância do desenvolvimento de novas técnicas como alternativas para monitoração de propriedades termofísicas de líquidos, vapores e gases se deve ao fato de que a caracterização desses materiais, muitas vezes, utiliza uma instrumentação complexa e uma análise de dados complicada. Por isso, para o caso de materiais líquidos e principalmente gasosos, a maioria das investigações utiliza a técnica fotoacústica[5, 6] que permite a caracterização com sensibilidade e seletividade.

Uma técnica fototérmica alternativa utilizada para medir propriedades termo-físicas de gases foi primeiramente discutida por Benett e Patty[7] e mais tarde explorada por Shen e Mandelis[8]. Inicialmente esta técnica foi chamada de Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas, depois denotada de Interferometria de Ondas Térmicas por outros autores[9].

Shen e Mandelis[8] obtiveram sucesso na demonstração da praticabilidade da detecção piroelétrica de ondas térmicas se propagando através de um gap de ar entre um sensor piroelétrico e outro material, este, por sua vez, agindo como uma fonte de ondas térmicas. Assim, puderam demonstrar que a difusividade térmica do ar pode ser medida, com precisão, através da cavidade ressonante para detectar ondas térmicas.

A Interferometria de Ondas Térmicas (IOT) foi recentemente desenvolvida e vem sendo utilizada em diversas aplicações, como, por exemplo, para monitorar a difusão de vapores de hidrocarbonetos no ar[10], para caracterizar difusividade térmica de líquidos e gases[11], detectar adulterantes em combustíveis automotores[12] e, de uma forma mais geral, como analisador de gases.

A principal vantagem da técnica de interferometria de ondas térmicas se encontra na sua aplicação, não somente para a caracterização de gases e misturas que são opticamente transparentes, mas também para os que absorvem luz, com grande eficiência. Associado a isso, está o fato de que os métodos tradicionais usados na análise de gases são baseados na absorção de certas linhas características de um laser pelas moléculas do gás, o que resulta em dispendiosos esquemas de geração e detecção do sinal. Essas são algumas razões pela qual a interferometria de ondas térmicas se torna vantajosa e demonstra ter um grande potencial de aplicação.

No Capítulo 2, consta a revisão bibliográfica, onde, inicialmente, é abordada a importância do monitoramento de gases e misturas gasosas para a questão ambiental. Em seguida, são apresentadas relevantes considerações sobre as propriedades térmicas de gases investigadas neste trabalho. Também é feita uma breve descrição das técnicas fototérmicas e suas recentes aplicações, generalidades sobre as ondas térmicas, a geração e propagação das ondas

térmicas, suas características e finalmente a interferência de ondas térmicas.

No Capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada para caracterizar os gases, suas misturas e vapores. A técnica de interferometria de ondas térmicas e toda sua instrumentação está detalhada neste capítulo. Também são mostradas as características do arranjo experimental utilizado para amostras gasosas e para as amostras na forma de vapor, além de descrever o procedimento utilizado para determinação direta da difusividade térmica e o método para as misturas binárias.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos no interferômetro de ondas térmicas para gases, vapores e misturas binárias e a discussão dos resultados.

No Capítulo 5, temos a conclusão do trabalho e as suas perspectivas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Monitoramento de gases e misturas gasosas

A emissão de gases ao meio ambiente passou a ser uma preocupação mundial a partir dos anos 80 até os dias de hoje. Atualmente há um grande esforço científico em vários campos para encontrar soluções preventivas ou mesmo paliativas para os problemas ambientais. Os estudos mais importantes, atualmente, são sobre aquecimento global e o buraco na camada de ozônio na estratosfera[13].

Muito embora essa preocupação com os processos atmosféricos tenha sido um dos principais fatores para o aumento do conhecimento destes processos, os problemas de poluição ambiental ainda são cercados de muita falta de informação, o que dificulta a escolha de soluções. Por isso os avanços nas investigações de propriedades de constituintes atmosféricos são importantes.

As mudanças químicas e físicas que ocorrem na atmosfera resultam em fenômenos como aquecimento global, destruição da camada estratosférica de ozônio, chuva ácida e formação de *smog* fotoquímico (*smog* = *smoke* e *fog* - fumaça e neblina). Os principais componentes da atmosfera são o nitrogênio diatômico (N_2), o oxigênio diatômico (O_2), o argônio (Ar) e o gás carbônico (CO_2), suas quantidades aproximadas são dadas na Tabela 2.1[13].

Essa mistura de gases aparenta ser não-reativa na baixa atmosfera, porém muitas reações ambientalmente importantes ocorrem no ar[14]. Devido à incidência da radiação solar sobre a Terra, parte da radiação é refletida e alguns componentes químicos presentes na atmosfera absorvem a radiação infravermelha. Estes componentes chamados gases estufa reemitem a radiação absorvida, o que resulta no aumento da temperatura da terra (efeito estufa)[5, 15]. Os gases estufa, então, são capazes de “reter o calor do sol na troposfera terrestre”. Um esquema

Tabela 2.1: Porcentagem aproximada dos principais constituintes da atmosfera.

Principais componentes atmosféricos	
N_2	78%
O_2	21%
Ar	1%
CO_2	0,04%

que mostra como as moléculas de gás provocam o efeito estufa está representado na Figura 2.1.

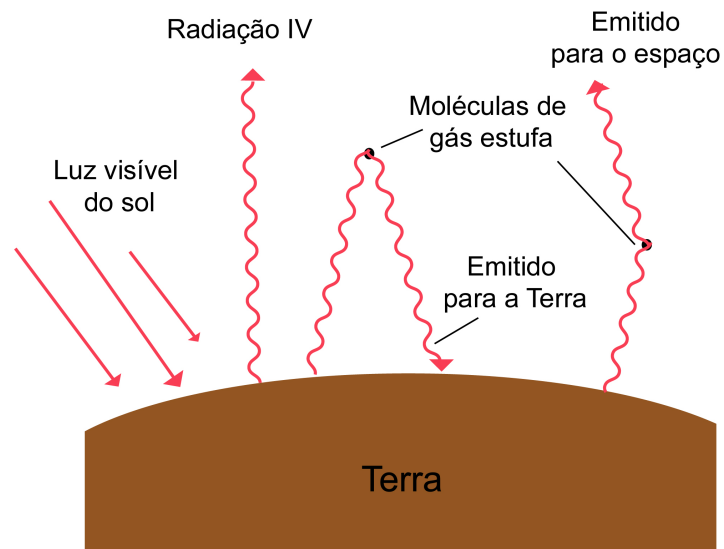


Figura 2.1: Esquema representativo do efeito estufa.

O efeito estufa foi largamente discutido na década de 80 [15, 16] e ainda é um fenômeno muito estudado. Sem o efeito estufa natural a temperatura média na superfície da terra seria de $-15^{\circ}C$, é ele que mantém a temperatura da superfície por volta de $30^{\circ}C$. Porém, com o aumento na concentração atmosférica de gases antropogênicos como CO_2 e CH_4 devido, principalmente, a queima de combustíveis fósseis, o efeito estufa foi incrementado, provocando o aquecimento global.

Esses gases (CO_2 e CH_4) são considerados os responsáveis por mais de 80% do agravamento do efeito estufa, devido ao aumento da sua concentração global nas últimas décadas. Segundo dados levantados sistematicamente pelo Observatório de Mauna Loa, no Hawaii a

concentração de dióxido de carbono (CO_2) vem crescendo a uma taxa de 0,4% ao ano e o metano a 1% ao ano[17]. A contribuição de um dado componente gasoso para o efeito estufa é determinado por suas propriedades como absorvância e abundância na atmosfera.

Outros efeitos provocados pelas mudanças físico-químicas de espécies gasosas presentes na atmosfera, por exemplo a destruição da camada de ozônio e *smog* fotoquímico, são resultados de reações de gases poluentes que vêm sendo emitidos na atmosfera como os clorofluorcarbonos (*CFCs*) e o dióxido de enxofre (SO_2) respectivamente. A camada de ozônio tem um papel importante, filtrando radiações ultravioletas nocivas a vida provenientes do sol.

A formação de *smog* é um exemplo que demonstra como pequenas concentrações de poluentes na atmosfera podem resultar em drásticos efeitos. *Smog* é uma fumaça de ozônio (O_3) troposférico produzida fotoquimicamente por poluentes primários como óxidos nítricos (NO_x) e também compostos de enxofre (por ex. SO_x), além de compostos orgânicos voláteis sob influência de radiação solar ultravioleta[18].

Estudos de poluição atmosférica atuais enfocam a monitoração de importantes constituintes atmosféricos e suas reações. Para a monitoração do ambiente, assim como para o conhecimento dos processos químicos envolvidos, são necessários esquemas de detecção sensíveis e seletivos.

Os sistemas de monitoração de gases usuais podem ser divididos em espectroscópicos e não espectroscópicos[19]. As técnicas espectroscópicas são baseadas em medidas de absorção onde as montagens experimentais são dispendiosas e na maioria das vezes necessitam de diversos lasers com diferentes comprimentos de onda (ou um laser com diversas linhas) para detectar as diferentes espécies.

As técnicas espectroscópicas mais comuns para monitoramento de gases são baseadas em esquemas de absorção de luz e detecção que utilizam lasers de CO_2 , lasers diodo ou fonte de luz branca com monocromador e detectores. Um dos dispositivos mais comuns de espectroscopia infravermelha aplicado atualmente é um instrumento baseado na transformada de *Fourier* (FTIR)[20].

Outra técnica largamente utilizada para monitoração de gases é a espectroscopia fotoacústica (PAS), que faz parte do conjunto das técnicas fototérmicas. Recentemente, PAS tem sido aplicada no monitoramento de traços de gases em várias áreas de pesquisa e tem atraído considerável interesse[21].

Podemos citar as técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa como sistemas não espectroscópicos de monitoração de gases. Porém, a técnica de cromatografia

gasosa, largamente utilizada, é excelente somente para detecção de espécies orgânicas, embora seja uma técnica disponível comercialmente, sua operação e análise de dados são complexas. A espectrometria de massa está limitada a investigações em laboratório, pois é necessário que se tenha alto vácuo, além disso, não é seletiva para algumas espécies químicas, por exemplo, N_2 , C_2H_4 e CO_2 . Recentemente, porém, têm sido utilizados sistemas portáteis que combinam cromatografia gasosa e espectrometria de massa, mas que ainda utilizam equipamentos caros.

2.2 Propriedades Térmicas de Gases

Nos sólidos o transporte de energia térmica se dá por migração de elétrons livres e através de ondas vibracionais da rede. No estado fluido o espaçamento intermolecular é muito maior e o movimento das moléculas é mais aleatório do que no estado sólido, por isso o transporte de energia térmica em fluidos é menos efetivo do que em sólidos.

Uma das propriedades térmicas mais relevantes é a condutividade térmica, k . Esta propriedade fornece uma indicação da taxa na qual a energia é transferida pelo processo de condução, depende da estrutura física da matéria a níveis atômico e molecular e varia com o seu estado físico. Em geral, a condutividade térmica de um sólido é maior do que de um líquido que, por sua vez, é maior que de um gás, como mostra a Figura 2.2. A condutividade térmica de um sólido pode ser maior que de um gás quatro ordens de grandeza, o que se deve, principalmente, à diferença no espaçamento intermolecular típico de cada estado[22].

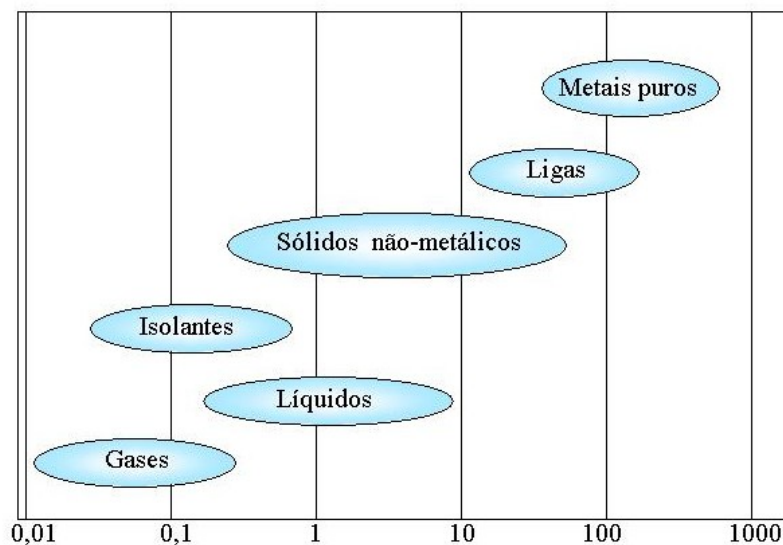


Figura 2.2: Condutividade térmica (W/m.K) para diferentes tipos de materiais.

A teoria cinética dos gases[22] explica como a temperatura, pressão e presença de espécies químicas afeta o transporte de energia térmica em um gás. Essa teoria mostra que a condutividade térmica é diretamente proporcional ao número de partículas por unidade de volume, n , à velocidade molecular média, \bar{c} , e ao percurso livre médio, $\bar{\lambda}$, que é a distância média percorrida por uma molécula sem experimentar uma colisão.

$$k \propto n\bar{c}\bar{\lambda} \quad (2.1)$$

Nota-se que com o aumento da temperatura e com a diminuição do peso molecular, a velocidade molecular média \bar{c} aumenta. Logo podemos concluir que a condutividade térmica de um gás k aumenta com a elevação da temperatura e diminuição do peso molecular do gás. E ainda, como o número de partículas por volume n é diretamente proporcional a pressão do gás e o livre percurso médio $\bar{\lambda}$ é inversamente proporcional à pressão, logo a condutividade térmica de um gás mostra-se independente da pressão em faixas usuais.

Outras propriedades térmicas importantes são a densidade (ρ) e o calor específico (c_p). O produto ρc_p ($J/m^3.K$) é extensamente utilizado na termodinâmica e é chamado de “capacidade térmica volumétrica”, mede a capacidade do material de armazenar energia térmica por unidade de volume. Devido à baixa densidade dos gases, eles são considerados pouco adequados para o armazenamento de energia térmica, ou seja, têm baixos valores de capacidade térmica volumétrica ($\rho c \approx 1kJ/m^3.K$).

A razão entre a condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica é uma importante propriedade termofísica para a análise de transferência de calor, é conhecida por difusividade térmica, α (m^2/s):

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

Materiais com alta difusividade térmica respondem rapidamente a mudanças térmicas a eles impostas, enquanto materiais com baixa difusividade térmica respondem mais lentamente, levando mais tempo para atingir o equilíbrio novamente. Neste ponto é interessante definir que a difusividade térmica de um material determina a taxa de difusão do calor em um meio.

2.3 Técnicas Fototérmicas

A ciência fototérmica abrange uma larga escala de técnicas e fenômenos baseados na conversão da energia eletromagnética absorvida em calor[23]. Um enorme número de materiais (sólidos, líquidos e gases) absorve energia eletromagnética e, eventualmente, essa energia é convertida em energia térmica.

Microscopicamente, a onda eletromagnética incidente sobre a amostra interage com seus átomos ou moléculas excitando estados eletrônicos ou vibracionais. O retorno ao estado fundamental (desexcitação) envolve uma série de decaimentos radiativos e não-radiativos. Entre os radiativos, pode-se citar a fluorescência, luminescência e reações fotoquímicas. É comum que estados eletrônicos excitados em átomos ou moléculas percam sua energia através de transições não radiativas que resultam, em geral, no aquecimento do material (relaxação térmica). Estes processos são a origem do efeito fototérmico e suas técnicas. A Figura 2.3 mostra alguns fenômenos que podem ocorrer como consequência dessa “relaxação térmica”.

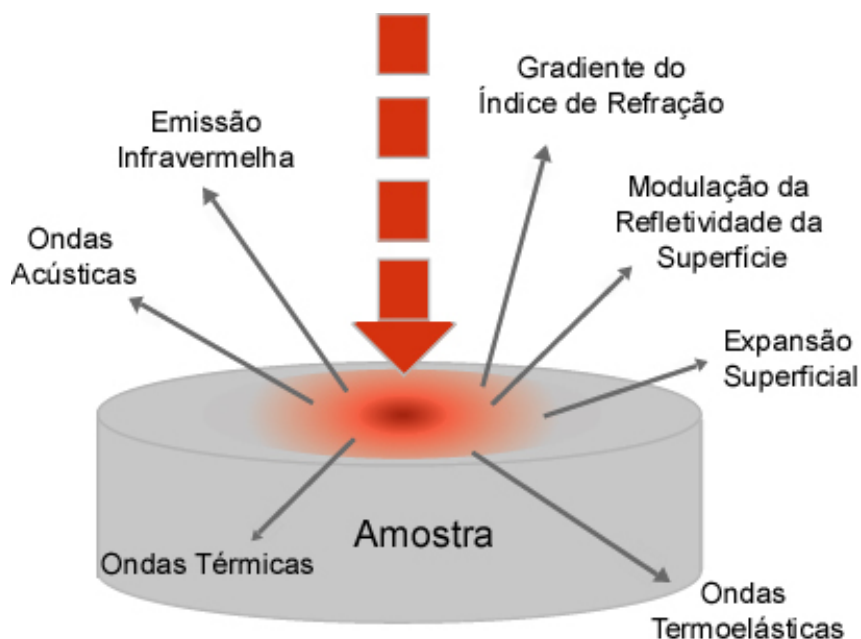


Figura 2.3: Fenômenos fototérmicos que podem ocorrer pela interação de uma radiação modulada com uma amostra.

As variações de temperatura no material provocadas pela absorção de luz modulada geram o sinal fototérmico. A magnitude do sinal fototérmico depende de parâmetros da amostra, como o coeficiente de absorção óptica (β), a eficiência térmica (η) e de propriedades termofísicas, tais como a difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e a capacidade térmica por unidade de volume (ρc).

O fenômeno fototérmico foi descoberto por Alexander G. Bell em suas experiências com o fotofone [24], onde um feixe de luz solar modulado pela voz conseguia transmitir a própria voz ao longo de uma distância de 213 m. A luz transmitida era focalizada em uma célula de selênio conectada a um circuito elétrico de um telefone, a resistência do selênio era modulada pela luz e conseqüentemente pela voz e, desta forma, reproduzindo a voz em um receptor.

Assim, Bell demonstrou, mesmo que ainda não diretamente, a capacidade de um material produzir um efeito fotoacústico, ou seja, de produzir som devido à absorção óptica de luz modulada. Essa descoberta foi a base para a espectroscopia fotoacústica, a mais antiga técnica fototérmica, e que mais tarde também permitiu o desenvolvimento do conceito de ondas térmicas com a teoria de Rosencwaig e Gersho, conhecida como modelo RG [25], conduzindo, assim, ao surgimento de novas técnicas com um grande número de aplicações.

Os principais componentes de um sistema fototérmico são:

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

As técnicas fototérmicas se diferenciam basicamente pela forma de detecção das variações de temperatura no material provocadas pela absorção de luz modulada, ou seja, se diferenciam pela forma de detecção do sinal fototérmico. Por exemplo, a técnica fotoacústica utiliza um microfone como detector do sinal fotoacústico e a técnica fotopiroelétrica utiliza como sensor um filme polimérico com propriedades piroelétricas.

Nos últimos anos temos testemunhado o crescente uso das técnicas fototérmicas para caracterização de propriedades térmicas, ópticas e estruturais de diferentes materiais. Este crescimento se deve, principalmente, ao fato de se tratar de técnicas não-destrutivas que permitem a caracterização de amostras na forma de pó, líquidos opacos ou transparentes e gel. Têm se dado especial atenção à investigação de propriedades termofísicas de gases com interesse para ciência e engenharia de materiais assim como para a ciência ambiental.

A detecção fotoacústica é provavelmente o melhor exemplo das técnicas fototérmicas que permite uma configuração de contato (onde a amostra está em contato com o sistema de detecção). Em geral, a idéia é medir a difusividade térmica utilizando a evolução da mudança de fase ou a atenuação do sinal quando o pulso de calor atravessa a amostra.

A técnica fotoacústica para medição da difusividade térmica foi melhorada com a utilização da chamada célula fotoacústica aberta (OPC) [26]. Podemos citar recentes e relevantes aplicações da técnica fotoacústica com célula aberta na caracterização das propriedades termofísicas de uma grande variedade de materiais: de madeira[27], de semicondutores[28], de produtos alimentícios[29], de polímeros[30] e argilas[31].

Recentemente, outras técnicas fototérmicas foram utilizadas em interessantes aplicações como: a técnica que utiliza o “efeito miragem” na caracterização de propriedades termofísicas de materiais sólidos, especialmente em ambientes com condições severas[32]; a técnica fotopiroelétrica na caracterização de materiais líquidos e pastosos (ex. margarina) [33]; a técnica de lente térmica na caracterização de propriedades termofísicas de materiais transparentes como vidros, cristais líquidos e polímeros[34, 35]; além da técnica empregada neste trabalho, a interferometria de ondas térmicas[9, 12, 36].

2.4 Ondas Térmicas - Generalidades

O princípio do efeito fototérmico é gerar um aquecimento periódico no material, onde essa temperatura modulada resultante depende de detalhes específicos da propagação térmica no

meio e das características de absorção óptica do material. Como a fonte de calor é periódica / modulada, é natural que se tente adotar os princípios físicos de ondas para explicar o fenômeno, pois esses princípios explicam, com sucesso, outros fenômenos periódicos, como por exemplo as ondas elásticas.

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

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

Um método fototérmico simples que exemplifica o método de *Ångström*[23] é o apresentado na Figura 2.4.

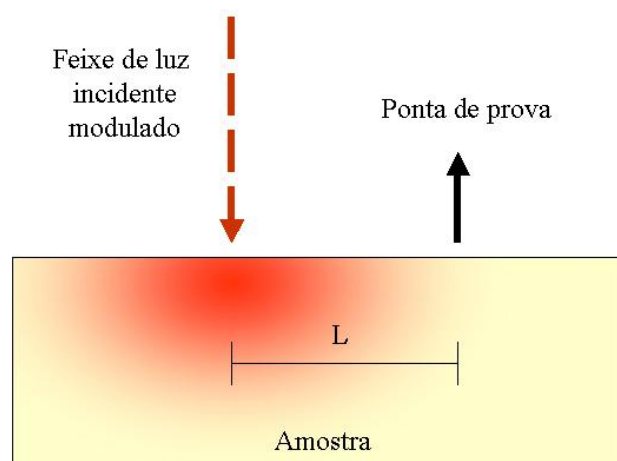


Figura 2.4: Diagrama esquemático do método fototérmico em analogia ao método de *Ångström* para avaliação da difusividade térmica.

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

$$\phi = L\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.3)$$

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

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

2.5 Geração e Propagação de Ondas Térmicas

Sempre que há diferença de temperatura em um meio, ou entre corpos, ocorre transferência de calor. Essa transferência de calor para um corpo, ou que vem do corpo, pode ocorrer por uma combinação de processos de condução, convecção e radiação.

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

$$q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.4)$$

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

Pelo processo de condução a energia é transferida de um átomo a outro, ou de uma molécula para outra. Em materiais sólidos a energia térmica é transferida por vibrações da rede (fônons), e ainda no caso de metais por elétrons de condução.

Para o fluxo de calor convectivo, a equação é:

$$q_{cv} = h(T_s - T_\infty) \quad (2.5)$$

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

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

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

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{SB} T^4 \quad (2.6)$$

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

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

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

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

Para a investigação de propriedades termo-físicas da matéria nas fases condensadas e gasosas, as técnicas fototérmicas utilizam, então, as ondas térmicas, já que o calor pode ser tratado como onda, como discutido na seção 2.4.

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

A equação da difusão de calor considera um volume infinitesimalmente pequeno (diferencial), $dx \cdot dy \cdot dz$, conforme mostra a Figura 2.5, onde a transferência de calor por condução irá ocorrer através de cada uma das superfícies.

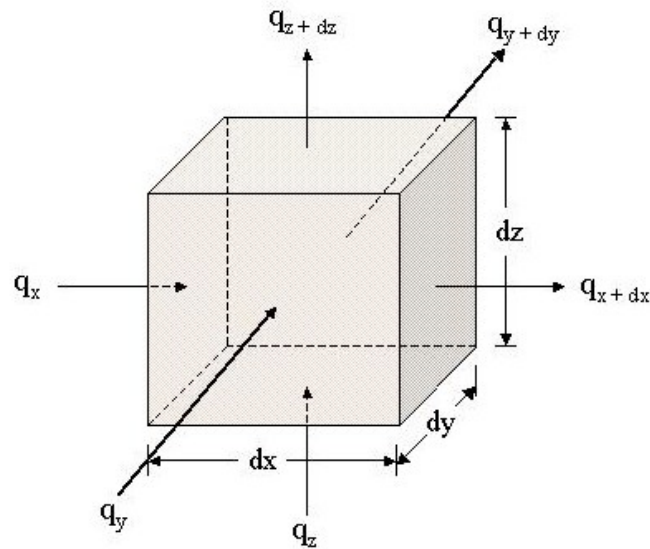


Figura 2.5: Volume diferencial para análise da condução de calor em coordenadas cartesianas.

No interior deste volume pode ocorrer um acúmulo de energia térmica e o termo referente à taxa de acúmulo de energia, considerando a densidade (ρ) e o calor específico (c) constantes, é dado por:

$$\dot{E}_{ac} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.7)$$

De acordo com o princípio da conservação da energia, verificamos que:

$$\dot{E}_e - \dot{E}_s = \dot{E}_{ac} \quad (2.8)$$

Onde \dot{E}_e é a taxa de energia de entrada e \dot{E}_s a taxa de energia de saída. Logo a equação anterior fica:

$$q_x + q_y + q_z - q_{x+dx} - q_{y+dy} - q_{z+dz} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.9)$$

que, por sua vez, pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} dx - \frac{\partial q_y}{\partial y} dy - \frac{\partial q_z}{\partial z} dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.10)$$

Utilizando a lei de *Fourier* substituímos q_x , q_y e q_z por $-k \frac{\partial T}{\partial x}$, $-k \frac{\partial T}{\partial y}$ e $-k \frac{\partial T}{\partial z}$.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.11)$$

Para uma condutividade térmica (k) constante, a equação anterior fica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.12)$$

Onde a razão da capacidade térmica volumétrica, ρc , pela condutividade térmica, k , foi substituída pelo inverso da difusividade térmica, $\frac{1}{\alpha}$. Esta é, então, a *equação da difusão de calor* em coordenadas cartesianas.

Para chegar na solução da equação que descreve as ondas térmicas (equação 2.12), temos que considerar um meio semi-infinito, homogêneo e isotrópico que está sujeito a um aquecimento harmônico plano da forma $(Q_0/2)[1 + \cos(\omega t)]$, onde Q_0 é a intensidade da fonte, ω é a frequência angular de modulação da fonte de calor e t é o tempo. Se a camada superficial aquecida ocupa o plano y - z em $x = 0$, a distribuição de temperatura no sólido pode ser obtida pela equação de difusão de calor unidimensional em x e no tempo t :

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

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

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.14)$$

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

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + e^{j\omega t}] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.15)$$

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

Então, o aquecimento se divide em duas partes $Q_0/2$ e $(Q_0/2)\exp(j\omega t)$, produzindo um aumento contínuo de temperatura e uma variação periódica, respectivamente. Para a técnica fototérmica o interessante é a componente periódica, assim a componente contínua será omitida da solução a seguir. Para resolver a equação 2.13, assumimos que a componente periódica tem uma solução da forma:

$$T(x, t) = T(x)e^{j\omega t} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação 2.16 na equação 2.13, obtemos:

$$e^{j\omega t} \left(\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0 \quad (2.17)$$

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

$$T(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x}, \quad (2.18)$$

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} = \sqrt{j} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \quad (2.19)$$

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

$$\sigma = (1+j) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Para encontrar as constantes A e B devemos notar que quando x tende para o infinito (devido a parte real do número complexo σ), $T(x)$ deve ser finito e conseqüentemente a constante B é zero. A expressão para A é encontrada aplicando a condição de contorno de continuidade de fluxo na superfície do material, onde $x = 0$ e no instante $t = 0$:

$$\frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-k)(-\sigma)Ae^{-\sigma x} \quad (2.21)$$

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

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{-\sigma x + j\omega t} \quad (2.22)$$

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

$$(1+j) = \frac{e^{-j\pi/4}}{\sqrt{2}} \quad (2.23)$$

a equação da solução fica:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} e^{j(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.24)$$

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

2.6 Características Gerais das Ondas Térmicas

Como visto o calor pode ser tratado como onda e que essa onda térmica é similar a ondas de propagação normais (ondas planas), ou seja, tem uma dependência espacial oscilatória da forma e^{jkx} , e possui um vetor de onda k , correspondendo a σ , dado por (parte real de $\sigma = a$):

$$Re(\sigma) = a = \frac{1}{\mu}, \quad \mu = \left(\frac{2\alpha}{\omega}\right)^{1/2} \quad (2.25)$$

O parâmetro μ é chamado de comprimento de difusão térmica e mede o quanto a onda térmica penetra em uma amostra. Assim a equação 2.24 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho ck\omega}} e^{\left(\frac{-x}{\mu}\right)} e^{j\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (2.26)$$

Uma possível diferença entre a onda térmica estudada e ondas de propagação normais é que as ondas térmicas são fortemente amortecidas com um decaimento constante, igual ao comprimento de difusão térmica. Na Figura 2.6 pode ser observada a relação entre o comprimento de difusão térmica, μ , e a frequência para diferentes materiais, em escala logarítmica. Percebe-se que μ , que representa o quanto uma onda térmica penetra num material, é inversamente proporcional à sua frequência, ou seja, ondas térmicas de frequências mais altas penetram superficialmente no material e ondas de frequências mais baixa se propagam mais profundamente. E, ainda, μ é diretamente proporcional à difusividade térmica do material.

Se a frequência da onda térmica for alta, ela penetrará superficialmente, e quanto mais baixa for a frequência da onda térmica ela se propagará mais profundamente no material.

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

$$v = \omega\mu = \sqrt{2\alpha\omega} \quad (2.27)$$

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

$$\phi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.28)$$

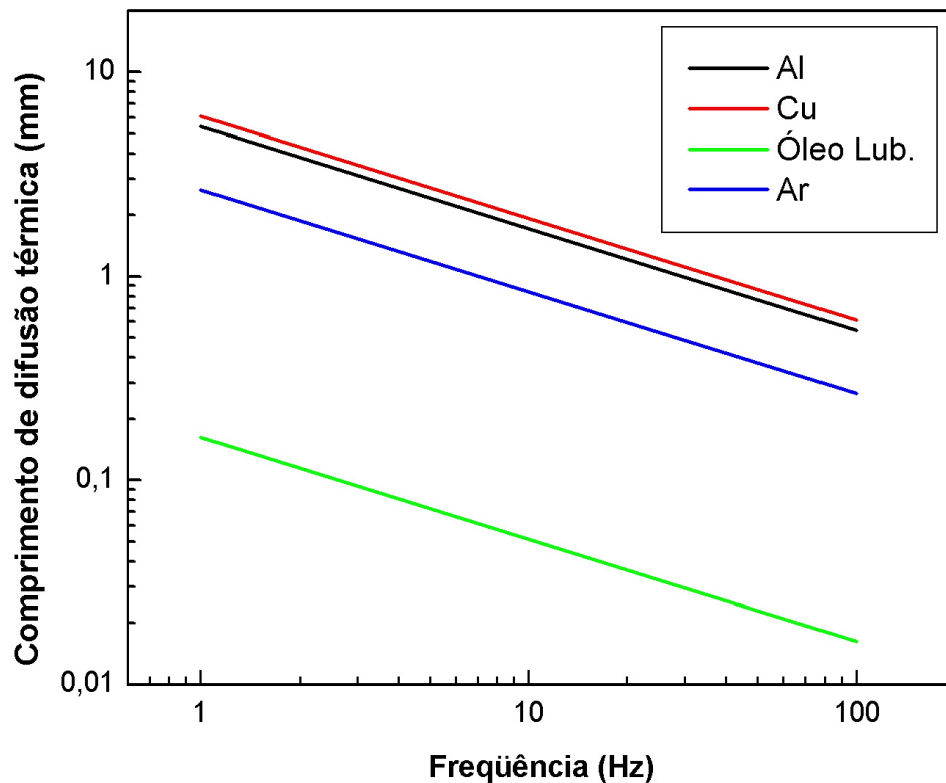


Figura 2.6: Gráfico do comprimento de difusão térmica, μ , pela frequência da onda térmica para o alumínio (Al), cobre (Cu), óleo lubrificante e para o ar.

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

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

$$Z = \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho ck}} \quad (2.29)$$

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

pela combinação de sua baixa condutividade (k) e baixa densidade (ρ), pois a efusividade é proporcional ao produto da densidade pela condutividade.

2.7 Interferometria de Ondas Térmicas - IOT

As ondas térmicas ainda possuem outra característica importante: são refletidas e refratadas na interface de dois meios do mesmo modo que as ondas eletromagnéticas ou acústicas, como mostra a Figura 2.7.

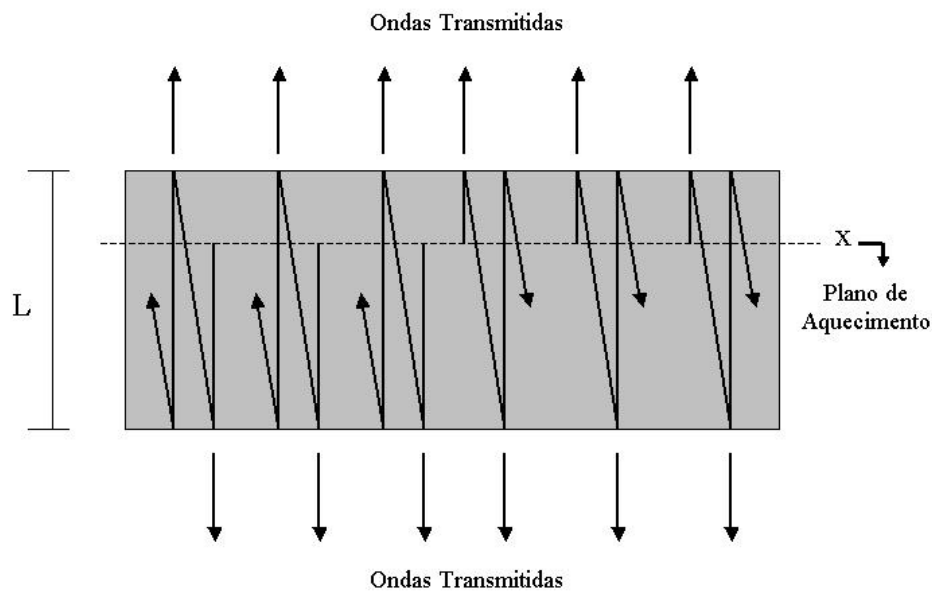


Figura 2.7: Componentes refletidos e transmitidos das ondas térmicas numa camada de espessura L ilustrando a origem da interferência de ondas térmicas.

Desta forma, o ângulo incidente e refletido são iguais e as expressões para os coeficientes de reflexão e transmissão são equivalentes as expressões para ondas eletromagnéticas ou acústicas. Para incidência normal, ou seja ângulo incidente igual a zero ($\theta_i = 0$), os coeficientes de reflexão (R) e transmissão/refração (T) são dados por:

$$R = \frac{1 - b}{1 + b}, \quad T = \frac{2}{1 + b} \quad (2.30)$$

Onde a magnitude destes coeficientes é determinada pelo parâmetro b (coeficiente de acoplamento térmico), que representa a razão das efusividades térmicas dos dois meios e indica o

quanto diferem estas efusividades.

$$b = \frac{e_1}{e_2} \quad (2.31)$$

Tendo estabelecidas as propriedades básicas das ondas térmicas e suas interações nas interfaces podemos prever a presença de ondas térmicas estacionárias, como fez Bennett e Patty em 1982 [7]. Considerando uma camada de espessura L de um material homogêneo onde está incidindo uma energia térmica periódica, as ondas térmicas são refletidas nas interfaces, assim a acumulação destas ondas formam nós e antinós, o que pode ser matematicamente descrito por ondas estacionárias.

A temperatura superficial nas interfaces é obtida pela soma das ondas que chegam à superfície. A expressão para a interferência de ondas térmicas gerada numa camada fina foi obtida, primeiramente, por Bennett e Patty [7], seu valor prático permite a obtenção das propriedades térmicas do material através do qual ocorre a interferência de ondas térmicas.

Esse fenômeno é a base para a técnica de interferometria de ondas térmicas.

Capítulo 3

Metodologia

Para a técnica de interferometria de ondas térmicas é utilizada uma cavidade ressonante de ondas térmicas como mostra o esquema da Figura 3.1.

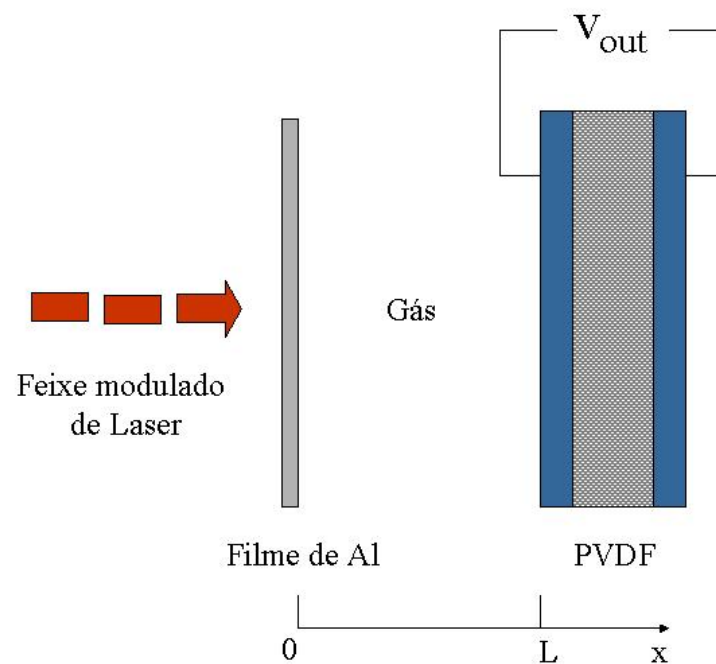


Figura 3.1: Esquema da cavidade para a interferometria de ondas térmicas.

A cavidade tem uma largura variável (L). O gerador de ondas térmicas consiste numa folha fina de alumínio com $1,2\text{cm}$ de diâmetro e $15\mu\text{m}$ de espessura. Um feixe de laser Diodo - 665nm - (Mitsubishi model ML-101J8) de 30mW modulado eletronicamente pela corrente à 10Hz incide na superfície externa da folha, que foi enegrecida, para agir como um absorvedor de luz. Como a luz laser é totalmente absorvida na face enegrecida da folha de alumínio, o comprimento de onda do laser é irrelevante para a realização do experimento.

A temperatura da folha de alumínio, então, varia periodicamente na frequência de modulação da luz incidente, desse modo “lança” ondas térmicas para dentro da célula preenchida com ar. O aquecimento periódico no disco de alumínio é difundido instantaneamente para a superfície em contato com o gás devido à alta difusividade térmica (α) do alumínio, resultado do pequeno tempo característico de difusão térmica, dado pelo valor numérico de $l^2/2\alpha$, onde l é a espessura da folha.

O sensor de temperatura é um conhecido polímero denominado difluoreto de polivinilideno (PVDF), metalizado em ambas as faces. Este tipo de sensor possui comportamento piroelétrico, como também características piezoelétricas, embora em menor intensidade. O sensor PVDF utilizado no interferômetro de ondas térmicas tem $0,8\text{cm}$ de diâmetro e $25\mu\text{m}$ de espessura e para fixar os contatos elétricos foi utilizado adesivo à base de prata. O sensor foi fixado com resina epoxi sobre a superfície frontal de um êmbolo móvel que está acoplado a um micrômetro digital (Starrett-762 NRL).

O instrumento utilizado na técnica de interferometria de ondas térmicas consiste basicamente de uma célula de vidro fechada com temperatura controlada, adequadamente adaptada para troca gasosa e controle dos parâmetros ambientais. As outras partes do instrumento (IOT) consistem em hardware e software para o processamento e refinamento do sinal.

Nesta célula, encontra-se a cavidade ressonante de ondas térmicas. Por uma fina camada na parede da célula circula um volume de água, a fim de que o interior da célula mantenha a temperatura desejada.

É importante ressaltar que o instrumento chamado de Interferômetro de Ondas Térmicas foi desenvolvido e confeccionado no laboratório de Ciências Físicas da UENF, bem como o programa para aquisição do sinal e as células adaptadas para amostras gasosas e em forma de vapor.

3.1 Arranjo experimental para amostras gasosas

Para investigar amostras gasosas a célula possui uma abertura para a entrada do gás e outra para a saída, desta forma o gás a ser analisado passa pela célula preenchendo todo o seu volume, a uma pressão constante igual a atmosférica, como apresenta o esquema da Figura 3.2.

Nesta célula têm-se a cavidade de comprimento L limitada pela folha de alumínio (Al) e um sensor de temperatura piroelétrico (PVDF). As ondas térmicas geradas na folha de alumínio se

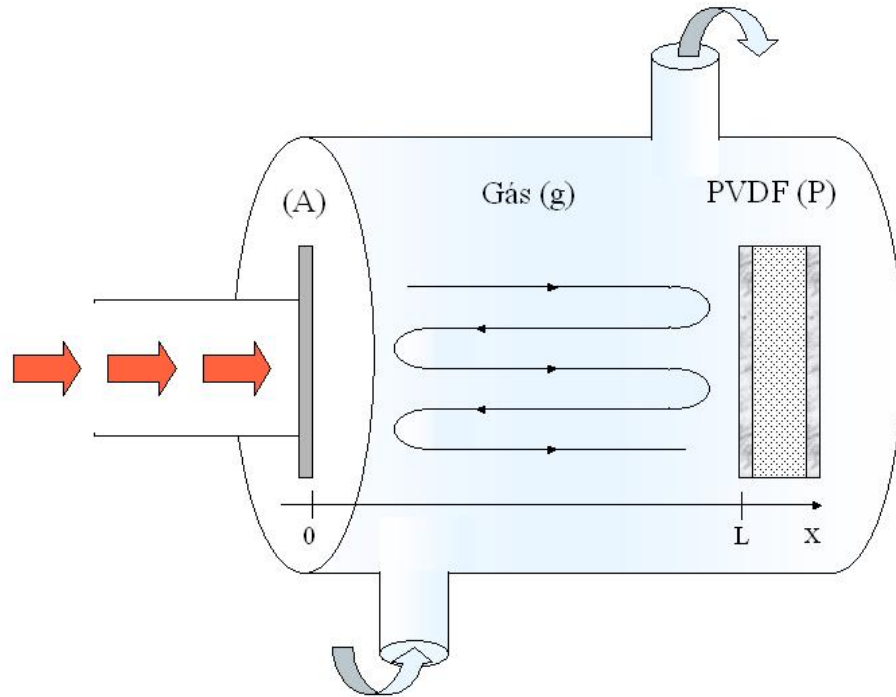


Figura 3.2: Figura esquemática da célula do Interferômetro de Ondas Térmicas para amostras gasosas.

refletem continuamente na interface do gás com o piroelétrico (interface g-P) e na interface do gás com o filme de alumínio (interface g-A). O sensor PVDF detecta a temperatura, devido as ondas térmicas que nele chegam, através de uma diferença de potencial entre seus eletrodos.

A intensidade do feixe de luz modulado que incide na folha de alumínio é dada por $I_0[1 + \cos\omega t]$, onde I_0 é a intensidade da fonte de luz, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação do feixe e t é o tempo. Utilizando uma lente para defocar o feixe de luz proveniente de laser, a folha de alumínio é uniformemente iluminada e, dessa forma, os efeitos de difusão lateral são minimizados. Nessas condições, gradientes térmicos na direção radial são desconsiderados e o problema pode ser considerado, adequadamente, como sendo unidimensional.

Na região onde se encontra o gás, a distribuição de temperatura espacial e temporal ao longo do eixo longitudinal x , $T(x, t)$, é resultado do aquecimento periódico da folha de alumínio em $x = 0$. Como o calor gerado na folha de Al é dissipado para o gás pelo processo de difusão[37], a função $T(x, t)$ pode ser obtida resolvendo a equação de difusão, como foi demonstrado na Seção 2.5.

Considerando o fenômeno da interferência das ondas térmicas, a temperatura na superfície $x=L$, sentida pelo piroelétrico, é resultado da soma de todas as ondas que chegam a esse ponto da seguinte forma:

$$T(L) = T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad (3.1)$$

Utilizando a expressão que caracteriza uma onda térmica (equação 2.24, dependência espacial):

$$T(x) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho ck\omega}} e^{-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} \quad (3.2)$$

E fazendo $x = L$, $\sqrt{\rho ck}$ igual a efusividade do meio (gás), e_g , e $\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$ como o número de onda, σ , chegamos a seguinte expressão:

$$T(L) = \frac{Q_0}{2e_g\sqrt{\omega}} e^{-\sigma L} \quad (3.3)$$

Onde $T_0 = Q_0/2e_g\sqrt{\omega}$ é a temperatura do gás em $x = 0$. Os coeficientes R_{gA} e R_{gP} são os coeficientes de reflexão entre as interfaces subscritas (gás-Al e gás-PVDF). Sendo n um número inteiro e supondo que ele varia de 0 a ∞ , então a equação 3.1 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$T(L) = T_0 e^{-\sigma L} \sum_{n=0}^{\infty} [\gamma e^{-2\sigma L}]^n = T_0 e^{-\sigma L} \sum_{n=0}^{\infty} r^n \quad (3.4)$$

Onde $\gamma = R_{gA}R_{gP}$ e $r = \gamma e^{-2\sigma L}$, para $r < 1$ $\sum_{n=0}^{\infty} r^n$ é uma série ou progressão geométrica que converge para a função $1/(1-r)$. Uma vez que $\gamma < 1$ e $e^{-\sigma L} < 1$, a expressão final para a temperatura detectada pelo sensor piroelétrico se torna:

$$T(L) = \frac{T_0 e^{-\sigma L}}{1 - \gamma e^{-2\sigma L}} \quad (3.5)$$

Lembrando que, para chegar nesta equação final, foi considerado somente a transferência do calor por condução, logo nesta expressão as transferências por convecção e por irradiação são desconsideradas.

O aumento de temperatura dado pela equação 3.5 induz um campo elétrico entre as superfícies opostas do sensor piroelétrico. A voltagem resultante V desse campo elétrico é proporcional à média do aumento de temperatura no sensor. Para um sensor piroelétrico termicamente fino, como é o caso, a voltagem resultante é proporcional a $T(L)$, então a voltagem observada pode ser dada como:

$$V = \frac{V_0 e^{-\sigma L}}{1 - \gamma e^{-2\sigma L}} \quad (3.6)$$

Onde V_0 é uma função complexa contendo a frequência de resposta do sensor piroelétrico e parâmetros geométricos característicos do sistema de detecção.

Percebe-se que a voltagem resultante no sensor piroelétrico depende da frequência de modulação e do comprimento da cavidade, L .

Como o coeficiente de difusão térmica complexo do meio, σ é igual a:

$$\sigma = (1 + j) \left(\frac{\omega}{2\alpha_g} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Onde α_g é a difusividade térmica do gás ou mistura e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação. Podemos, então, obter a difusividade térmica do gás, α_g , a partir da medição do sinal no sensor piroelétrico.

Para obter a difusividade térmica do gás utilizando a equação 3.6 é necessário conhecer os parâmetros de ajuste, tal como V_0 que é a amplitude inicial do sistema, γ que envolve os coeficientes de reflexão das interfaces e o parâmetro μ ($\mu = 1/a$) que permite obter diretamente o valor de α .

3.2 Arranjo experimental para amostras na fase de vapor

Para investigar amostras na fase de vapor foi utilizado o mesmo instrumento (IOT), com uma célula similar à descrita para análise de amostras gasosas, com apenas uma diferença: no lugar da entrada e saída de gases, tem-se um recipiente que contém a amostra líquida (10 ml), que se acopla à célula, fechando-a, Figura 3.3. O recipiente tem a forma de um copo com 30mm de diâmetro. Um pequeno orifício na parte superior da célula funciona como um suspiro, permitindo a saída do ar enquanto o interior da célula é todo preenchido pelo vapor durante a evaporação da amostra líquida.

Esta configuração permite a realização de medidas cinéticas de evaporação, onde a amostra líquida é evaporada, numa temperatura controlada, preenchendo progressivamente o volume da célula.

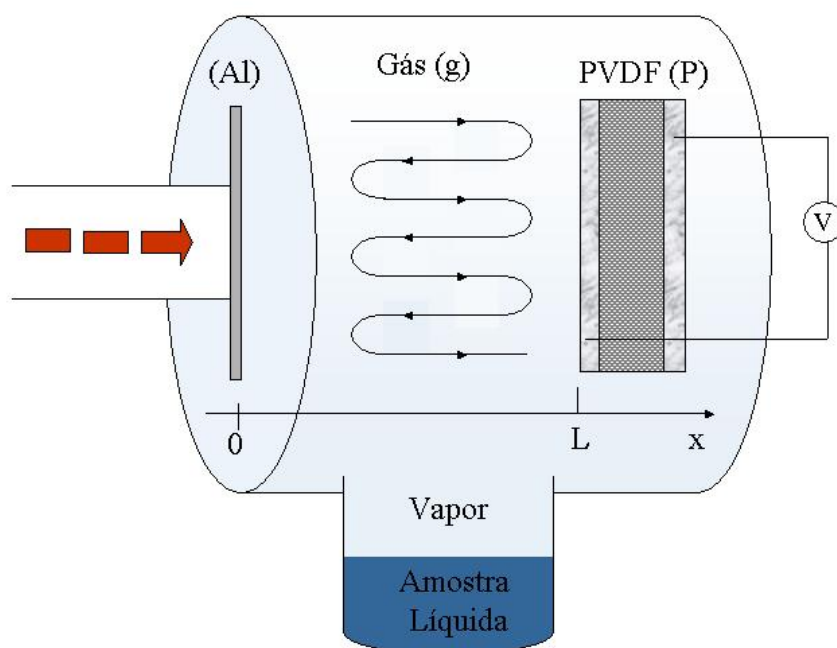


Figura 3.3: Figura esquemática da célula do Interferômetro de Ondas Térmicas para amostras na forma de vapor.

3.3 Determinação direta da difusividade térmica

O sinal fototérmico, proveniente do sensor piroelétrico, é adquirido por um amplificador *lock-in* (modelo OL4000 Optronic Laboratories), internamente acoplado à eletrônica do IOT, que permite o aumento da relação sinal/ruído. O amplificador *lock-in* lê a parte real (em fase) e imaginária (em quadratura) do sinal (V) proveniente do sensor, ou, equivalentemente, lê a amplitude e fase do sinal. A Figura 3.4 apresenta o esquema de funcionamento de um amplificador *lock-in*.

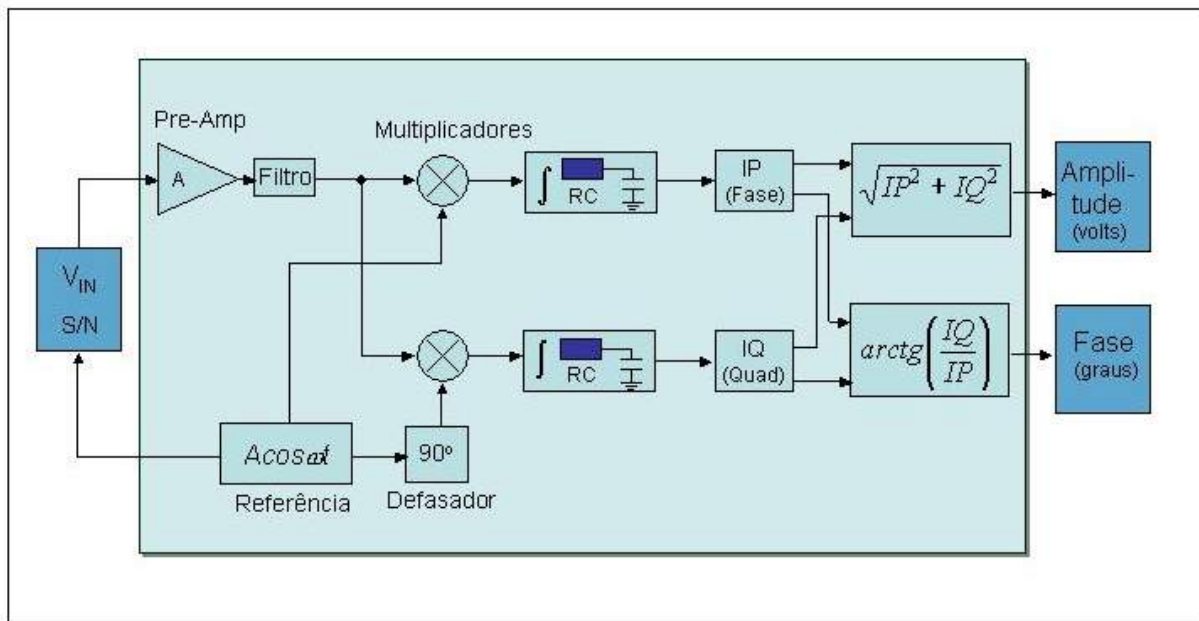


Figura 3.4: Esquema representativo do funcionamento de um amplificador *lock-in*. Onde o sinal de saída é separado em duas componentes real (IP) e imaginária (IQ).

O sinal gerado no sensor PVDF é armazenado pelo *lock-in* a uma determinada frequência de referência. Desta forma, o amplificador seleciona o sinal de mesma frequência de referência e rejeita os componentes com outras frequências, reduzindo o ruído. Depois, o sinal é filtrado e, com o auxílio de um defasador de 90° , têm-se as componentes real e imaginária que vão compor a amplitude e fase do sinal na saída.

A amplitude do sinal é dada pelo módulo de um vetor complexo ($A = \sqrt{IP^2 + IQ^2}$), onde o componente real é o sinal em fase (IP) e o componente imaginário é o sinal em quadratura (IQ). A fase do sinal, por sua vez, é dada pelo argumento $\arctg\left(\frac{IP}{IQ}\right)$. Exemplificando, as curvas teóricas (formas típicas) para o sinal em fase (IP) e em quadratura (IQ) são apresentadas na Figura 3.5.

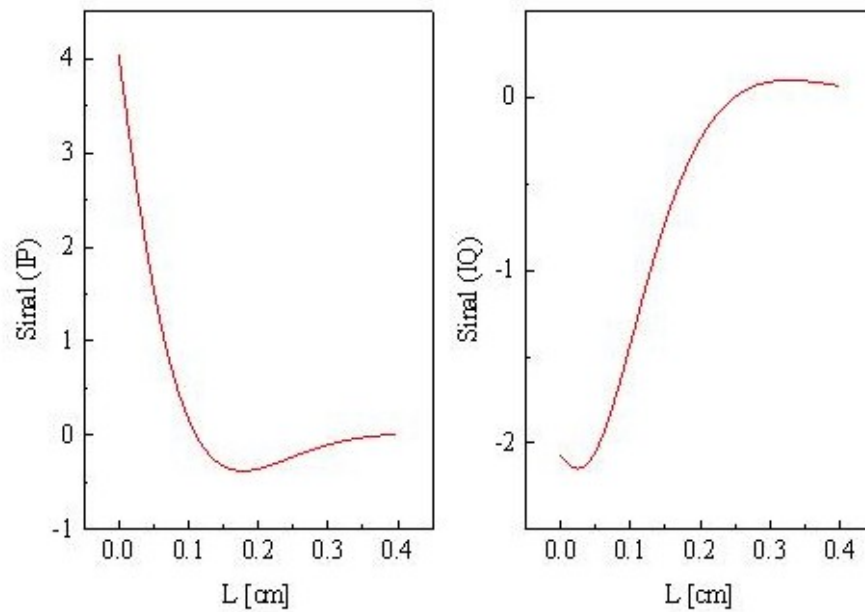


Figura 3.5: Curvas teóricas típicas para o sinal em fase (IP) e em quadratura (IQ).

Dos dados experimentais são obtidos, então, dois gráficos: um correspondendo ao sinal em fase e outro correspondendo ao sinal em quadratura. Através do ajuste da expressão teórica para o sinal no piroelétrico (equação 3.6) aos dados nos gráficos do sinal em fase e do sinal em quadratura, encontra-se dois valores de difusividade térmica para a mesma amostra, que teoricamente devem ser idênticos. Com o objetivo de se obter apenas um valor para a difusividade térmica, o ajuste da equação aos dados experimentais foi realizado através dos gráficos da amplitude do sinal, que combina os sinais em fase e em quadratura[38].

Inicialmente, o registro do sinal era realizado em função do deslocamento do sensor, ou seja, alterando o comprimento da cavidade ressonante de ondas térmicas (L). Onde, através do ajuste da equação 3.6 aos dados experimentais, obtêm-se os parâmetros, entre os quais o comprimento de difusão térmica, μ , e, conseqüentemente, a difusividade térmica α da amostra em análise.

A Figura 3.6 mostra a variação da amplitude do sinal (temperatura) na superfície do sensor piroelétrico em função do comprimento da cavidade[38]. O gráfico mostra, como esperado, o comportamento ondulatório amortecido da temperatura, levando a redução da amplitude dada pela envoltória com decaimento $\left(\frac{\omega}{2\alpha_g}\right)^{1/2}$.

Uma importante referência para a verificação do bom funcionamento do sistema e, conseqüentemente, calibração do equipamento é a medida da difusividade térmica do ar, pois foi

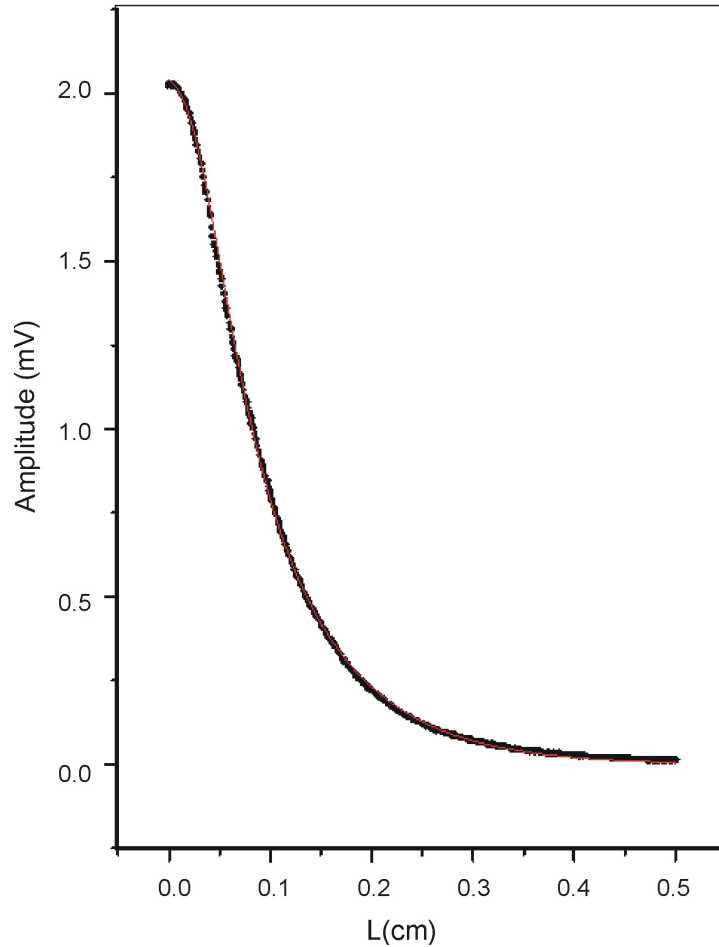


Figura 3.6: Amplitude do sinal do piroelétrico em função do deslocamento da cavidade para o ar.

constatado um alto índice de reprodutibilidade do valor de $\alpha_{ar} = 0,22\text{cm}^2/s$ na temperatura ambiente (cerca de 22°)[36].

Utilizando a difusividade térmica do ar para normalizar o sinal, é possível monitorar o sinal em função do tempo, onde o sensor (PVDF) é fixo em uma posição determinada pelo micrômetro ($L = 2\text{mm}$). Este procedimento permite obter diretamente a difusividade térmica da amostra.

Para a situação experimental em que a largura da cavidade L é fixa em 2mm e a frequência de modulação é fixa em 10Hz , a camada de gás na cavidade do IOT pode ser considerada termicamente grossa, isto é, a largura da cavidade é muito maior que o comprimento de difusão térmica do gás $L \gg \mu$. Para o ar, por exemplo, o comprimento de difusão térmica $\mu = \frac{1}{a} = \left(\frac{2\alpha}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$ é aproximadamente igual a $0,8\text{mm}$ que é sensivelmente menor que a largura da cavidade (2mm). Neste caso na equação para o sinal no sensor PVDF:

$$V = \frac{V_0 e^{-\sigma L}}{1 - \gamma e^{-2\sigma L}} \quad (3.8)$$

O fato de $\gamma e^{-2\sigma L}$ ser desprezível comparado à unidade, leva o denominador a ser aproximadamente 1. A equação pode, então, ser reescrita da seguinte forma:

$$V = V_0 e^{-\sigma L} = V_0 e^{-\frac{L}{\mu}} = V_0 e^{-L \left(\frac{\pi f}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.9)$$

Como, neste caso, L e f são constantes, e V_0 pode ser obtido através dos valores de α e V para o ar (referência), o valor da difusividade térmica do gás ou mistura de interesse pode ser obtido diretamente.

Através da equação podemos prever que: se a difusividade térmica diminuir com o tempo, devido a difusão do gás na cavidade inicialmente com ar, o sinal decresce exponencialmente e vice-versa.

Para determinar a difusividade térmica da amostra diretamente, temos em $t = 0$ a célula preenchida com ar, desta forma, podemos normalizar o sinal ($V_N = \frac{V}{V_{ar}}$):

$$V_N = e^{-L \left(\frac{\pi f}{\alpha_{ar}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(\frac{\alpha_{ar}}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\right]} \quad (3.10)$$

O fator $L \left(\frac{\pi f}{\alpha_{ar}}\right)^{\frac{1}{2}}$ na exponencial tem um valor bem conhecido, assim, a difusividade térmica α da amostra pode ser diretamente obtida através do valor de saturação para o sinal normalizado. Este novo procedimento para determinação da difusividade térmica foi utilizado, neste trabalho, para caracterizar gases puros, vapores em ar e misturas de gases.

O comportamento do sinal normalizado, Figura 3.7, mostra a ocorrência de um decaimento quando a difusividade térmica da amostra é menor que a do ar. Do ponto de vista qualitativo, o sinal normalizado decai em função do tempo como resultado da substituição do ar, inicialmente na célula, pela amostra (gás ou mistura).

O gás em estudo vai preenchendo a célula e “arrasta” o ar para fora até que a célula esteja saturada com o gás de interesse, estabilizando o sinal. O tempo de decaimento varia com o fluxo que passa através da cavidade, pois quanto mais baixo o fluxo, mais tempo é necessário para que o gás sature a célula.

O mesmo acontece para o caso de amostras na forma de vapor, a concentração de vapor no ar aumenta com o tempo até que se tenha uma mistura saturada, estabilizando o sinal.

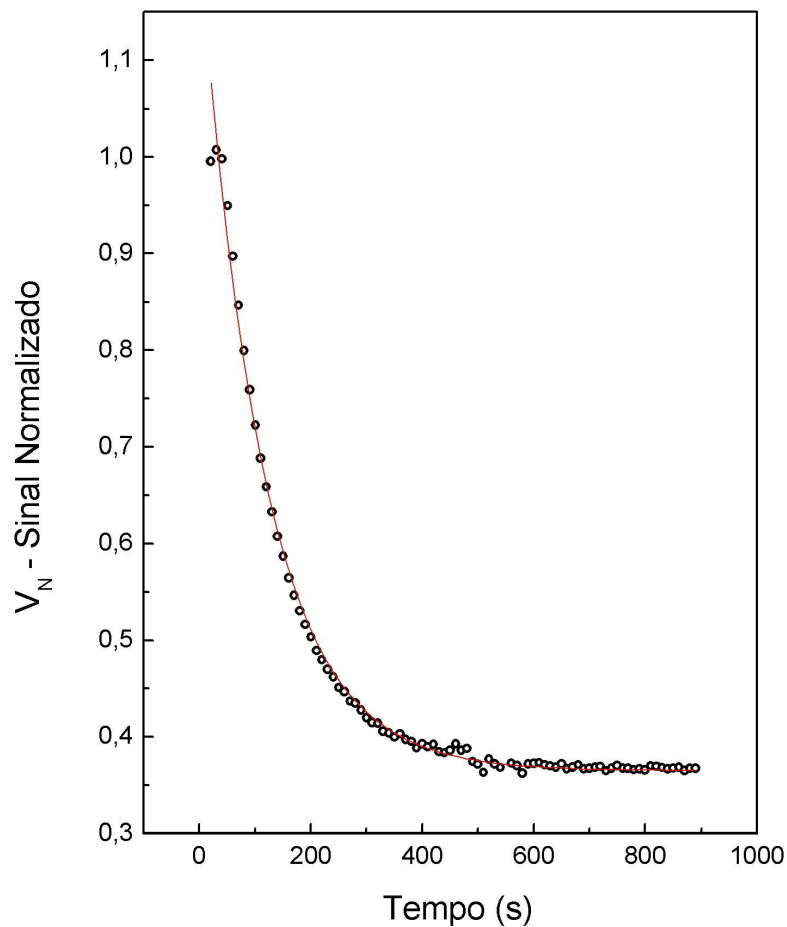


Figura 3.7: Amplitude normalizada do sinal em função do tempo para determinação direta da difusividade térmica da amostra, CO_2 - $\alpha = 0,11 \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.4 Determinação das propriedades térmicas das misturas binárias de gases

Utilizando a metodologia de determinação direta encontra-se a difusividade térmica efetiva das misturas binárias de gases no Interferômetro de Ondas Térmicas. As misturas são obtidas através de controladores eletrônicos de fluxo de massa (*Mass Flow Controllers* - modelo 5850S - *Brooks Instrument*). O fluxo final utilizado foi constante (4 litros por hora), e para compor a mistura, sabe-se que o fluxo de cada componente gasoso é proporcional à concentração desejada. Por exemplo, para compor uma mistura de 50% do gás 1 - 50% do gás 2, o fluxo para cada gás é de 2 litros por hora, totalizando 4 litros por hora.

O valor da difusividade térmica efetiva determinado no Interferômetro de Ondas Térmicas é referente à mistura. Assim, para compor a mistura binária, um dos componentes deve ter as

propriedades térmicas muito bem conhecidas, como por exemplo o CO_2 , N_2 e o próprio ar, a fim de extrair as propriedades do outro componente da mistura gasosa.

Para obter as propriedades dos componentes individualmente, utilizou-se um modelo logarítmico para a condutividade térmica de misturas, que é uma expressão empírica para a análise de dados experimentais e é amplamente utilizado para descrever sistemas bifásicos com distribuição aleatória[39]. Para encontrar a condutividade térmica (k) de uma mistura binária de gases temos:

$$k = k_1^{1-x} k_2^x \quad (3.11)$$

Onde x é a concentração do gás 2 em referência ao gás 1 e varia entre 0 e 1. Através da capacidade térmica específica (ρc), dada pela expressão a seguir:

$$\rho c = (\rho c)_1(1-x) + (\rho c)_2x \quad (3.12)$$

Combinando com a expressão 3.11 dada, para a condutividade térmica, podemos calcular a difusividade térmica de uma mistura binária de gases em função das difusividades térmicas dos componentes puros, α_1 e α_2 , pela expressão:

$$\alpha = \alpha_1 \frac{\lambda^x}{\left[1 + \left(\lambda \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1\right)x\right]} \quad (3.13)$$

onde $\lambda = k_2/k_1$, razão entre a condutividade térmica do gás 2 pela condutividade do gás 1.

Através do ajuste dessa equação à curva experimental da difusividade térmica para diferentes misturas das espécies químicas gasosas 1 e 2, é possível extrair o parâmetro λ . E com o valor conhecido da condutividade térmica k de um dos componentes da mistura, pode-se estimar o valor da condutividade térmica do outro componente. Com este procedimento é possível, então, caracterizar duas propriedades térmicas relevantes do gás de interesse: a difusividade térmica e a condutividade térmica.

A concentração das componentes das misturas são previamente determinadas pelo sistema *Uras 14* para servir como referência nas medidas dos gases. O sistema *Uras* é um analisador de gases que tem o seu funcionamento baseado na absorção de radiação na faixa do espectro infravermelho. Um conjunto de módulos *Uras* permitem a realização de medidas simultâneas de várias espécies químicas como CO_2 , N_2 , O_2 , NH_4 e NO .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados no interferômetro de ondas térmicas (IOT) para gases, misturas gasosas e vapores.

Inicialmente, foram realizadas várias medidas de ar sintético ($20 \pm 0,5$ % de O_2 - $80 \pm 0,5$ % de N_2) no interferômetro de ondas térmicas com a temperatura controlada ($23^\circ C$). O resultado encontrado para o valor da difusividade térmica (α) do ar sintético, na temperatura ambiente, foi de $0,2201 \pm 0,0007 \text{ cm}^2/s$. Este valor está, razoavelmente, em concordância com o presente na literatura[23], $0,2226 \text{ cm}^2/s$. Para esta série de medidas, verificou-se um pequeno erro experimental, cerca de 0,31%, o que demonstra a alta reprodutibilidade do valor, o que é importante, uma vez que, o ar sintético é utilizado como o gás de referência para a realização dos experimentos.

4.1 Resultados para gases e misturas binárias de gases

Os valores de difusividade térmica (α) para os gases puros foram obtidos de forma direta, ou seja, pelo IOT com o comprimento L da cavidade ressonante fixo. Os gases investigados foram: metano (CH_4), etileno (C_2H_4), dióxido de carbono (CO_2), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2).

A Figura 4.1 apresenta o gráfico da difusividade térmica com o tempo para o dióxido de carbono (CO_2), pureza mínima de 99,8%. Inicialmente ($t = 0$), a célula está preenchida com ar sintético (referência) e a difusividade medida é de aproximadamente $0,22 \text{ cm}^2/s$. Imediatamente após o início da medida, um fluxo de $4l/h$ (4 litros por hora) de CO_2 começa a passar pela célula, saturando a mesma com o gás CO_2 . O valor de α é, então, obtido dos pontos de saturação. A medida foi repetida cerca de 3 vezes encontrando um $\alpha = 0,1102 \text{ cm}^2/s$ para o CO_2 e um desvio médio padrão de $\pm 0,0011$, sendo este, assim, tratado como erro experimental. Os

dados experimentais apresentam um decaimento na forma exponencial, logo, foram ajustados por uma equação exponencial de primeira ordem.

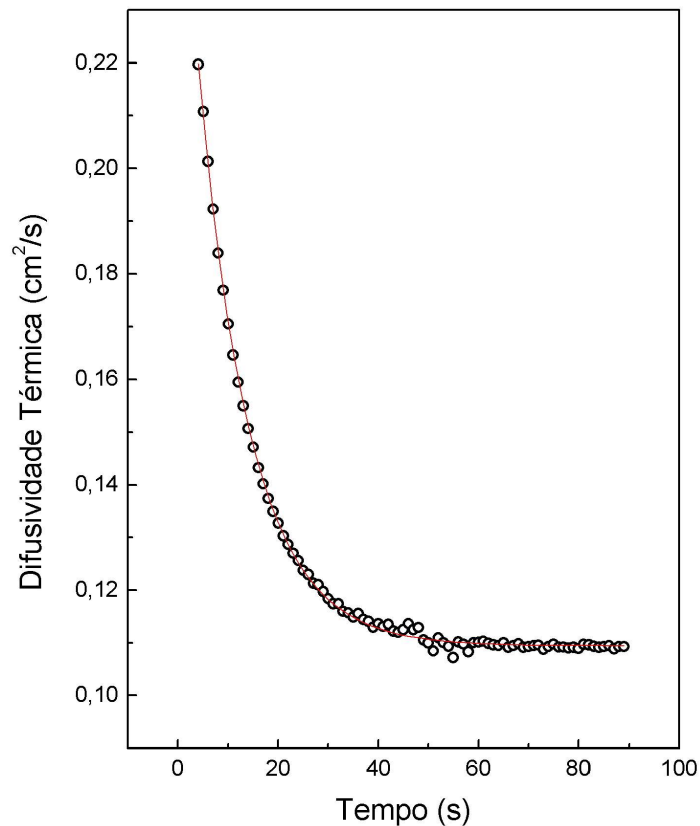


Figura 4.1: Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o dióxido de carbono (CO_2).

O gráfico da difusividade térmica com o tempo para o metano (CH_4), pureza mínima de 99,5%, é apresentado na Figura 4.2. O experimento também foi repetido cerca de 3 vezes, encontrando um $\alpha = 0,2837 \text{ cm}^2/\text{s}$ e um erro experimental de $\pm 0,0018$. Observou-se que no gráfico para o metano ocorre um crescimento do valor de α seguido por uma saturação, isso porque o valor da difusividade térmica do CH_4 é maior do que a difusividade do gás de referência (ar sintético). Note que, como o peso molecular do CH_4 é menor do que o peso molecular dos outros gases analisados, como o N_2 , O_2 , C_2H_4 e CO_2 , a sua difusividade térmica deve ser a mais alta encontrada. Pois quanto menor o peso molecular, maior a velocidade molecular média e conseqüentemente maior a sua condutividade térmica (ver equação 2.1) que é diretamente proporcional a difusividade térmica.

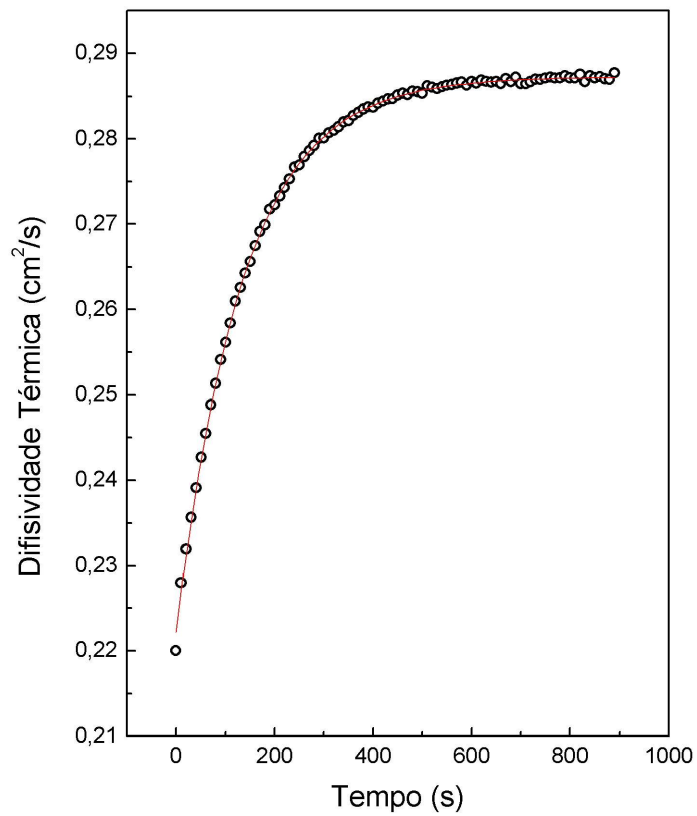


Figura 4.2: Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o metano (CH_4).

Na Figura 4.3 tem-se a curva da difusividade térmica com o tempo para o gás etileno (C_2H_4 - com pureza 99,5%), que também foi ajustado por uma exponencial simples. O valor de α encontrado para o gás C_2H_4 foi de $(0,1298 \pm 0,0012) \text{ cm}^2/\text{s}$.

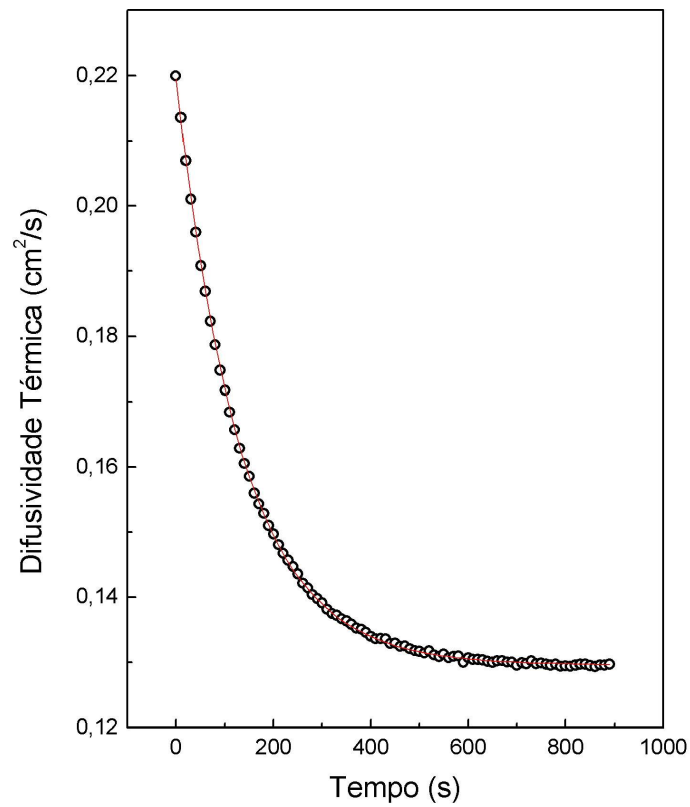


Figura 4.3: Gráfico da difusividade térmica com o tempo para C_2H_4 .

Com mesmo procedimento, determinou-se os valores de difusividade térmica para os gases oxigênio (O_2 - com pureza 99,99%) e nitrogênio (N_2 - 99,96%). Os valores extraídos dos pontos de saturação foram $(0,2242 \pm 0,0019) \text{ cm}^2/\text{s}$ para o O_2 e $(0,2165 \pm 0,0008) \text{ cm}^2/\text{s}$ para o N_2 . A Figura 4.4 apresenta o gráfico para determinação da difusividade térmica do O_2 .

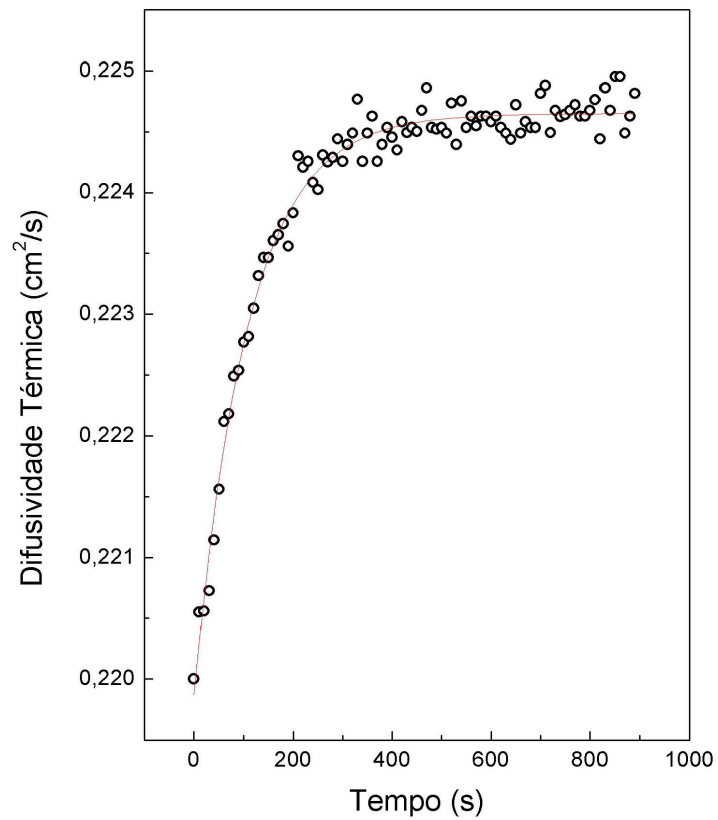


Figura 4.4: Gráfico da difusividade térmica com o tempo para o O_2 .

A Tabela 4.1 apresenta um sumário dos valores de α encontrados para os gases puros e compara com os valores teóricos[40] e com os encontrado na literatura[41]. Em média, os valores de α encontrados apresentaram um erro experimental de 0,5%.

Tabela 4.1: Valores de difusividade térmica (α) medidos no interferômetro de ondas térmicas, valores teóricos[40] e da literatura[41].

Gases	$\alpha(cm^2/s)$	σ_α	$\alpha_{teorico}(cm^2/s)$	$\alpha_{literat.}(cm^2/s)$
N_2	0,2165	$\pm 0,0008$	0,223	0,223
O_2	0,2243	$\pm 0,0019$	0,224	—
CH_4	0,2837	$\pm 0,0019$	0,242	0,239
CO_2	0,1102	$\pm 0,0011$	0,113	0,110
C_2H_4	0,1299	$\pm 0,0012$	0,118	0,129
Ar sintético	0,2201	$\pm 0,0007$	—	0,219

O mesmo método de determinação direta da difusividade térmica foi utilizado para investigar as amostras de misturas de gases. As misturas binárias de gases analisadas no interferômetro de ondas térmicas foram: C_2H_4 -ar sintético, CO_2 -ar sintético, CH_4 -ar sintético, O_2 - C_2H_4 e O_2 - N_2 , onde o ar sintético foi considerado um gás unicomponente.

A Figura 4.5 apresenta algumas curvas para obtenção direta dos valores de difusividade térmica para diferentes concentrações da mistura, por exemplo, misturas de 6, 15; 20, 18; 37, 10 e 57, 92% de etileno (C_2H_4) em ar sintético.

Para compor a mistura foram utilizados fluxômetros de massa. Como os fluxômetros foram calibrados para o gás N_2 , foi necessário recalcular o fluxo correspondente para outros gases, através de um fator de conversão. Estes fatores são encontrados no manual do instrumento[42]. Para o fluxômetro utilizado, no caso do gás C_2H_4 , o fator de conversão é de 0,619 e para o ar sintético o fator é 0,998. Por exemplo, para um fluxo lido de 0,4 l/h de C_2H_4 , temos um fluxo real de 0,248 l/h ($0,4 \text{ l/h} \times 0,619$) e para um fluxo lido de 3,6 l/h de ar sintético temos um fluxo real de 3,593 l/h ($0,4 \text{ l/h} \times 0,988$). A concentração de C_2H_4 em ar sintético, neste caso, é de 6,15 % (fluxo real de C_2H_4 / fluxo total), onde o fluxo total é de 3,841 l/h (fluxo real de C_2H_4 + fluxo real de ar sintético).

Valores de difusividade térmica foram obtidos para dez concentrações diferentes das misturas binárias estudadas, assim, têm-se curvas de difusividade versus concentração. A equação da difusividade térmica para uma mistura binária de gases (equação 3.13), obtida do modelo logarítmico de misturas, foi ajustada aos dados experimentais.

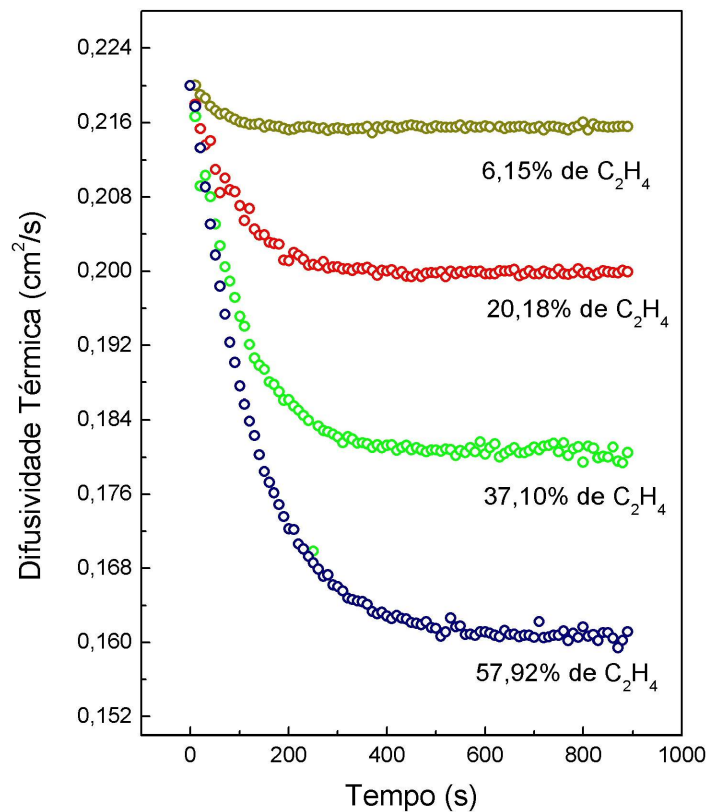


Figura 4.5: Algumas curvas experimentais para obtenção direta da difusividade térmica de misturas C_2H_4 -ar sintético em diferentes concentrações (6, 15; 20, 18; 37, 10 e 57, 92% de C_2H_4).

O ajuste da equação 3.13 aos dados experimentais permite obter outra propriedade relevante: a condutividade térmica, k . Através do parâmetro λ , igual a $\frac{k_2}{k_1}$, é possível estimar a condutividade térmica do gás de interesse, desde que seja conhecido o valor da condutividade do outro componente da mistura (gás de referência).

Na Figura 4.6 temos, então, o gráfico da difusividade térmica em função da concentração de etileno (C_2H_4) em ar sintético. Este resultado mostra nitidamente a transição de α de um gás puro ($0,22 \text{ cm}^2/\text{s}$ - ar) para o outro, C_2H_4 (aproximadamente $0,13 \text{ cm}^2/\text{s}$), quando também puro. A curva experimental mostra que esta transição não ocorre de forma linear, e confirma que a determinação da difusividade térmica da mistura binária é bem explicada pelo modelo logarítmico de misturas (equação 3.13).

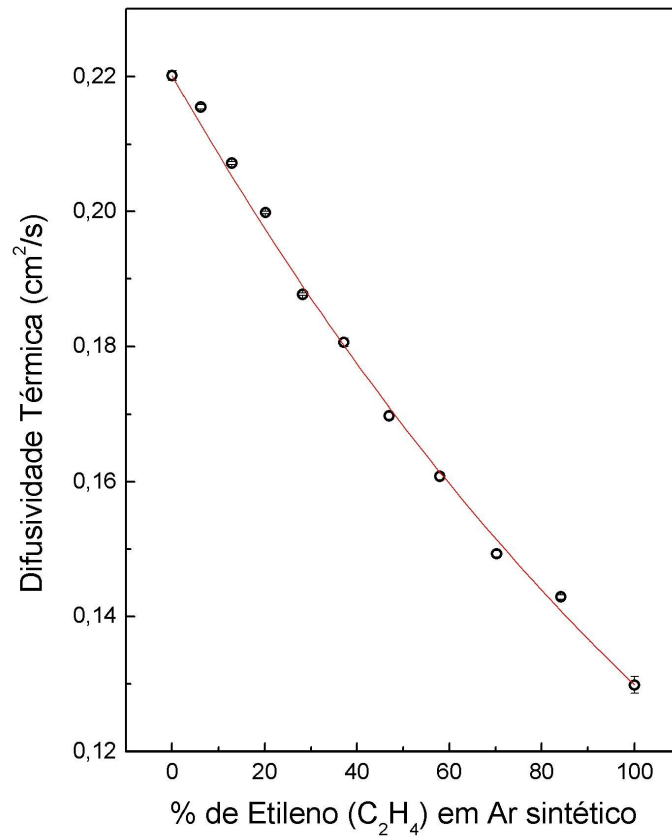


Figura 4.6: Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de C_2H_4 na mistura C_2H_4 -ar sintético.

Através do ajuste da equação 3.13 aos dados experimentais, apresentados no gráfico da Figura 4.6, foi determinado o parâmetro $\lambda = 0,717 \pm 0,062$. Considerando a condutividade térmica do ar sintético igual a $k_{ar} = 0,262 \text{ mW/cm.K}$ [40], chegamos ao seguinte valor de k para o C_2H_4 : $(0,187 \pm 0,016) \text{ mW/cm.K}$.

Outra aspecto importante está no limite mínimo de variação da concentração do gás (no caso C_2H_4) na mistura que pode ser detectado pelo IOT. Considerando um fator sinal/ruído igual a 3, ou seja, podendo-se obter uma variação mínima do sinal igual a 3 vezes o valor do ruído detectável, e considerando o ruído como sendo o erro experimental da medida (0,0004 para a mistura C_2H_4 -ar), uma variação de $0,0012 \text{ cm}^2/s$ na difusividade térmica é detectável, significando uma variação de aproximadamente 1 % na concentração de C_2H_4 em ar sintético.

Para determinar a condutividade térmica, k , do dióxido de carbono (CO_2), foram medidos os valores de difusividade térmica para diferentes concentrações de CO_2 em ar sintético, Figura 4.7. O fator de conversão utilizado para ajustar o fluxo real de CO_2 no controlador eletrônico de fluxo de massa foi de 0,773[42].

Para a mistura de CO_2 e ar sintético foi encontrado um $\lambda = 0,630 \pm 0,054$ e, utilizando o valor de k_{ar} igual a $0,262 \text{ mW/cmK}$, estimou-se a condutividade térmica do CO_2 , $k = (0,165 \pm 0,014) \text{ mW/cmK}$. Utilizando o mesmo raciocínio para o limite mínimo de variação na concentração detectável pelo IOT, encontra-se um limite de 2,1% de CO_2 na mistura $CO_2 - ar$.

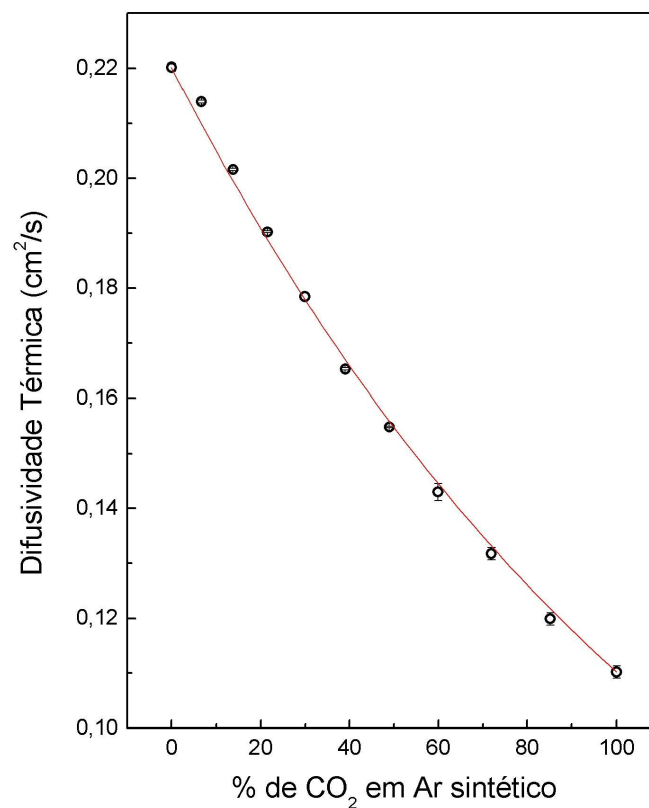


Figura 4.7: Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de CO_2 na mistura CO_2 -ar sintético.

Os mesmos procedimentos de determinação direta da difusividade térmica foram aplicados para o caso da misturas de CH_4 e ar sintético, Figura 4.8. O fator de conversão do fluxômetro para o gás metano é de 0,763. A razão das condutividades ($\lambda = \frac{k}{k_{ar}}$) encontrada foi: $1,433 \pm 0,207$, observa-se que a razão é maior que 1, pois no caso da mistura CH_4 -ar, a condutividade térmica do gás de interesse (CH_4) é maior que a do gás de referência (ar). Assim, pôde ser estimado o k_{CH_4} , $(0,375 \pm 0,054) mW/cmK$. O limite de detecção encontrado para o caso da mistura de CH_4 -ar sintético foi de 2,7%.

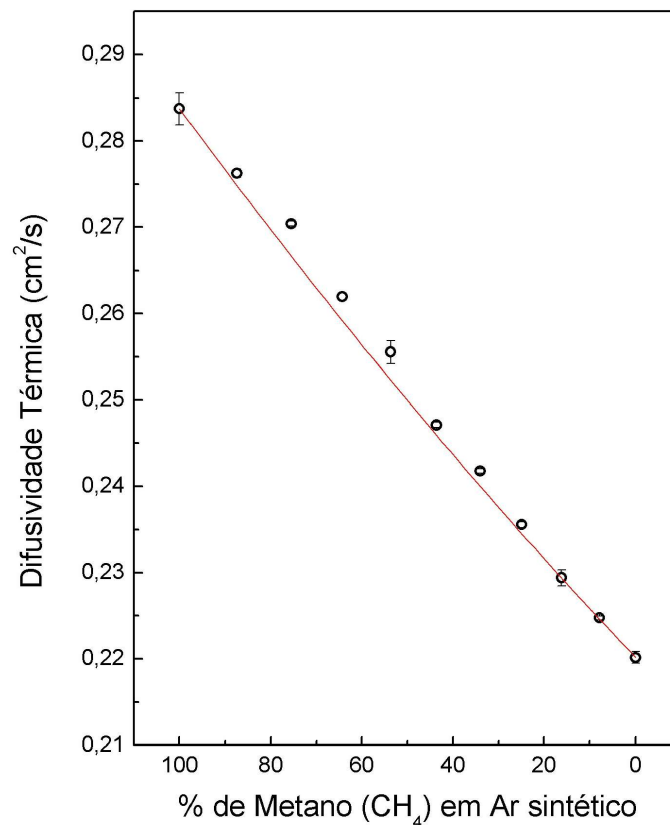


Figura 4.8: Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de CH_4 na mistura CH_4 -ar sintético.

Nos resultados para as misturas apresentados até aqui, o gás de referência utilizado foi o ar sintético, que tem sua condutividade térmica conhecida (cerca de $0,262 mW/cmK$). Desta forma, foram determinados as condutividades dos gases de interesse ambiental: C_2H_4 , CO_2 e CH_4 . Porém para determinar a k do oxigênio (O_2) o gás de referência utilizado foi o etileno (C_2H_4), a fim de obter um maior “contraste” entre os valores referentes aos gases quando puros e, assim, reduzir a imprecisão da medida, pois os valores encontrados para a difusividade térmica do O_2 ($0,224 cm^2/s$) e ar sintético ($0,220 cm^2/s$) são muito próximos.

Logo, a Figura 4.9 apresenta o gráfico da difusividade térmica pela concentração de C_2H_4

em O_2 . O valor encontrado para a razão das condutividades térmicas foi $\lambda = 0.740 \pm 0.105$ e a k calculada para o O_2 foi $(0,276 \pm 0,039) \text{ mW/cmK}$, para este cálculo foi utilizado o valor teórico para a condutividade do C_2H_4 : $0,205 \text{ mW/cmK}$ [40].

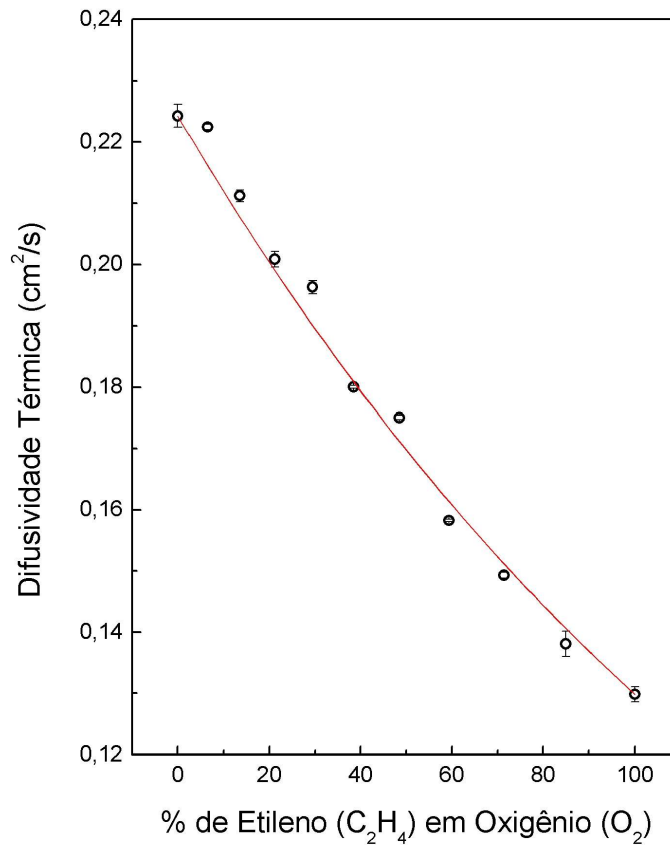


Figura 4.9: Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de C_2H_4 na mistura $C_2H_4-O_2$.

A mistura dos gases O_2-N_2 foi investigada no interferômetro de ondas térmicas com o objetivo de observar o comportamento da curva de difusividade pela concentração, no caso de gases com valores de difusividade térmica bem próximos. Os valores encontrados para a difusividade térmica dos gases O_2 e N_2 puros foram $0,224 \text{ cm}^2/s$ e $0,216 \text{ cm}^2/s$, respectivamente. O gráfico é, então, apresentado na Figura 4.10.

Para a mistura O_2-N_2 , a razão das condutividades térmicas encontrada foi 1.038 ± 0.090 . Considerando a condutividade térmica teórica do O_2 igual a $0,263 \text{ mW/cmK}$ [40], foi possível estimar a k do N_2 : $k = (0,273 \pm 0,024) \text{ mW/cmK}$.

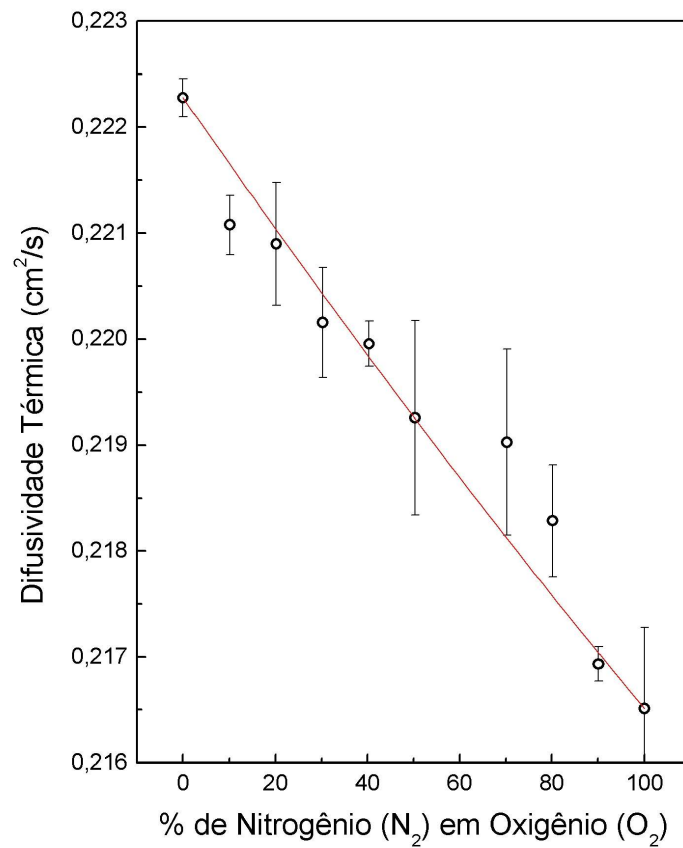


Figura 4.10: Gráfico da difusividade térmica em função da concentração de N_2 na mistura O_2 - N_2 .

A Tabela 4.2 apresenta os valores de condutividade térmica encontrados para os gases em estudo. Em média, o erro dos valores de k observado foi cerca de 10%. Os resultados apresentados estão de acordo com os valores encontrados na literatura[41, 43]. Os valores teóricos da condutividade térmica que são apresentados na tabela foram retirados da referência [40].

Tabela 4.2: Valores de condutividade térmica (k) estimados através das medidas realizadas no interferômetro de ondas térmicas.

Gases	$k(mW/cmK)$	σ_k	$k_{teorico}(mW/cmK)$	$k_{literat.}(mW/cmK)$
N_2	0,273	$\pm 0,024$	0,260	0,270
O_2	0,276	$\pm 0,039$	0,263	—
CH_4	0,375	$\pm 0,054$	0,341	0,443
CO_2	0,165	$\pm 0,014$	0,168	0,167
C_2H_4	0,189	$\pm 0,016$	0,205	0,251
Ar sintético	0,267	$\pm 0,023$	0,262	0,262

Como, através da técnica de interferometria de ondas térmicas, foram extraídos a difusividade térmica e a condutividade térmica, é possível calcular outros dois parâmetros térmicos importantes: a capacidade térmica volumétrica (ρc), através da relação $\rho c = \frac{k}{\alpha}$ e a efusividade térmica, $e = \sqrt{\frac{k^2}{\alpha}}$. Para os cálculos foi considerado um erro médio de 5%. A Tabela 4.3 apresenta os valores calculados, que estão em concordância com os valores teóricos apresentados e com os encontrados na literatura[41].

Tabela 4.3: Valores de capacidade térmica volumétrica (ρc) e efusividade térmica (e) calculados através dos valores experimentais.

Gases	$e(mWs^{1/2}/cm^2K)$	σ_e	$\rho c(mJ/cm^3K)$	$\sigma_{\rho c}$	$\rho c_{teorico}(mJ/cm^3K)$
N_2	0,586	$\pm 0,029$	1,261	$\pm 0,063$	1,210
O_2	0,583	$\pm 0,029$	1,231	$\pm 0,061$	1,174
CH_4	0,704	$\pm 0,035$	1,322	$\pm 0,066$	1,427
CO_2	0,497	$\pm 0,025$	1,497	$\pm 0,075$	1,527
C_2H_4	0,524	$\pm 0,026$	1,456	$\pm 0,073$	1,589
Ar sint.	0,569	$\pm 0,028$	1,213	$\pm 0,061$	1,220

4.2 Resultados para vapores de hidrocarbonetos em ar

Para amostras na forma de vapor em ar, os resultados, dos valores de difusividade térmica, foram obtidos através da determinação direta no interferômetro de ondas térmicas, temperatura ambiente (23°C). Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas para determinação da difusividade térmica de vapores de pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}), octano (C_8H_{18}), nonano (C_9H_{20}) e decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) em ar. Os valores de α encontrados estão apresentados na Tabela 4.4.

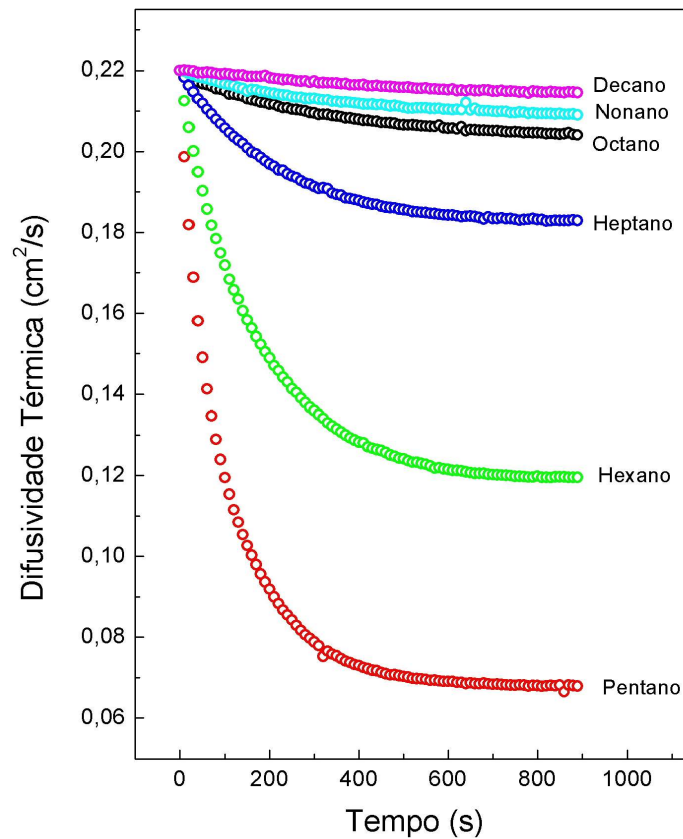


Figura 4.11: Gráfico das curvas para determinação da difusividade térmica para vapores de pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), heptano (C_7H_{16}), octano (C_8H_{18}), nonano (C_9H_{20}) e decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) em ar.

Tabela 4.4: Valores de difusividade térmica (α) encontrados através das medidas realizadas no interferômetro de ondas térmicas.

Vapores em ar	$\alpha(cm^2/s)$	σ_α
C_5H_{12}	0,068	$\pm 0,002$
C_6H_{14}	0,121	$\pm 0,001$
C_7H_{16}	0,182	$\pm 0,001$
C_8H_{18}	0,205	$\pm 0,001$
C_9H_{20}	0,210	$\pm 0,001$
$C_{10}H_{22}$	0,215	$\pm 0,001$

A difusividade térmica aumenta com o aumento do número de carbonos nas amostras de hidrocarbonetos, como mostra a Figura 4.12a. Isso ocorre, principalmente, devido aos diferentes valores de pressão de vapor das amostras líquidas de hidrocarbonetos. Quanto maior o peso molecular das amostras (maior número de carbonos), menor é a sua pressão de vapor (temperatura ambiente), e conseqüentemente, menor é a fração molar de hidrocarboneto na mistura ar-vapor.

A difusividade térmica satura num valor bem próximo à difusividade do ar, o que confirma que a fração molar do hidrocarboneto na mistura diminui com o aumento do número de carbonos. A pressão de vapor também apresenta uma saturação, num valor próximo a zero, Figura 4.12b. Os valores de pressão de vapor utilizados, para a temperatura ambiente, foram encontrados na literatura[40].

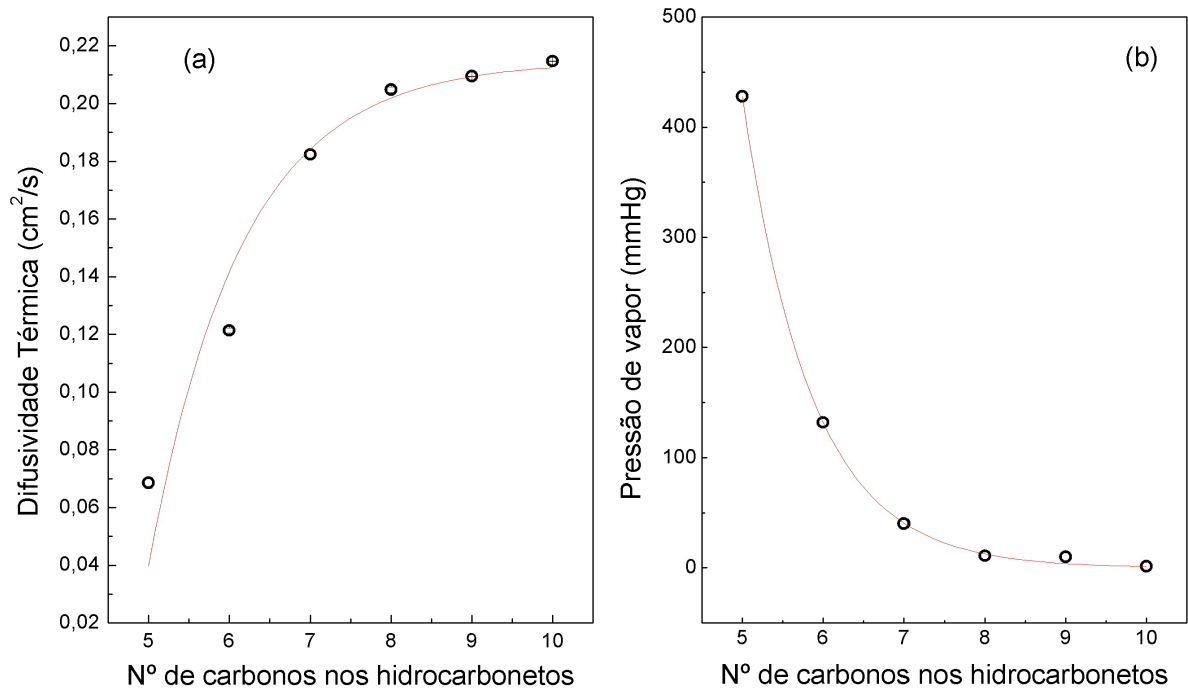


Figura 4.12: Comportamento da difusividade térmica e pressão de vapor para diferentes hidrocarbonetos. (a) Gráfico da difusividade térmica em função do número de átomos de carbonos nos hidrocarbonetos em ar. (b) Gráfico dos valores de pressão de vapor[40] em função do número de átomos de carbono nos hidrocarbonetos (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} e $C_{10}H_{22}$).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam que a técnica de interferometria de ondas térmicas pode ser considerada uma boa ferramenta para a caracterização das propriedades térmicas de gases e misturas, além de servir como um detector de concentração de gases em sistemas binários.

Observou-se que através do IOT, para análise de gases, podem ser bem determinados dois parâmetros térmicos importantes: a difusividade e condutividade térmica, e assim, pode-se também calcular dois outros parâmetros relevantes: a capacidade térmica volumétrica e a efusividade térmica.

Concluiu-se que a técnica permite analisar todo o tipo de gases e misturas binárias, independentemente de serem gases polares ou apolares. E ainda utiliza uma instrumentação simples, e de baixo custo se comparada com os métodos tradicionais de análise de gases.

É importante ressaltar que, usualmente, as propriedades dos gases e misturas são estimadas teoricamente e que para o cálculo das propriedades térmicas não há métodos, utiliza-se, então, fórmulas empíricas. A técnica de interferometria de ondas térmicas, por sua vez, permite determinar as propriedades de gases experimentalmente.

Verificou-se que utilizando controladores eletrônicos de fluxo de massa, foi possível compor várias misturas com diferentes concentrações, obtendo vários pontos experimentais. Assim, pode-se obter uma variação quase contínua da curva de difusividade térmica versus a concentração.

A utilização do novo método para determinação direta da difusividade térmica, ou seja, sem a necessidade de variar o comprimento L da cavidade ressonante como antes era realizado[41], demonstrou ser simples e eficaz. Com o auxílio de um gás de referência, é possível analisar gases e mistura de gases quase que instantaneamente, bastando apenas aguardar o tempo

necessário para o ar ser completamente substituído pelo gás, ou mistura binária, em estudo.

A partir da análise realizada neste trabalho, percebeu-se a grande aplicabilidade da técnica, e uma perspectiva futura é a realização da análise por interferometria de ondas térmicas para amostras de gás natural veicular (GNV) e para as suas variações na composição. Um resultado que apresenta essa perspectiva é mostrado na Figura 5.1, onde tem-se a variação temporal da difusividade térmica, quando o ar, inicialmente dentro da cavidade do IOT, é substituído pelo GNV.

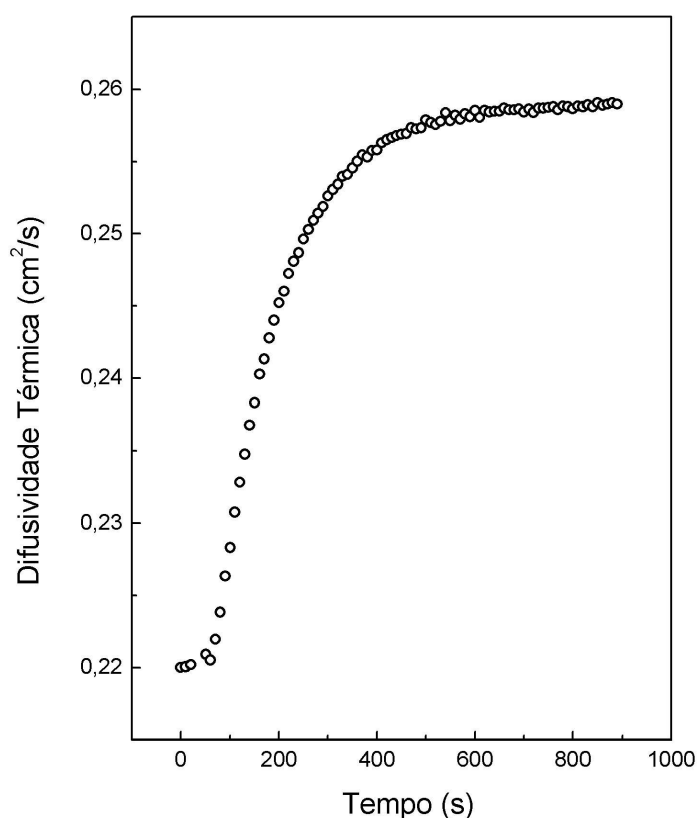


Figura 5.1: Gráfico da difusividade térmica em função do tempo para determinação do α para o gás natural.

Com este resultado determinou-se, através dos pontos de saturação, a difusividade térmica do gás natural, uma propriedade ainda não explorada para este tipo de combustível. O valor encontrado para o α foi de $0,2593\text{cm}^2/\text{s}$ com um erro experimental de $\pm 0,0004$. O valor para a difusividade térmica do gás natural é próximo do valor encontrado neste trabalho para o gás metano ($0,2837\text{cm}^2/\text{s}$), que é o principal componente do GNV (cerca de 90%).

Bibliografia

- [1] H. Vargas and L. C. M. Miranda. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:794–799, 2003.
- [2] M. G. Silva, E. O. Santos, M. S. Sthel, S. L. Cardoso, A. Cavalli, A. R. Monteiro, J. G. Oliveira, M. G. Pereira, and H. Vargas. Effect of heat treatment on ethylene and co2 emissions rates during papaya (*carica papaya* L.) fruit ripening. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:703–705, 2003.
- [3] J. A. P. Lima, M. S. O. Massunaga, S. L. Cardoso, H. Vargas, M. B. D. Monte, A. C. P. Duarte, M. R. Amaral, and F. Souza-Barros. Contributions for soil treatment: The controlled release of biological phosphate monitored by the optothermal window technique. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:773–775, 2003.
- [4] M. S. Schramm, D. U. Sthel, M. G. Silva, L. O. Carneiro, A. P. Souza, and H. Vargas. Diesel engines gas emissions monitored by photoacoustic spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**:513–515, 2003.
- [5] M. W. Sigrist. Air monitoring by spectroscopic techniques. *Chemical Analysis Series*, 127, 1994.
- [6] J. A. P. Lima, E. Marin, S. L. Cardoso, O. Delgado-Vasallo, M. G. da Silva, M. S. Sthel, C. E. N. Gatts, A. Mariano, C.E. Rezende, A. R. C. Ovalle, M. S. Suzuki, and H. Vargas. Application of novel photoacoustic measurement designs to chromium (vi) determination in water. *Analytical Sciences*, **17**:S530–S533, 2001.
- [7] C. A. Bennett and R. R. Patty. Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect. *Appl. Opt*, 21(1):49, 1982.
- [8] J. Shen, A. Mandelis, and T. Ashe. Pyroelectric thermal-wave resonant cavity: A precision thermal diffusivity sensor for gases and vapors. *Int. J. Thermophys*, **19**:579–593, 1998.

- [9] J. A. P. Lima, E. Marin, M. G. Silva, M. S. Sthel, S. L. Cardoso, D. F. Takeuti, C. Gatts, H. Vargas, C. E. Rezende, and L. C. M. Miranda. On the use of the thermal wave resonator cavity sensor for monitoring hydrocarbon vapors. *Rev. Sci. Instrum.*, **71**:2928, 2000.
- [10] J. A. P. Lima, M. G. Silva, M. S. O. Massunaga, E. Marín, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Monitoring of hydrocarbon vapor diffusion in air using a thermal wave interferometer. *Journal of Applied Physics*, **91**(9):5581, 2002.
- [11] J. A. P. Lima, S. L. Cardoso, M. G. Silva, M. S. Sthel, C. Gatts, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Thermal diffusivity as an automotive fuel characterization parameter: Correlation with motor octane number. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (**40**):6207, 2001.
- [12] J. A. P. Lima, M. S. O. Massunaga, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Photothermal detection of adulterants in automotive fuels. *Anal. Chem*, **76**:114, 2004.
- [13] Wilson F. Jardim. *Cadernos temáticos de química nova na escola - Introdução à química ambiental*. Sociedade Brasileira de Química, 2001.
- [14] Antônio A. Mozeto. *Cadernos temáticos de química nova na escola - Química atmosférica*. Sociedade Brasileira de Química, 2001.
- [15] B. Bolin, B. R. Döös, J. Jäger, and R. A. Warrick. *The greenhouse effect, Climatic change and ecosystems*. Wiley, Chichester, 1986.
- [16] J. H. Schneider. The changing climate. *Sci. Am.*, **9**(261):38–47, 1989.
- [17] C. Baird. *Environmental Chemistry*. Nova Yorque: W. H. Freeman and Company, 1998.
- [18] J. H. Seinfeld. Urban air pollution: State of the science. *Science*, **243**:745–752, 1989.
- [19] A. Thony and M. W. Sigrist. New developments in CO_2 -laser photoacoustic monitoring of trace gases. *Infrared Phys. Technol.*, **36**:585–615, 1995.
- [20] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth. *Fourier transform infrared spectroscopy*. Wiley, New York, 1986.
- [21] D. U. Schramm, M. S. Sthel, M. Silva, H. Vargas, and L. Carneiro. Application of the laser photoacoustic spectroscopy on the analysis of the gas sample emitted by diesel engines. *Infrared Phys. Technol.*, **44**:263–269, 2003.

- [22] F. P. Incropera and D. P. DeWitt. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. LTC - Livros técnicos e científicos Editora S.A., 1998.
- [23] D. P. Almond and P. M. Patel. *Photothermal Science and Techniques*. Ed. London: Chapman & Hall, 1996.
- [24] A. G. Bell. Bell's photophone. *Nature*, **23**:15–19, 1880.
- [25] A. Rosencwaig and A. Gersho. Theory of the photoacoustic effect in solids. *J. Appl. Phys.*, **47**:64–69, 1976.
- [26] H. Vargas and L. C. M Miranda. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Report*, **161**:43–101, 1988.
- [27] J.A. Balderas López, J.M. Yáñez, S.A. Tomás, J.J. Alvarado Gil, H. Vargas, J. Frias, V. Olalde, L. Scheinvar, C. Falcony, I. Delgadillo, Silva M.D., and L.C.M. Miranda. Photoacoustic thermal characterization of wood. *J. of Forest Products*, **46**:84–89, 1996.
- [28] A. Calderón, J. J. Alvarado-Gil, Y. G. Gurevich, A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Photothermal characterization of electrochemical etching processed n-type porous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:5022–5025, 1997.
- [29] J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, F. Sánchez-Sinencio, J. González-Hernández, and L. C. M. Miranda. Effect of lime content on the processing conditions of cooked maize tortillas: changes of thermal, structural, and rheological properties. *Opt. Eng.*, **36**:348, 1997.
- [30] L.H. Poley, A. P. L. Siqueira, M. G. Silva, R. Sanchez, and H. Vargas. Photoacoustic characterization of commercial low-density polyethylene packages. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004.
- [31] D. R. dos Santos, R. Toledo, M. S. O. Massunaga, J. G. Carrió, E. C. da Silva, A. Garciaquiroz, and H. Vargas. Photoacoustic spectroscopy applied to the study of clay soils. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(355-357), 2002.
- [32] D. Fournier, J. P. Roger, C. Boue, H. Stamm, F. Lakestani, and A. Bellouati. Correlation between hardness and thermal diffusivity. *Anal. Sci.*, **17**:S158, 2001.
- [33] J. R. D. Pereira, E. C. da Silva, A. M. Mansanares, and L. C. M. Miranda. Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements. *Anal. Sci.*, **17**:S172, 2001.

- [34] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda. Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. *Phys. Rev. B*, **60**:15173, 1999.
- [35] J. H. Rohling, A. M. F. Caldeira, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda. Thermal lens scanning of the glass transition in polymers. *J. Appl. Phys.*, **89**:2220, 2001.
- [36] J. A. P. Lima, E. Marin, M. G. Silva, M. S. Sthel, S. L. Cardoso, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Application of the thermal wave resonator to the measurement of the thermal diffusivity of gas mixtures. *Rev. Sci. Instrum.*, **72**:1580, 2001.
- [37] S. Mascarenhas, H. Vargas, and C. L. Cesar. A photoacoustic radiation dosimeter. *Med. Phys.*, **11**:73, 1984.
- [38] J. A. P. Lima. *Contribuição ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de líquidos e misturas gasosas usando a interferometria de ondas térmicas*. PhD thesis, UENF, 2001.
- [39] J. A. P. Lima, E. Marín, O. Correa, M. G. da Silva, S. L. Cardoso, C. Gatts, C. E. Rezende, H. Vargas, and L. N. M. Miranda. Measurement of the thermal properties of liquids using a thermal wave interferometers. *Meas. Sci. Technol.*, **11**:1522–1526, 2000.
- [40] David R. Lide. *HandBook of chemistry and physics*. CRC Press, INC, 1993-1994.
- [41] J. A. P. Lima, E. Marín, M. G. da Silva, S. L. Cardoso, M. S. Sthel, D. U. Schramm, H. Vargas, and L. C. M. Miranda. Characterization of thermal properties of gases using a thermal wave interferometer. *Measurement Science and Technology*, **12**:1949–1955, 2001.
- [42] *Installation and operation manual - Brooks smart series - Mass flow controllers*. Brooks Instrument, 2001.
- [43] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, Y. C. Ho, and M. C. Nocalasu. *Thermal Diffusivity*. IFI/Plenum, New York, 1973.

Apendice A

Neste apêndice é apresentada a dedução da equação para a difusividade térmica de uma mistura binária de gases a partir do modelo logarítimo para a condutividade térmica de misturas. Esta demonstração tem o objetivo de esclarecer a obtenção do modelo para misturas binárias de gases utilizado neste trabalho.

A equação para a condutividade térmica efetiva k em função das condutividades dos componentes 1 e 2 da mistura é dada pelo modelo logarítimo de misturas:

$$k = k_1^{1-x} k_2^x$$

Onde x é a concentração do componente 2 no meio 1. Para uma mistura binária a expressão para a capacidade térmica volumétrica ρc é dada por:

$$\rho c = (1-x)(\rho c_1) + x(\rho c_2)$$

Como a difusividade térmica se relaciona com a condutividade térmica e a capacidade térmica específica através da equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}$$

Temos a expressão para a difusividade térmica efetiva da mistura:

$$\alpha = \frac{k_1 k_1^{-x} k_2^x}{\rho c_1 - \rho c_1 x + \rho c_2 x}$$

Onde $\frac{k_1}{\rho c_1} = \alpha_1$, assim a equação anterior fica:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^x}{1 - x + \frac{\rho c_2}{\rho c_1} x}$$

À razão $\frac{k_2}{k_1}$ chamamos de λ e

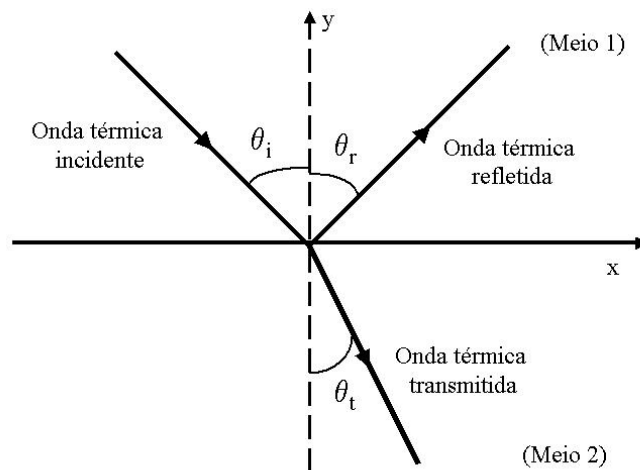
$$\frac{\rho c_2}{\rho c_1} = \frac{k_2}{\alpha_2} \frac{\alpha_1}{k_1} = \lambda \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

Assim chegamos a expressão para a difusividade térmica de uma mistura binária:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \lambda^x}{1 - x + \lambda \frac{\alpha_1}{\alpha_2} x} = \frac{\alpha_1 \lambda^x}{1 + (\lambda \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1)x}$$

Apendice B

Os coeficientes de reflexão e transmissão para as ondas térmicas, citados no presente trabalho, são aqui deduzidos. Como as ondas térmicas são refletidas e refratadas (ou transmitidas), a equação para uma onda térmica pode ser utilizada para encontrar os coeficientes.



As ondas planas incidente no plano $y=0$, refletida e transmitida fazem ângulos θ_i , θ_r e θ_t com o eixo y , respectivamente. Assim, as expressões para as ondas térmicas incidente, refletida e transmitida são:

$$T_i = A \exp(-\sigma_1 y \cos \theta_i + \sigma_1 x \sin \theta_i + j\omega t)$$

$$T_r = A R \exp(\sigma_1 y \cos \theta_r + \sigma_1 x \sin \theta_r + j\omega t)$$

$$T_t = A T \exp(-\sigma_2 y \cos \theta_t + \sigma_2 x \sin \theta_t + j\omega t)$$

Onde A é a amplitude inicial da onda térmica incidente, R e T são os coeficientes de reflexão e transmissão na interface e σ é o número complexo de onda. Para a continuidade da temperatura na interface ($y = 0$), temos que:

$$T_i + T_r = T_t \quad (*)$$

$$A \exp(\sigma_1 x \sin \theta_i) + A R \exp(\sigma_1 x \sin \theta_r) = A T \exp(\sigma_2 x \sin \theta_t)$$

Como esta condição deve ser verdadeira para qualquer posição através da interface, em x , os expoentes devem ser iguais:

$$\sigma_1 x \sin(\theta_i) = \sigma_1 x \sin(\theta_r) = \sigma_2 x \sin(\theta_t)$$

Assim, conclui-se que $T = (1+R)$ em $x = 0$. Derivando cada equação para as ondas térmicas incidente, refletida e transmitida em relação a y e substituindo na equação para a continuidade da temperatura na interface ($y = 0$)(*), temos a seguinte expressão:

$$-k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) + R k_1 \sigma_1 \cos(\theta_r) = -T k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t) \quad (**)$$

Segundo a lei de reflexão, temos:

$$\theta_i = \theta_r$$

E considerando $T = (1+R)$ em $x = 0$, através da equação (**), chegamos a expressão para os coeficientes de reflexão e transmissão:

$$R = \frac{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) - k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)}{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) + k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)}$$

$$T = \frac{2k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i)}{k_1 \sigma_1 \cos(\theta_i) + k_2 \sigma_2 \cos(\theta_t)}$$

E fazendo $b = \frac{k_2\sigma_2}{k_1\sigma_1}$, reescrevemos as expressões para os coeficientes da seguinte forma:

$$R = \frac{\cos(\theta_i) - b\cos(\theta_t)}{\cos(\theta_i) + b\cos(\theta_t)}$$

$$T = \frac{2\cos(\theta_i)}{\cos(\theta_i) + b\cos(\theta_t)}$$

Onde $b = \frac{k_2\sigma_2}{k_1\sigma_1} = \frac{\sqrt{k_2\rho c_2}}{\sqrt{k_1\rho c_1}}$, razão das efusividades térmicas dos meios 1 e 2. Para incidência normal $\theta_i = \theta_t = 0$, os coeficientes de reflexão e transmissão em $y = 0$ se reduzem a:

$$R = \frac{1 - b}{1 + b} \quad T = \frac{2}{1 + b}$$