

**ANÁLISE FOTOPIROELÉTRICA PARA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE  
MATERIAIS LÍQUIDOS E PASTOSOS**

**ERICK BERNABÉ ZANELATO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**FEVEREIRO DE 2010**

ANÁLISE FOTOPIROELÉTRICA PARA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE  
MATERIAIS LÍQUIDOS E PASTOSOS

**ERICK BERNABÉ ZANELATO**

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. Edson Corrêa da Silva**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO DE 2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF** 18/2010

Zanelato, Erick Bernabé

Análise fotopiroelétrica para difusividade térmica de materiais líquidos e pastosos / Erick Bernabé Zanelato. – Campos dos Goytacazes, 2010.

xi, 60 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Área de concentração: Física e química de materiais.

Bibliografia: f. 55-60.

1. Caracterização térmica 2. Técnicas fototérmicas 3. Técnica fotopiroelétrica 4. Biodiesel 5. Gorduras *low trans* I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título.

CDD 620.11296

# ANÁLISE FOTOPIROELÉTRICA PARA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS LÍQUIDOS E PASTOSOS

**ERICK BERNABÉ ZANELATO**

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 08 de fevereiro de 2010.

## **Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Helion Vargas - UENF

---

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF

---

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – UNICAMP - SP

---

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

## AGRADECIMENTOS

---

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

Aos meus pais, Lino e Cida, e ao meu irmão, Bim, por toda força, incentivo e paciência.

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

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

À família Gomes, amiga e “camarada”, que esteve presente em grande parte deste trabalho e sempre me apoiaram.

Ao prof. Edson Corrêa da Silva, pela valiosa orientação, explicações e idéias que ajudaram a construir este trabalho.

Aos professores do LCFIS, nas conversas de apoio e vontade para “ver dar certo”, além dos preciosos ensinamentos.

Aos amigos do laboratório, Francisco, Emerson, Aline, Thalís, André, pela ajuda prestada na realização das medidas, idéias na construção da célula e força nas horas que mais precisava. Aos outros companheiros do LCFIS, que sempre torceram um pelos outros para o sucesso. Obrigado!

Aos técnicos do laboratório, Luiz Antônio, Sérgio e Israel, pelas ferramentas, mão de obra, dicas experimentais e, principalmente, práticas. Obrigado por aguentar nosso transtorno e por toda paciência.

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

Ao CNPq e FAPERJ por auxílios que permitiram ter infra-estrutura para desenvolvimento do projeto de mestrado e CAPES pela bolsa.

À professora Lireny Gonçalves pelo fornecimento das amostras de gorduras, assim como todas as informações de caracterização das mesmas.

Ao Prof. Helion Vargas pela qualidade e estrutura que imprime ao LCFIS que dirige.

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

## ÍNDICE

---

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS .....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	viii
INTRODUÇÃO .....	ix
1. METODOLOGIA .....	1
1.1. Efeito Fotopiroelétrico .....	2
1.2. Geração do sinal PPE - Modelo matemático.....	7
1.2.1. Modelo de Mandelis e Zver.....	16
1.3. Montagem da célula PPE .....	26
2. MATERIAIS .....	29
2.1. Amostras padrão.....	29
2.2. Biodiesel.....	31
2.2.1. Histórico.....	31
2.2.2. O que é o biodiesel .....	32
2.2.3. Vantagens e características.....	33
2.3. Gorduras <i>trans</i> e suas aplicações.....	38
3. RESULTADOS .....	41
3.1. Medidas com variação de frequência e espessura fixa.....	41
3.2. Medidas com variação de espessura e frequência fixa.....	48
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	53
REFERÊNCIAS.....	55

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1.1: Efeitos gerados pela incidência de radiação sobre um meio.....	1
Figura 1.2: Efeitos da geração de calor no meio .....	2
Figura 1.3: a) Esquema SPPE; b) Esquema IPPE .....	5
Figura 1.4: Configuração da célula DSPPE.....	6
Figura 1.5: Esquema da montagem PPE para medidas térmicas (XXXII ENFMC) .....	7
Figura 1.6: Esquema das quantidades de energias que entram e saem de um material com volume $dV$ .....	9
Figura 1.7: Meios considerados para a célula SPPE e condições de contorno.....	17
Figura 1.8: Resposta do sensor em relação à frequência de modulação [23].....	27
Figura 1.9: Resposta do sensor em função da frequência com água como fluido de acoplamento.....	28
Figura 2.1: Estrutura interna de uma emulsão na margarina .....	30
Figura 2.2: Processo de produção da margarina .....	31
Figura 2.3: Esquema do processo de produção do biodiesel.....	35
Figura 2.4: Esquema do processo de interesterificação química [43] .....	40
Figura 3.1: Sinal PPE obtido por variação de frequência para etileno glicol e margarina .....	42
Figura 3.2: Representação do efeito para as amostras: a) interesterificada SO:HSBO 90%; b) interesterificada SO:HSBO 50%; c) não interesterificada SO:HSBO 90%; d) não interesterificada SO:HSBO 50%.....	43
Figura 3.3: Valores de difusividade pela amplitude e fase do sinal para o etileno glicol .....	45
Figura 3.4: Valores de difusividade pela amplitude e fase com variação de frequência para margarina 80%.....	46
Figura 3.5: Valores de difusividade para as amostras interesterificadas e não interesterificadas obtidas por fase, amplitude e a média das medidas .....	47
Figura 3.6: Esquema da célula para variação de espessura da amostra. a) <i>chapéu</i> , b) luz modulada, c) micrômetro, d) amostra, e) anel metálico, f) sensor piroelétrico, g) suporte. ....	49
Figura 3.7: Amplitude e fase do sinal PPE versus tempo, para cada redução de espessura de 20 $\mu\text{m}$ de 3 em 3 minutos na amostra de etileno glicol .....	50

Figura 3.8: Valores de difusividade térmica para varredura de espessura do etileno glicol .....	50
Figura 3.9: Valores de difusividade térmica para varredura de espessura da água ..	51

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1.1: Propriedades dos principais materiais piroelétricos.....	4
Tabela 2.1: Comparação entre o biodiesel e o óleo diesel [31].....	34
Tabela 2.2: Emissão de poluentes (biodiesel em relação ao diesel) [34].....	36
Tabela 2.3: Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético [35].....	37
Tabela 2.4: Gorduras <i>trans</i> e suas aplicações em função do teor de isômeros [43]...	39
Tabela 3.1: Valores de frequência típica para as gorduras <i>low trans</i> .....	43
Tabela 3.2: Valores de difusividade obtidos por amplitude, fase e a média entre eles .....	48
Tabela 3.3: Valores de difusividade térmica para água, etileno glicol e biodieseis de diferentes origens .....	51

## RESUMO

---

A partir do desenvolvimento de novas tecnologias e materiais, o estudo de suas propriedades e potencialidades se faz necessário. As propriedades térmicas são fundamentais e podem ser estudadas por meio das técnicas fototérmicas. Elas têm sido foco de muitos estudos tanto no meio acadêmico como no industrial. Neste trabalho utilizamos uma das técnicas fototérmicas, a fotopiroelétrica. Devido à sua forma prática simples, a ter grande aplicabilidade em diversos materiais e a ser eficaz, apresentando bons resultados e com boa reprodutibilidade, ela vem sendo cada vez mais usada e aperfeiçoada. Nesta dissertação projetamos, construímos e calibramos um dispositivo experimental a partir de uma das configurações da metodologia fotopiroelétrica, a *standard*, para análise da difusividade térmica de algumas amostras. Elas são: biodieseis de diferentes fontes de oleaginosas e misturas de óleo de soja com óleo de soja hidrogenado que passaram pelo processo de interesterificação, visando à obtenção de gorduras com baixo nível de isômeros *trans*. O estudo dos parâmetros térmicos destas amostras é fundamental tanto na ciência como na tecnologia, envolvendo fontes de energia alternativas e a indústria alimentícia. Os resultados obtidos foram satisfatórios uma vez que obtivemos diferentes valores de difusividade térmica entre as amostras de biodiesel e as gorduras *low trans*. Isso quer dizer que a técnica percebeu diferenças no comportamento físico, na composição e na estrutura química das amostras de biodiesel de diferentes fontes, e das amostras com diferentes concentrações de óleo de soja hidrogenado em óleo de soja. Destas últimas a metodologia pode distinguir também, através de diferentes valores da difusividade térmica, misturas que passaram ou não pelo processo de interesterificação química. Portanto, pode-se concluir que a técnica fotopiroelétrica é bastante eficaz para uma análise térmica completa das amostras, quando também são utilizadas outras configurações. Como perspectiva futura de sequência deste trabalho poderá ser explorada a adequação desta metodologia em estudos com variação de temperatura, importante para verificar o comportamento da amostra com a temperatura e também transições de fase em materiais líquidos e pastosos. Igualmente pertinente será estudar com mais detalhe a influência da contribuição de transmissão de calor por radiação eletromagnética no sinal fotopiroelétrico detectado.

## ABSTRACT

---

Due to the development of new technologies and materials their physical characterization is essential. Particularly the thermal properties are fundamental and can be studied through photothermal techniques. They have been applied to many studies both in academics and industrial sectors. In this work we use one of the photothermal techniques, the photopyroelectric thermal wave detection. This technique, for its simplicity and reliability, has wide applicability in various materials and systems. For its effectiveness, showing good and reproducible results, it has been increasingly used and improved. In this dissertation we use one of the photopyroelectric configurations, the standard one, aiming the analysis of thermal diffusivity of some samples. They are: biodiesels of different oil sources and mixtures of soybean oil with hydrogenated soybean oil that passed through the process of chemical interesterification. The study of thermal parameters of these samples is crucial both in science and technology, besides the alternative energy sources and food industry sectors. The results were satisfactory since we obtained different values of thermal diffusivity between the samples of biodiesel and low trans fats. This means that the technique is sensible to physical behavior, composition and differences in chemical structure, both for samples of biodiesel from different sources and for samples with different concentrations of soybean oil in hydrogenated soybean oil. The methodology is also able to distinguish mixtures of these oils that have been or not submitted to a chemical process of interesterification. Therefore, one can conclude that the photopyroelectric technique is fully effective for a complete thermal analysis of samples, when using its many available configurations. As future perspectives for this work we can point the exploitation of the studies with variation of temperature. It is important to verify the behavior of the sample with the temperature as well as to the detection of phase transitions, especially in liquid and pasty materials. Equally pertinent is to indicate the further studies of the influence of radiation heat transmission on the pyroelectric signal.

## INTRODUÇÃO

---

Com o rápido avanço atual da ciência e tecnologia faz-se necessário um estudo aprofundado das novas ferramentas e materiais desenvolvidos. Dois grandes materiais de profundo interesse são combustíveis alternativos de fontes renováveis e gorduras com baixo teor de isômeros trans, perigosos em relação à saúde humana quando ingeridos em grandes quantidades. Para isso, o estudo de suas características se torna essencial, e as propriedades térmicas são uma delas.

Os materiais fósseis são de vital importância para a economia mundial, desde a indústria, agronomia, setores de transporte e outros de necessidade básica para o homem. Entretanto, devido seu extenso tempo de formação e agora, mais do que nunca, a exploração desses recursos vem aumentada significativamente, estes recursos estão se tornando escassos. Além disso, o uso destas fontes emite gases poluentes nocivos a saúde e qualidade de vida humana. Por estes e outros motivos, a pesquisa na área de recursos renováveis se tornou essencial, e o biodiesel é uma alternativa promissora, uma vez que é menos poluente e é derivado de fontes renováveis. Para tal, o estudo de suas características químicas e físicas é de extremo interesse tanto para a ciência como para a indústria.

Nunca antes em outro momento da história a preocupação com a saúde e a qualidade de vida foi tão discutida. Uma das grandes causas das doenças cardiovasculares está associada ao que ingerimos de forma errada e/ou em grandes quantidades. Um desses alimentos nocivos à saúde e presente em muitas fontes é o isômero trans. Com a finalidade de se reduzir ou zerar a quantidade destes compostos nos alimentos, o processo de interesterificação química se mostrou eficaz. O estudo de suas propriedades térmicas também se faz necessário devido aos processos de transporte e armazenagem, principalmente na indústria alimentícia.

Dentre as novas tecnologias, as técnicas fototérmicas estão em crescente desenvolvimento e otimização. No caso dos novos materiais e produtos, para que estes tenham maior aplicabilidade e eficácia, é necessário um amplo estudo de suas propriedades. Dentre elas, estão as características térmicas, analisadas pelas

técnicas fototérmicas. Elas vêm sendo estudadas e aplicadas desde os anos 70 nos mais diferentes sistemas de amostras. Para amostras líquidas e pastosas, como no caso do biodiesel e as gorduras *low trans*, a técnica fotopiroelétrica se mostrou a mais apropriada para estudo das propriedades térmicas destas amostras.

Desse modo, neste trabalho fizemos uso da técnica fotopiroelétrica. Ela possui algumas configurações para diferentes parâmetros térmicos, no entanto aqui utilizamos no modo *standard* (SPPE). A partir desta configuração obtemos o parâmetro difusividade térmica ( $\alpha$ ). Mais detalhes sobre a técnica e suas aplicações no capítulo a seguir. Resumidamente, a dissertação está dividida em quatro capítulos distribuídos como a seguir.

No capítulo 1 é feita a exposição dos fundamentos teóricos e práticos da metodologia PPE. Os modelos matemáticos descritos por Mandelis são aqui mostrados e as considerações a respeito das condições impostas à célula PPE são feitas para nosso caso de interesse prático, como absorção superficial da radiação luminosa, condução unidimensional do calor, amostra e sensor termicamente grossos e opticamente opacos. Neste capítulo apresentamos também os passos para construção da célula PPE para que as aproximações teóricas fossem respeitadas.

No capítulo 2 são abordados os assuntos referentes às amostras de interesse de estudo. As amostras alvo foram o biodiesel, importante tema da atualidade quando se fala de energia renovável. São apresentadas as etapas de produção, conceitos, desenvolvimento e suas vantagens e características. Também gorduras *low trans*, assunto essencial no que diz respeito à saúde e qualidade de vida. Alternativa ao processo de hidrogenação parcial, a interesterificação se mostra eficaz na produção dessas gorduras com baixo, ou zero, teor de isômeros trans. Este processo foi feito em misturas de óleo de soja com óleo de soja totalmente hidrogenado.

No capítulo 3 apresentamos os resultados. Aqui são descritas as medidas realizadas de calibração da célula com amostras padrão, cujo valor da difusividade já é conhecido da literatura. Estas amostras foram etileno glicol, água e margarina com 80% de lipídios. Após as medidas de calibração, apresentamos as medidas

feitas com as amostras de biodiesel. Neste caso, as amostras alvo foram produzidas de diferentes origens de oleaginosas, cada uma com suas propriedades e características. Uma importante propriedade que varia de uma amostra para outra é a difusividade térmica, baseada em nossos resultados. Para as gorduras *low trans*, analisamos a sistemática de amostras com concentrações de 50, 60, 70, 80 e 90% de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado. Verificamos diferenças nos valores de difusividade de uma concentração para outra e também quando essas amostras passaram ou não pelo processo de interesterificação química.

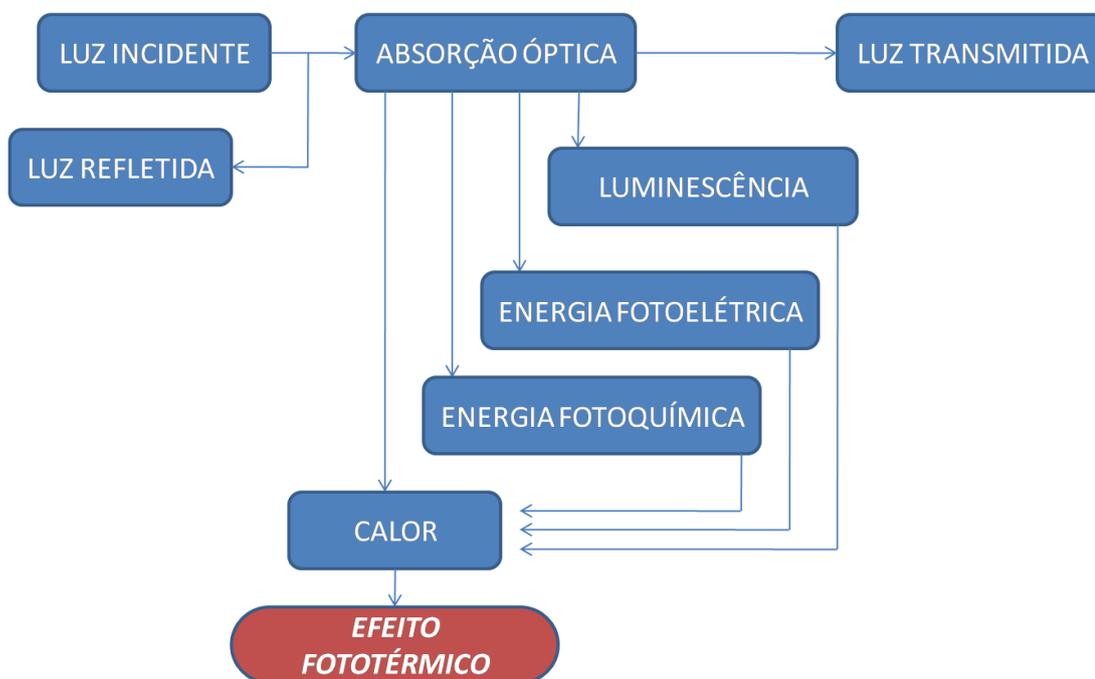
No capítulo 4 as conclusões a respeito de todo trabalho e dos resultados obtidos são apresentadas. São descritas aqui as considerações finais. A partir de algumas conclusões, abre-se um leque de opções para perspectivas futuras de trabalho, tanto de exploração da técnica como para a sistemática de amostras, permitindo outros modos de medida ou novos parâmetros para serem analisados.

## 1. METODOLOGIA

---

Além do interesse pelo estudo de novos materiais, cresce também o estudo a respeito de novas técnicas, entre elas as fototérmicas. Desde os anos 70, as técnicas fototérmicas vêm sendo amplamente utilizadas na caracterização de materiais sólidos, líquidos, pastosos e gasosos. Análises com vários sistemas de amostras, como semicondutores, polímeros, gêneros alimentícios, cerâmicas e materiais orgânicos e magnéticos, são relatados com eficácia na literatura [1-13].

O efeito fototérmico é gerado pela deposição de calor em um meio a partir da absorção de radiação. O calor pode ser produzido diretamente no material ou indiretamente, a partir de efeitos como o fotoelétrico, fotoquímico, entre outros. O diagrama da figura 1.1 a seguir representa radiação luminosa incidindo sobre um meio e os efeitos que podem ocorrer a partir desta incidência:

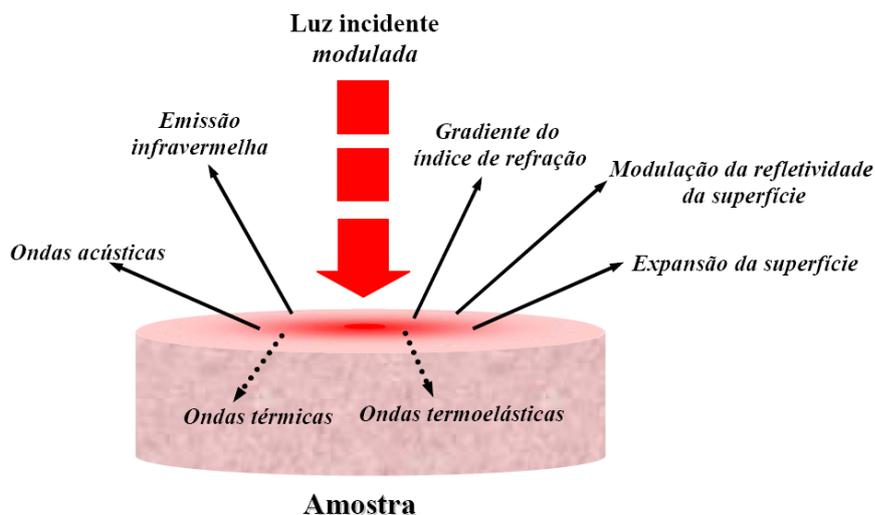


**Figura 1.1: Efeitos gerados pela incidência de radiação sobre um meio**

Para as medidas térmicas, o efeito fototérmico é essencialmente gerado pela produção direta de calor da absorção da amostra, por meio de uma desexcitação

não radiativa. Esse calor muda a temperatura da amostra na ordem de milikelvins. É a partir dessa mudança de temperatura periódica que o sinal fototérmico é gerado.

O comportamento das fontes de calor e a forma com que este se propaga dependem de características ópticas e térmicas do meio em questão. A figura seguinte representa os vários efeitos que uma radiação modulada pode gerar num meio:



**Figura 1.2: Efeitos da geração de calor no meio**

Desse modo, a detecção das variações de temperatura provenientes de tais processos possibilita estudos tanto de caracterização térmica quanto espectroscópica de materiais. A cada um desses efeitos, permite-se aplicar uma técnica fototérmica diferente. Como exemplo, técnica fotoacústica para ondas acústicas; técnica de lente térmica para variação do gradiente do índice de refração, e; para as ondas térmicas podemos aplicar a técnica fotopiroelétrica, que será a usada nesta dissertação, entre outras técnicas.

### **1.1. Efeito Fotopiroelétrico**

A metodologia fotopiroelétrica (PPE) é uma das técnicas fototérmicas. A técnica PPE recebe esse nome porque o sensor de ondas térmicas utilizado possui

a característica piroelétrica. Para materiais líquidos e pastosos esta técnica é bastante apropriada para uma completa caracterização térmica.

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

Materiais piroelétricos fazem parte de uma classe de materiais denominados ferroelétricos. Os ferroelétricos são materiais dielétricos cristalinos não lineares que apresentam uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo sendo aplicado. Eles possuem um momento de dipolo elétrico permanente. Para que um material seja ferroelétrico ele não deve apresentar centro de simetria. Dentre as 32 classes cristalográficas existentes 21 não possuem centros de simetria e podem ser ferroelétricas, sendo 20 delas piezoelétricas. Esse último grupo engloba um subgrupo de 10 classes cristalográficas que possuem momento de dipolo elétrico [14]. Esses cristais podem gerar, além de cargas piezoelétricas devido às tensões mecânicas, cargas elétricas devido ao aquecimento não uniforme, o que é atribuído à mudança na magnitude dos dipolos elétricos com a variação de temperatura, caracterizando o chamado efeito piroelétrico.

Os detectores piroelétricos são extremamente utilizados como sensores de temperatura devido à sua extrema sensibilidade. Além disso, com o aperfeiçoamento das técnicas fototérmicas nos últimos anos, algumas configurações foram desenvolvidas com intuito de detectar ondas térmicas. A Tabela 1.1 apresenta as propriedades térmicas e elétricas dos piroelétricos mais comuns.

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

acréscimo de temperatura. A “figura de mérito” do sensor é a combinação das propriedades térmicas e elétricas. Portanto, um bom sensor piroelétrico possui também alta “figura de mérito”.

**Tabela 1.1: Propriedades dos principais materiais piroelétricos**

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

onde:

$\rho$  = Coeficiente de carga piroelétrica  $\mu\text{Coul}/[m^2.K]$

$\varepsilon / \varepsilon_0$  = Constante dielétrica, onde  $\varepsilon_0 = 8,85\text{pF/m}$

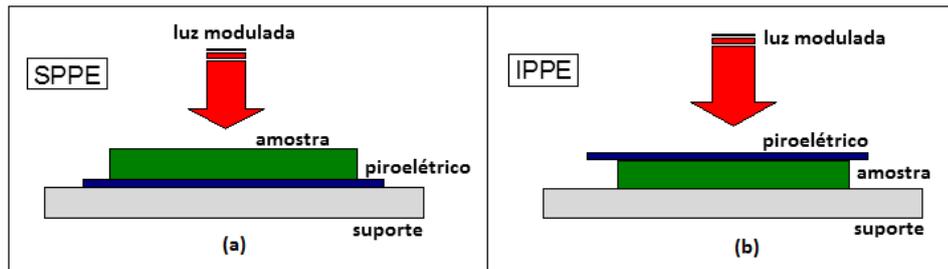
$\alpha$  = Difusividade térmica ( $\times 10^{-6}$ )  $[m^2/s]$

L = Comprimento de difusão térmica (1Hz)  $[\mu\text{m}]$

P<sub>v</sub> = Coeficiente de voltagem piroelétrica  $(P/ \varepsilon_0) [V/ \mu\text{m.K}]$

M = Figura de mérito  $[V.\text{mm}^2/j]$

Estas configurações utilizam um sensor piroelétrico que fica em contato direto com a amostra e, em geral, é um PVDF (*polyvinylidene fluoride*) ou um LiTaO<sub>3</sub> (tantalato de lítio). Na configuração SPPE (*standard*) [2], a luz modulada atinge primeiro a amostra. Já na configuração IPPE (inversa) [15], a luz primeiro atinge o detector piroelétrico. Abaixo a representação das configurações usadas para as duas formas:



**Figura 1.3: a) Esquema SPPE; b) Esquema IPPE**

Quando se deseja estudar as propriedades térmicas de um material, um importante parâmetro é a condutividade térmica, bastante difundido na literatura e de interesse industrial e acadêmico. Ela não é obtida diretamente por nenhuma das duas configurações anteriores. Em geral, a partir da célula SPPE, é possível determinar a difusividade térmica ( $\alpha$ ) do meio. Por definição [16], a difusividade é a razão entre a condutividade térmica ( $k$ ) e a capacidade calorífica por unidade de volume ( $C$ ). Desse modo:

$$\alpha_s = \frac{k_s}{C_s} = \frac{k_s}{\rho_s c_s} \quad (1.1)$$

onde  $c_s$  e  $\rho_s$  são respectivamente o calor específico e densidade do material  $s$ .

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

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

$$z \equiv \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{i\omega\rho ck}} = \frac{1}{\sqrt{\rho ck}} \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{\omega}} \quad (1.2)$$

onde  $\sigma$  é o coeficiente de difusão térmica. A efusividade nesta equação é a quantidade  $\sqrt{\rho ck}$ .

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

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

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad (1.3)$$

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

$$c = \frac{e}{\rho\sqrt{\alpha}} \quad (1.4)$$

Recentemente, no 11º ICPPP (International Conference On Photoacoustic And Photothermal Phenomena, 2000), no Japão, foi proposta a configuração de duplo sensor fotopiroelétrico (DSPPE). Com esta configuração, seria possível a análise simultânea da difusividade e efusividade térmica. Isso é possível uma vez que ela retrata uma combinação das configurações SPPE e IPPE. A figura abaixo apresenta sua esquematização:

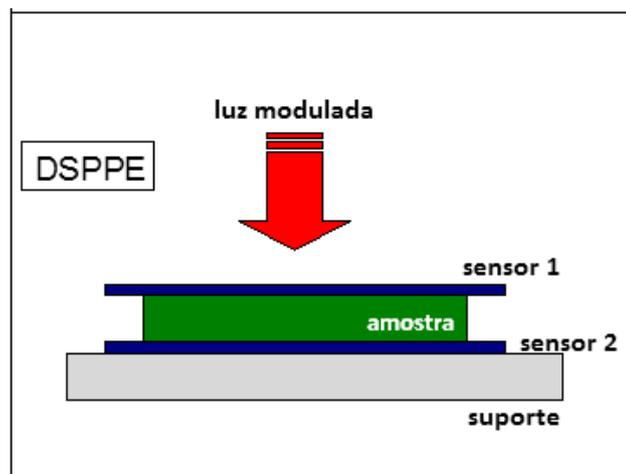
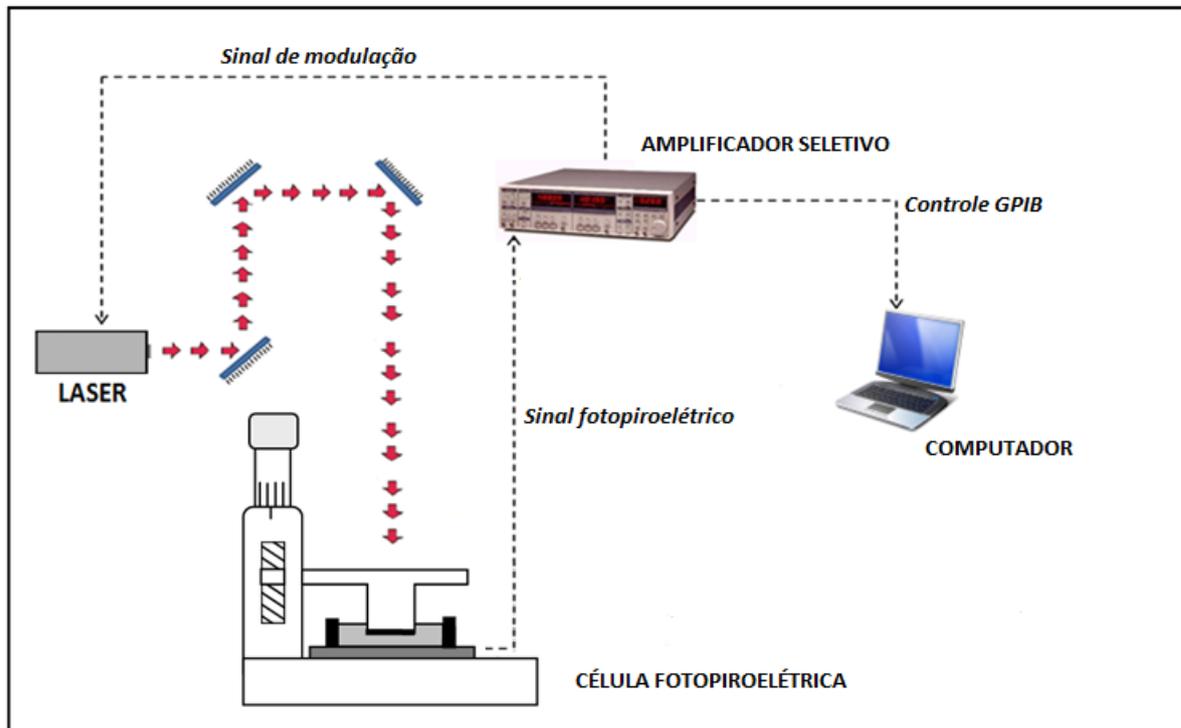


Figura 1.4: Configuração da célula DSPPE

A seguir, a figura 1.5 que representa todo aparato experimental utilizado no LCFIS para as medidas para obtenção da difusividade térmica.



**Figura 1.5: Esquema da montagem PPE para medidas térmicas (XXXII ENFMC)**

Embora esta técnica seja mais adequada para os sistemas líquidos e pastosos, ela também pode ser aplicada para amostras sólidas, desde que seja tomado bastante cuidado com o acoplamento térmico entre amostra e sensor [2,17]. Além disso, não apenas a determinação das propriedades térmicas foi realizada, mas a investigação de sistemas que passam por transições de fase, como os cristais líquidos, materiais magnéticos e orgânicos, também tem sido descrito com sucesso [3,18,19].

## 1.2. Geração do sinal PPE - Modelo matemático

Seja um sensor com coeficiente piroelétrico  $p(\vec{r}, t)$ , onde  $\vec{r}$  e  $t$  são as dependências espacial e temporal, respectivamente [20]. Ele é um filme de espessura  $l_p$ , entre as faces paralelas metalizadas, de área  $A$  cada uma.

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

$$q(t) = \Delta P \cdot A \quad (1.5)$$

Assim, para todo volume, tem-se:

$$q(t) = \frac{pA}{l_p} \int \Theta(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r} \quad (1.6)$$

Uma variação de temperatura  $\Theta(\vec{r}, t) = T(\vec{r}, t) - T_0(\vec{r}, t)$  também está associada a uma variação da energia  $\Delta Q$  dentro do sensor:

$$\Delta Q(\vec{r}, t) = \rho c \int \Theta(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r} \quad (1.7)$$

onde  $\rho$  e  $c$  são densidade e calor específico do material piroelétrico, respectivamente. Então:

$$q(t) = \frac{pA}{\rho c l_p} \Delta Q(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

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

Da equação (1.6) e considerando o sensor um capacitor de placas paralelas, onde  $C_p = q(t)/V(t)$ , obtém-se:

$$V(t) = \frac{pA}{C_p l_p} \int \Theta(\vec{r}, t) \cdot d\vec{r} \quad (1.9)$$

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

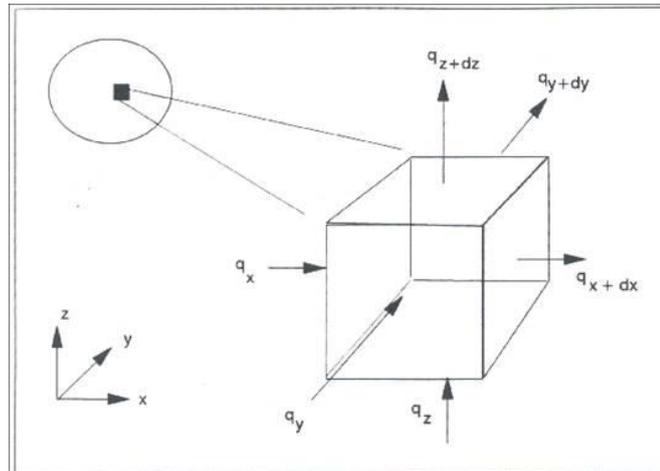
Em um ponto do corpo  $dV$ , a taxa resultante de condução de calor para dentro de  $dV$  mais o calor nele gerado deve ser igual à taxa de variação de energia acumulada naquele ponto [16].

$$Q_{in} - Q_{out} + Q_g = Q_{ac} \quad (1.10)$$

onde  $Q_{in}$  e  $Q_{out}$  são:

$$Q_{in} = q_x + q_y + q_z \quad (1.11)$$

$$Q_{out} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} \quad (1.12)$$



**Figura 1.6: Esquema das quantidades de energias que entram e saem de um material com volume  $dV$**

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

$$\begin{aligned} q_{x+dx} &= q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} \cdot dx \\ q_{y+dy} &= q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} \cdot dy \\ q_{z+dz} &= q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} \cdot dz \end{aligned} \quad (1.13)$$

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

$$Q_g = \dot{g}.dx.dy.dz \quad (1.14)$$

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

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

$$Q_{ac} = \rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) dx.dy.dz \quad (1.15)$$

Substituindo as equações (1.14) e (1.15) na equação (1.10):

$$q_x + q_y + q_z + \dot{g}dx dy dz - q_{x+dx} - q_{y+dy} - q_{z+dz} = \rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (1.16)$$

Substituindo o sistema de equações (1.13) na equação (1.16):

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} \cdot dx - \frac{\partial q_y}{\partial y} \cdot dy - \frac{\partial q_z}{\partial z} \cdot dz + \dot{g}dx dy dz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (1.17)$$

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

$$\begin{aligned} q_x &= -k.dy dz \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \\ q_y &= -k.dxdz \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \\ q_z &= -k.dxdy \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Substituindo o sistema de equações (1.18) na equação (1.17):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{g} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.19)$$

A partir da solução da equação (1.19), pode-se obter a distribuição de temperatura  $T(x, y, z)$  como uma função do tempo. Da equação (1.19), se a difusividade térmica fosse constante:

$$\underbrace{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_1 + \underbrace{\frac{\dot{g}}{k}}_2 = \underbrace{\frac{1}{\alpha}}_3 \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.20)$$

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

A equação (1.20) é a equação geral de difusão do calor. É a partir dela que efetuamos as considerações necessárias para chegarmos ao modelo específico.

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

No caso de um regime estacionário, ou seja, quando não há variação da quantidade de energia armazenada no volume, a equação (1.20) se reduz à chamada equação de Laplace:

$$\frac{d}{dx} \left( k \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (1.21)$$

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

$$f(x,t) = \frac{\dot{g}}{k} = \frac{s(x,t)}{k} \quad (1.22)$$

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

Sendo  $s(x,t)$ :

$$s(x,t) = s(x) \cdot e^{i\omega t} \quad (1.23)$$

Considerando uma absorção de Beer no meio:

$$I(x,t) = I_0 e^{-\beta x} \quad (1.24)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica do meio.

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

$$s(x) = \eta \left[ \frac{I(x) - I(x+dx)}{dx} \right] = -\eta \cdot \frac{dI(x)}{dx} \quad (1.25)$$

Portanto:

$$s(x) = \eta \beta I_0 e^{-\beta x} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.26)$$

Substituindo a equação (1.26) na equação (1.22), temos:

$$f(x,t) = \frac{\eta \beta I_0}{k} \cdot e^{-\beta x} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.27)$$

que expressa a distribuição de fontes de calor no meio.

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

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

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (1.28)$$

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

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (1.29)$$

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

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

I)  $Q_0/2$ , que contribui para um aumento na componente DC da temperatura;

II)  $\frac{Q_0}{2} e^{i\omega t}$  que contribui para a componente AC da temperatura.

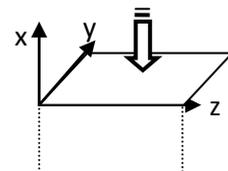
É a contribuição AC da temperatura que gera o sinal que é detectável medido pelo amplificador seletivo *lock-in*. Desse modo, a temperatura vai oscilar entre  $(T_0 + T_{DC})$  e  $(T_0 + T_{DC} + T_{AC})$ .

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

$$f(x, t) = 0 \text{ para } x < 0;$$

$$f(x, t) = \frac{\eta\beta}{k} P_0 \text{ para } x = 0.$$

$$f(x, t) = 0 \text{ para } x > 0$$



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

Já considerando todas as condições necessárias, a equação geral (1.20) fica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (1.30)$$

O calor periódico depositado na superfície da amostra (em  $x = 0$ , plano  $yz$ , homogeneamente) é dissipado na mesma por condução. Da equação (1.29) temos:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + \cos wt) = \operatorname{Re} \left[ \frac{Q_0}{2} (1 + e^{iwt}) \right], x = 0, t > 0 \quad (1.31)$$

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

$$T(x,t) = \operatorname{Re} [T(x) \cdot e^{iwt}] \quad (1.32)$$

obtém-se:

$$e^{iwt} \left[ \frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{iw}{\alpha} T(x) \right] = 0 \quad (1.33)$$

com  $\frac{iw}{\alpha} = \sigma^2$ , onde  $\sigma$  é o coeficiente complexo de difusão térmica, dado por:

$$\sigma = (1+i) \left( \frac{w}{2\alpha} \right)^{1/2} = \frac{(1+i)}{\mu} \quad (1.34)$$

onde  $\mu$  é o comprimento de difusão térmica.

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

$$T(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x} \quad (1.35)$$

sendo A e B constantes arbitrárias.

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

Determinando A: aplica-se uma condição de contorno:

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad (1.36)$$

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

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{Q_0}{2}; \quad \frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{-\alpha x}) = kA\sigma e^{-\alpha x} \quad (1.37)$$

Em  $x=0$ :  $A = \frac{Q_0}{2k\sigma}$ .

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

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} \cdot e^{(-\alpha x + i\omega t)} \quad (1.38)$$

Substituindo a equação (1.34) na equação (1.38), obtém-se:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} \cdot e^{\left(\frac{-x}{\mu}\right)} \cdot e^{i\left(\frac{-x}{\mu} + \omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (1.39)$$

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

$$\theta(x,t) = \sqrt{C^2 + D^2} \quad \text{e} \quad \varphi(x,t) = \arctan\left(\frac{D}{C}\right) \quad (1.40)$$

Fazendo relação com a equação (1.39):

$$\theta(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{k\rho c}} e^{\left(\frac{-x}{\mu}\right)} \quad (1.41)$$

$$\varphi(x,t) = \omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (1.42)$$

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

### 1.2.1. Modelo de Mandelis e Zver

Uma diferença de temperatura no sensor piroelétrico gera uma diferença de potencial devido ao efeito fotopiroelétrico. As cargas que geram essa ddp são dadas por:

$$q = p. \delta T \quad (1.43)$$

onde  $\delta T$  é a temperatura média no sensor.

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

$$\langle q \rangle = p. \delta T = \left(\frac{p}{l_p}\right) \operatorname{Re} \left[ \left[ \int_{l_p} T(x) dx \right] e^{i\omega_0 t} \right] \quad (1.44)$$

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

$$V = \frac{\langle q \rangle}{C} \quad (1.45)$$

Se esse elemento constituinte do sensor tem uma constante dielétrica  $K$ , a tensão fotopiroelétrica será:

$$V(w_0) = \left[ \frac{p \cdot A \cdot l_p \cdot \theta_p(w_0)}{K \epsilon_0} \right] e^{i w_0 t} \quad (1.46)$$

onde  $\theta_p(w_0)$  é expresso por:

$$\theta_p(w_0) \equiv \frac{1}{l_p} \int_{l_p} T(w_0, x) dx \quad (1.47)$$

O que nos é importante nesta equação é o termo  $T(x, w_0)$ . Este termo será obtido resolvendo as equações diferenciais de calor acopladas ao transporte térmico para os quatro meios considerados – ar, amostra, sensor e suporte.

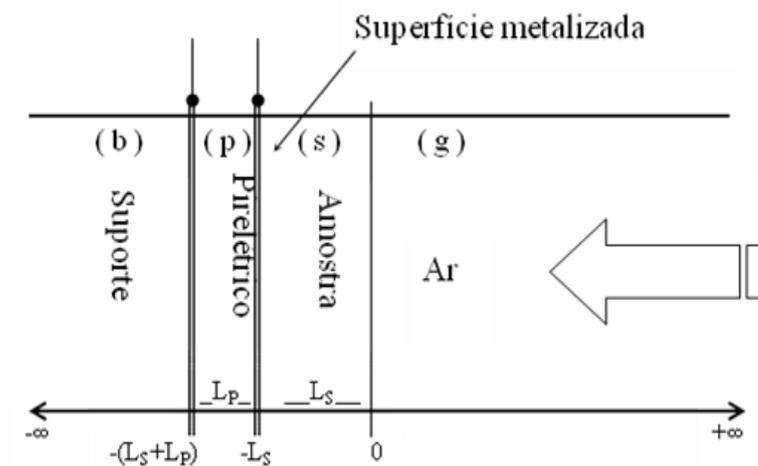


Figura 1.7: Meios considerados para a célula SPPE e condições de contorno

As formas unidimensionais para cada plano são:

$x > 0$ , acima da amostra - ar

$$\frac{d^2 T_g(w_0, x)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_g} T_g(w_0, x) = 0 \quad (1.48)$$

$-L_s > x > 0$ , interior da amostra

$$\frac{d^2 T_s(w_0, x)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_s} T_s(w_0, x) = -\frac{1}{2k_s} I_0 \beta_s \eta_s e^{\beta_s x} \quad (1.49)$$

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

$$\frac{d^2 T_p(w_0, x)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_p} T_p(w_0, x) = -\frac{1}{2k_p} (I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s}) e^{\beta_p (x+L_s)} \quad (1.50)$$

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

$$\frac{d^2 T_b(w_0, x)}{dx^2} - \frac{i w_0}{\alpha_b} T_b(w_0, x) = 0 \quad (1.51)$$

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

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

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

A partir destas condições, as soluções são:

$$T_g(w, x) = C_1 e^{(-\alpha x)} \quad (1.52)$$

$$T_s(w, x) = \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{\beta_s x} + C_2 e^{\sigma_s x} + C_3 e^{(-\sigma_s x)} \quad (1.53)$$

$$T_p(w, x) = -\frac{I_0 \beta_p \eta_p}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-\beta_p L_s} \cdot e^{\beta_p (x+L_s)} + C_4 e^{\sigma_p x} + C_5 e^{-\sigma_p x} \quad (1.54)$$

$$T_b(w, x) = C_6 e^{\sigma_b x} \quad (1.55)$$

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

	$T_i = T_j$	$\phi_i = \phi_j$
$T_g$	<input type="checkbox"/> (1)	<input type="checkbox"/> (2)
$T_s$	<input type="checkbox"/> (3)	<input type="checkbox"/> (4)
$T_p$	<input type="checkbox"/> (5)	<input type="checkbox"/> (6)
$T_b$		

1ª Equação:  $x = 0, T_g = T_s$

$$T_g(0) = C_1$$

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

Portanto:

$$C_1 - C_2 - C_3 = -\frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \eta_s^2)} \quad (1.56)$$

2ª Equação:  $x = 0, \phi_g = \phi_s$

$$C_1 \sigma_g k_g + C_2 \sigma_s k_s - C_3 \sigma_s k_s = \frac{I_0 \beta_s^2 \eta_s}{2(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \quad (1.57)$$

3ª Equação:  $T_s(-L_s) = T_p(-L_s)$

$$\begin{aligned}
& C_2 e^{-\sigma_s L_s} + C_3 e^{-\sigma_s L_s} - C_4 e^{-\sigma_p L_s} - C_5 e^{-\sigma_p L_s} = \\
& = \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{-\beta_s L_s} - \frac{I_0 \eta_p \beta_p}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s} e^{-\beta_s L_s}
\end{aligned} \tag{1.58}$$

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

$$\begin{aligned}
& C_2 e^{-\sigma_s L_s} - C_3 e^{-\sigma_s L_s} - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} C_4 e^{-\sigma_p L_s} + \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} C_5 e^{\sigma_p L_s} = \\
& = \frac{\beta_s}{\sigma_s} \left[ \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] e^{-\beta_s L_s} - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} \left( \frac{\beta_p}{\sigma_p} \right) \left[ \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] e^{-\beta_p L_s}
\end{aligned} \tag{1.59}$$

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

$$\begin{aligned}
& C_4 e^{-\sigma_p (L_p - L_s)} + C_5 e^{\sigma_p (L_p - L_s)} - C_6 e^{-\sigma_b (L_p - L_s)} = \\
& = \frac{I_0 \eta_p \beta_p}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s} e^{-\beta_p (L_p - L_s)}
\end{aligned} \tag{1.60}$$

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

$$\begin{aligned}
& C_4 e^{-\sigma_p (L_p + L_s)} - C_5 e^{-\sigma_p (L_p + L_s)} - \frac{k_b \sigma_b}{k_p \sigma_p} C_6 e^{-\sigma_b (L_p + L_s)} = \\
& = \frac{\beta_p}{\sigma_p} \left[ \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] e^{-\beta_p (L_p + L_s)}
\end{aligned} \tag{1.61}$$

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

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & b_{sg} & -b_{sg} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X^{-1} & X & -Y^{-1} & -Y & 0 \\ 0 & X^{-1} & -X & -b_{ps} Y^{-1} & b_{ps} Y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & Z & W^{-1} \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & -Z & -b_{bp} W^{-1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E \\ b_{sg} r_s E \\ E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s} \\ E r_s e^{-\beta_s L_s} - F b_{ps} r_p e^{-\beta_p L_s} \\ F e^{-\beta_p (L_s + L_p)} \\ F r_p e^{-\beta_p (L_s + L_p)} \end{vmatrix} \tag{1.62}$$

onde:

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

A partir desta matriz, podemos encontrar as constantes  $C_i$  do seguinte modo:

$$M = C.D$$

$$C = M^{-1}.D$$

$$M_{kl}^{-1} = \frac{(\text{cofator}M)_{kl}}{\det(M)} \quad (1.63)$$

$$C_i = \frac{1}{\det(M)} \sum_{ij}^6 (\text{cofator}M)_{ij} (D)_j$$

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

$$\begin{aligned}
C_4 &= \frac{1}{\det(M)} [(cfM)_{14}(D)_1 + (cfM)_{24}(D)_2 + \dots + (cfM)_{64}(D)_6] \\
C_5 &= \frac{1}{\det(M)} [(cfM)_{15}(D)_1 + (cfM)_{25}(D)_2 + \dots + (cfM)_{65}(D)_6]
\end{aligned} \quad (1.64)$$

Incluindo a equação (1.54) na equação (1.47):

$$\theta_p = \frac{1}{L_p} \left\{ \frac{1}{\sigma_p} \left[ (1 - e^{\sigma_p L_p}) e^{-\sigma_p L_s} C_4 + (e^{\sigma_p L_p} - 1) e^{\sigma_p L_s} C_5 \right] - \frac{I_0 \beta_p \eta_p e^{-L_s(\beta_s - \beta_p)}}{2k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2) \beta_p} \cdot (1 - e^{-\beta_p L_p}) e^{-\beta_p L_s} \right\} \quad (1.65)$$

Utilizando o resultado da equação (1.64), das constantes C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>, e já fazendo algumas considerações algébricas, ficamos com a seguinte equação para θ<sub>p</sub>:

$$\theta_p(w) = \left( \frac{I_0}{2\sigma_p L_p} \right) \left\{ \left[ \frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] \left\{ \left[ e^{\sigma_p L_p} - 1 \right] (b_{bp} - 1) - \left[ 1 - e^{-\sigma_p L_p} \right] (b_{bp} - 1) \right\} \right. \\ \left. \times \left\{ 2(b_{sg} r_s + 1) - \left[ (r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] e^{-\beta_s L_s} \right\} \right. \\ \left. \left[ \left( \left[ e^{\sigma_p L_p} - 1 \right] (b_{bp} - 1) - \left[ 1 - e^{-\sigma_p L_p} \right] (b_{bp} - 1) \right) (b_{ps} r_p + 1) \right. \right. \\ \left. \left. + \left[ e^{\sigma_p L_p} - 1 \right] (b_{ps} + 1) + \left[ 1 - e^{-\sigma_p L_p} \right] (b_{ps} - 1) \right) (b_{bp} - r_p) e^{-\beta_p L_p} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{r_p} \left( (b_{bp} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_p L_p} \right) \right] \times \left[ 1 - e^{-\beta_p L_p} \right] \right. \\ \left. + \left( \frac{\beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s}}{k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right) \times (b_{sg} + 1) e^{\sigma_s L_s} + \left[ \left( \left[ e^{\sigma_p L_p} - 1 \right] (b_{bp} + 1) - \left[ 1 - e^{-\sigma_p L_p} \right] (b_{bp} - 1) \right) (b_{ps} - 1) \right. \right. \\ \left. \left. + \left[ e^{\sigma_p L_p} - 1 \right] (b_{ps} - 1) + \left[ 1 - e^{-\sigma_p L_p} \right] (b_{ps} + 1) \right) (b_{bp} - r_p) e^{-\beta_p L_p} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{r_p} \left( (b_{bp} + 1)(b_{ps} - 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} + 1)e^{-\sigma_p L_p} \right) \right] \left[ 1 - e^{-\beta_p L_p} \right] \right. \\ \left. \times (b_{sg} - 1) e^{-\sigma_s L_s} \right\} \\ \div \left\{ (b_{sg} + 1) \left[ (b_{bp} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_p L_p} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_p L_p} \right] e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1) \left[ (b_{ps} + 1)(b_{ps} - 1)e^{\sigma_p L_p} \right. \right. \\ \left. \left. + (b_{bp} - 1)(b_{ps} + 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] \right\} \\ \times e^{-\sigma_s L_s} \left. \right\} \quad (1.66)$$

onde:

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

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

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

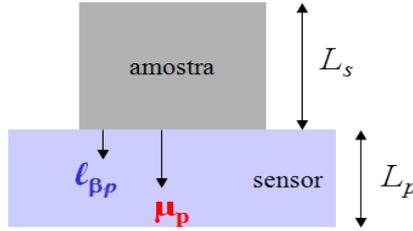
$b_{jm} = (k_j \sigma_j / k_m \sigma_m) =$  parâmetro de acoplamento térmico;

$\eta_j =$  eficiência de conversão de luz absorvida pelo material j em calor;

$\beta =$  coeficiente de absorção óptica da amostra;

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

Da equação (1.66), fazemos algumas aproximações fazemos algumas aproximações matemáticas que representam as condições experimentais do experimento que foi utilizado. Em nosso caso, em um dos fatores para aproximação usamos um sensor opticamente opaco e termicamente grosso. Isso quer dizer que a espessura do sensor  $L_p$  é maior que o comprimento de difusão térmica  $\mu_p$  e muito maior que o comprimento de absorção óptica  $L_{\beta p}$ .



Portanto:

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

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

$$e^{-\sigma_p L_p} \approx 0 \text{ e } e^{-\beta_p L_p} \approx 0$$

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

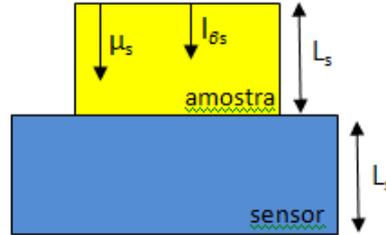
Da equação:

$$V(w) = \left[ \frac{pI_0}{2K\varepsilon_0} \cdot \theta_p(w) \right] e^{iwt} \quad (1.67)$$

ficamos com:

$$V(w) = \left\{ \frac{pI_0}{2K\varepsilon_0} \left[ \left( \frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right) \left\{ 2(b_{sg} r_g + 1) - [(r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\beta_s L_s} \right\} \right. \right. \\ \left. \left. + \left( \frac{\eta_p e^{-\beta_s L_s}}{K_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right\} \right] \right. \\ \left. \div \left[ (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] \right\} \quad (1.68)$$

A equação **(1.68)** já não apresenta mais parâmetros do suporte. Para o caso da SPPE, onde temos o sensor opticamente opaco e termicamente grosso, como já foi descrito, agora temos para a amostra um comportamento termicamente grosso e opticamente opaco.



Desse modo, as seguintes aproximações podem ser feitas:

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

$$r_s > 1 \Rightarrow e^{-\sigma_s L_s} = 0$$

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

Portanto, para a SPPE nas condições experimentais colocadas acima, temos as seguintes equações:

Amplitude do sinal fotopiroelétrico:

$$V(w, L_s) = A \left[ \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) w} \right] e^{-\left(\frac{w}{2\alpha_s}\right)^{1/2} \cdot L_s} \quad (1.69)$$

Fase do sinal fotopiroelétrico:

$$\varphi(w, L_s) = - \left[ \frac{\pi}{2} + \left(\frac{w}{2\alpha_s}\right)^{1/2} \cdot L_s \right] \quad (1.70)$$

Essas equações, **(1.69)** e **(1.70)**, são as que usamos para determinar a difusividade térmica das amostras na célula SPPE. Pode-se perceber que é possível calcular a difusividade tanto pela amplitude do sinal como pela fase do sinal.

A partir disso, podemos obter a difusividade térmica das amostras a partir do coeficiente angular ( $S$ ) da reta obtida pelos dados (logaritmo da amplitude do sinal e no caso da fase em radianos). As medidas podem ser feitas de duas maneiras:

variando-se a frequência de modulação e fixando a espessura da amostra, ou fixando uma frequência e variando a espessura da amostra. No caso da variação de frequência, o comportamento é linear considerando o logaritmo da amplitude do sinal e raiz da frequência, e para a fase, fase em radianos e raiz da frequência. Já para variação de espessura, para um comportamento linear considera-se o logaritmo da amplitude do sinal e da fase em radianos em função da espessura da amostra. As equações finais usadas são, para variação de frequência e espessura, respectivamente:

$$S_{freq} = \left( \frac{\pi L^2}{\alpha_s} \right)^{1/2} \text{ e } S_{esp} = \left( \frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2} \quad (1.71)$$

No caso do nosso experimento e nossas medidas não consideramos este efeito, no entanto, Chirtoc e colaboradores perceberam que em alguns casos há de se considerar a refletância da onda térmica sobre a superfície metalizada do sensor. Podemos chamar a refletância de:

$$R(\lambda) = \left| \frac{1 - N(\lambda)}{1 + N(\lambda)} \right|^2 \quad (1.72)$$

onde  $N = n' + in''$ , que é o índice de refração complexo do meio (no caso a amostra).

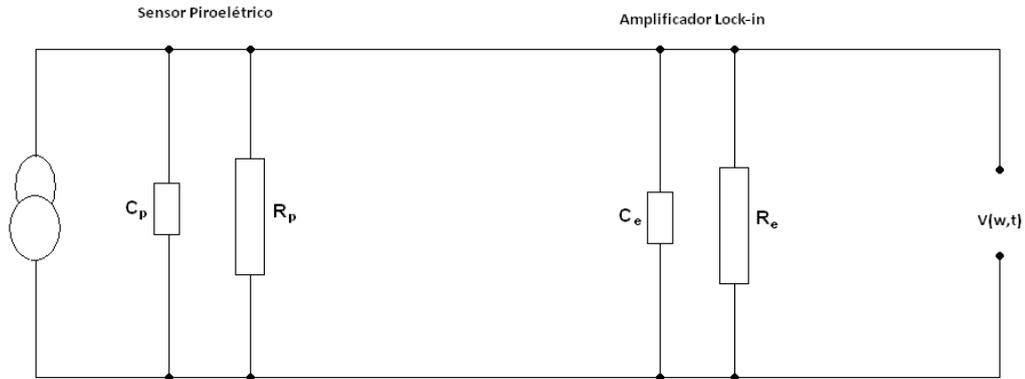
Em alguns casos, há de se considerar também a influência da eletrônica de detecção. Podemos expressar a eletrônica da seguinte maneira:

$$V(w,t) = \frac{\rho A}{C} \left[ \theta_p(w,t) - \frac{1}{\tau_e} e^{t/\tau_e} \int_0^t e^{-t'/\tau_e} \theta_p(w,t') dt' \right] \quad (1.73)$$

Considerando  $\tau_e = RC$ , a constante de tempo do sistema sensor-eletrônica de detecção, com  $R$  e  $C$  equivalentes em paralelo, obtém-se:

$$R = \frac{R_p R_e}{R_p + R_e}$$

$$C = C_p + C_e$$



$$V(w,t) = \frac{iw\tau_e L_p}{K\varepsilon_0(1+iw\tau_e)} \theta_p(w) e^{iwt} \quad (1.74)$$

Para se resolver  $\theta_p(w)$ , deve-se incluir na equação de difusão do calor para a amostra os termos de fonte considerando as reflexões do feixe na interface amostra-sensor. Esses termos são:

$$\frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s} e^{\beta_s(x+d_1)} + \frac{RI_0 \beta_s \eta_s}{2k_s} e^{-\beta_s L_s} \cdot e^{-\beta_s(x+d_2)} \quad (1.75)$$

### 1.3. Montagem da célula PPE

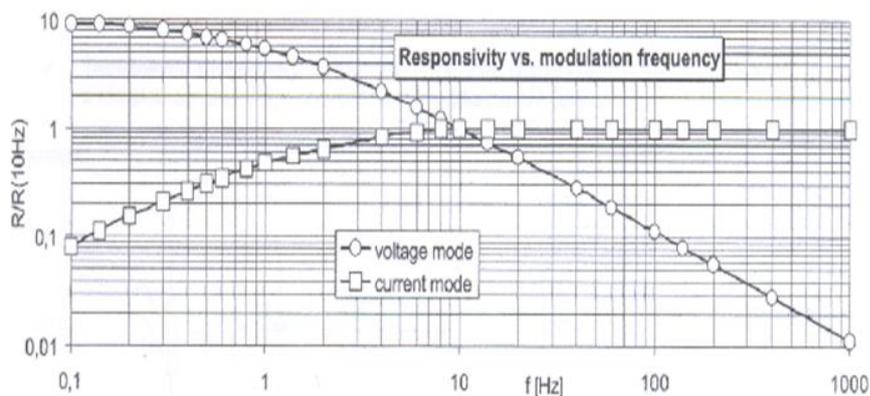
A célula fotopiroelétrica foi confeccionada de modo a reproduzir todas as condições impostas pelo modelo matemático e pelas condições de contorno adotadas.

Para que a condição de termicamente grosso do sensor fosse adotada, foram usados dois tipos de sensores, um PVDF de 110  $\mu\text{m}$  e um tantalato de lítio de 520  $\mu\text{m}$ . Para o PVDF, a frequência de corte é 1,6Hz e para o LiTaO<sub>3</sub> esta frequência é 1,54Hz. Desse modo, fazendo tanto a varredura de espessura da amostra de 200 a 600  $\mu\text{m}$  na frequência fixa de 3Hz ou varredura de frequência de 6 a 9Hz, o sensor estará no regime termicamente grosso. Estas mesmas condições garantem a

amostra termicamente grossa, desde que sua difusividade térmica seja da ordem de  $1 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$  e sua espessura esteja acima de  $80 \mu\text{m}$ .

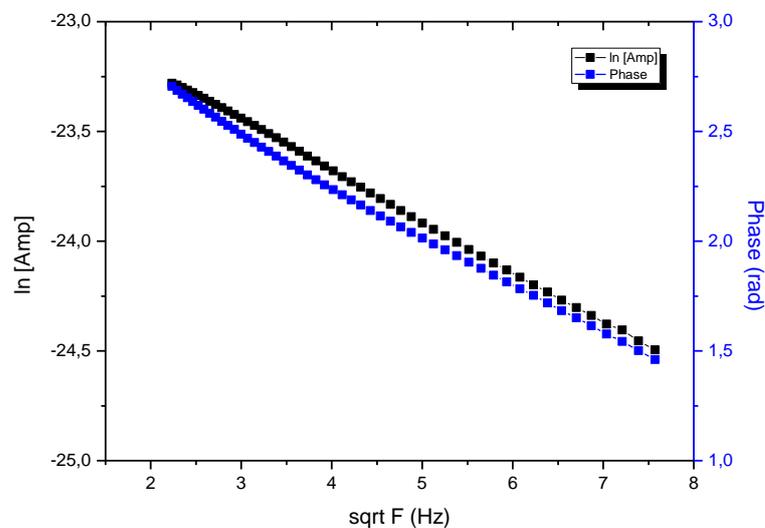
A condição de absorção superficial de toda radiação incidente foi estabelecida usando-se um vidro com espessura de  $0,5 \text{ mm}$  com deposição de alumínio e depois pintado de preto por tinta *spray*. Desse modo, toda radiação era absorvida na superfície e somente calor proveniente de decaimento não radiativo se propagava pela amostra. O uso do vidro pode ser desconsiderado das equações devido sua efusividade ser bem próxima a da água [21]. Também de acordo com a referência anterior, a normalização foi realizada com uma fina camada da água, de modo que ela funcionasse apenas como fluido de acoplamento térmico entre o vidro e a amostra. A normalização é realizada de modo a se eliminar qualquer contribuição externa, contribuição do sensor entre outros fatores, para que se pudesse eliminar ruídos e, assim, aumentar a precisão das medidas.

A figura 1.6 abaixo representa o comportamento do sensor de  $\text{LiTaO}_3$  com a frequência, com luz incidindo diretamente sobre sua superfície. Do gráfico, podemos concluir que a menor contribuição externa provém da utilização do modo corrente no amplificador *lock-in* [22]. Um semelhante comportamento também é observado para outros tipos de sensores piroelétricos, onde a resposta do sinal PPE do sensor no modo tensão sempre varia mais com a frequência do que o modo corrente.



**Figura 1.8: Resposta do sensor em relação à frequência de modulação [23]**

Para as medidas de calibração da célula por varredura de frequência, com amostras de parâmetros conhecidos, a normalização foi feita utilizando uma fina camada de água entre o vidro pintado de preto e sensor. Camada com espessura suficiente para eliminar qualquer quantidade de ar e garantir o bom contato térmico entre o vidro e o sensor. A figura 1.7 abaixo representa a normalização feita desta maneira para o sensor  $\text{LiTaO}_3$ , que foi utilizado para medidas com variação de frequência.



**Figura 1.9: Resposta do sensor em função da frequência com água como fluido de acoplamento**

Essa resposta do sinal com a água para normalização foi obtida numa região de frequência de maior interesse por problemas de evaporação da água com o tempo. Este fato impediu uma análise para maiores regiões de frequência.

Para as medidas com variação de espessura foram realizados alguns testes com parâmetros bem conhecidos, como água e etileno glicol, a fim de garantir os resultados da célula obtidos para amostras com parâmetros desconhecidos.

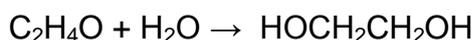
## 2. MATERIAIS

---

### 2.1. Amostras padrão

Para garantirmos a confiabilidade da célula SPPE, utilizamos algumas amostras com difusividade bastante difundida na literatura. Estas amostras foram: etileno glicol, água e margarina com 80% de lipídios.

O etileno glicol é um álcool com 2 grupos –OH. É inodoro, incolor e possui um sabor levemente doce, no entanto sua ingestão é considerada tóxica. Ele é produzido a partir da reação de óxido de etileno com água. Representando essa reação:



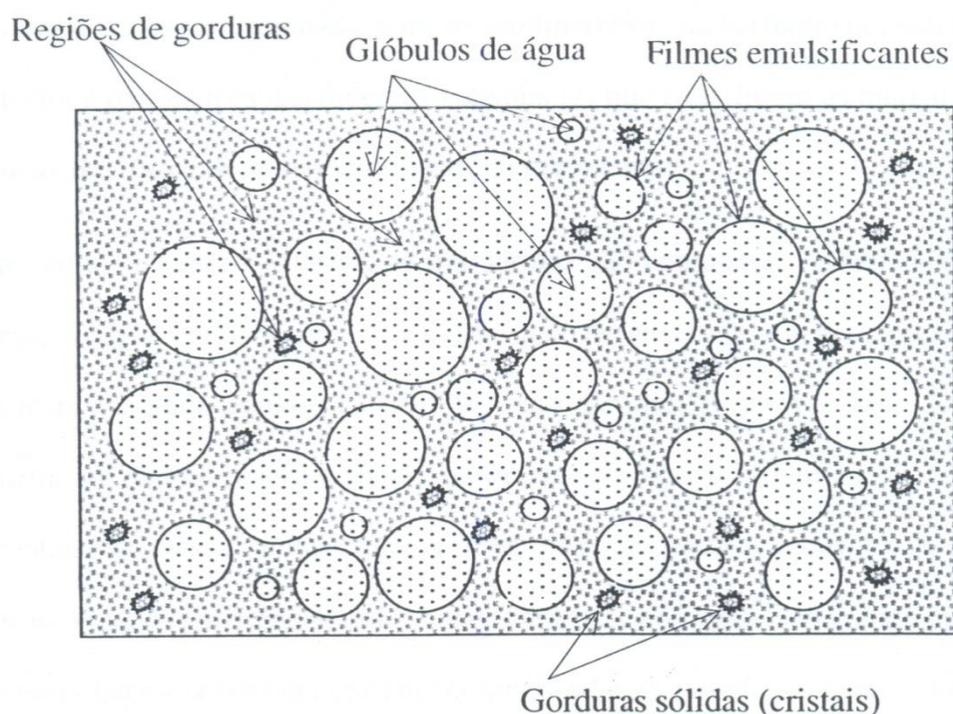
A água que utilizamos foi destilada. Teoricamente ela é livre de impurezas e contém somente moléculas de água (H<sub>2</sub>O). Porém sabe-se que ela facilmente absorve dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera. Ela é bastante usada em laboratórios e pela indústria como solvente ou reagente.

A margarina com 80% de lipídios foi usada para verificar a aplicabilidade da célula com materiais pastosos. As margarinas são compostos alimentícios cuja composição é bastante complexa. Seus principais componentes são as gorduras de origem vegetal e água. As gorduras, por definição, são compostos orgânicos que possuem moléculas formadas pela composição de três ácidos graxos com uma molécula de álcool glicerol (triglicerídeos). Elas podem se apresentar tanto na forma líquida como sólida. Como as gorduras são de vários tipos e de diferentes origens, apresentam pontos de fusão diferentes e, conseqüentemente, as margarinas, como produto final não apresentam ponto de fusão bem definido [23].

Como já se sabe, gordura e água não se misturam em condições normais. O processo de fabricação das margarinas envolve a preparação de duas fases: emulsificação e resfriamento.

Na emulsificação, as gorduras são submetidas a altas temperaturas, em torno de 130°C, de modo que fiquem completamente fundidas. Nesta etapa são

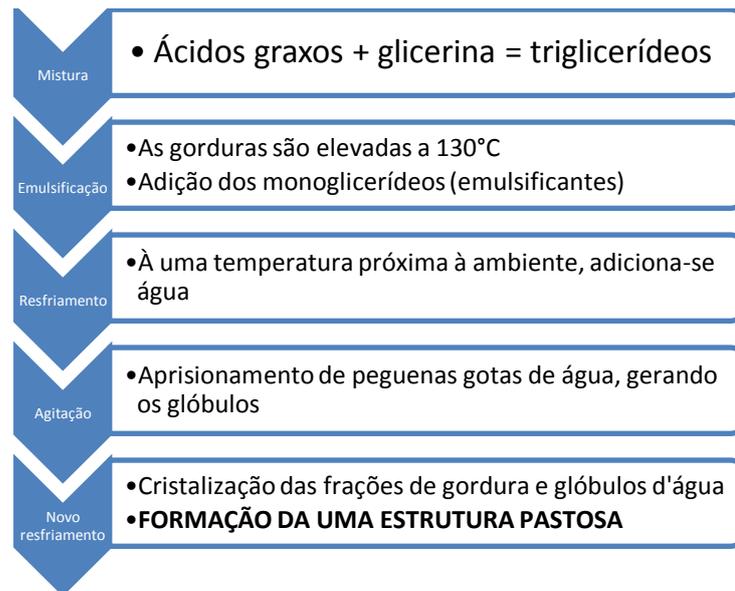
adicionados os emulsificantes. A temperatura é, então, reduzida a um valor próximo à ambiente. Aqui água é adicionada à mistura e depois há um processo de intensa agitação [24]. Neste processo, pequenas gotas de água são aprisionadas em espaços bem definidos, devido às propriedades que os emulsificantes têm de se agregarem eletrostaticamente na interface óleo-água, criando uma fina película e formando estruturas conhecidas como glóbulos [25]. O resultado do processo de emulsificação é apresentado na figura 2.1 a seguir.



**Figura 2.1: Estrutura interna de uma emulsão na margarina**

Essa mistura então é resfriada para que os diversos tipos de gordura fiquem parcialmente cristalizados. A partir daí, todos esses compostos formam uma estrutura pastosa (a margarina). Esta estrutura pastosa se mantém estável em temperaturas abaixo de 35°C [24].

Em resumo, o processo de produção da margarina pode ser descrito como apresentado na figura 2.2 a seguir.



**Figura 2.2: Processo de produção da margarina**

Em termos de propriedades térmicas, é por meio do valor médio dos parâmetros de cada componente da margarina que sua propriedade é determinada.

## 2.2. Biodiesel

### 2.2.1. Histórico

A preocupação com a utilização de biocombustíveis surgiu com Rudolf desde o início da década de 1910, com a afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo”. [26]. “O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente” [27]. Na época esta idéia foi desestimulada devido à grande oferta de petróleo e ao baixo rendimento do biocombustível.

O processo de transesterificação de óleos vegetais foi conduzido pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick muitos anos antes do motor de ciclo diesel entrar em funcionamento. Um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado deu-se no abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores

norte-americanos durante a década de 40, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas, no período de guerra [28].

No Brasil os primeiros biocombustíveis foram produzidos a partir do óleo extraído de grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas impróprias para o consumo humano, foi utilizado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina e do éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel [26].

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

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

### **2.2.2. O que é o biodiesel**

Biodiesel é o nome de um combustível produzido através de recursos renováveis e possui combustão limpa. O biodiesel está isento da utilização do petróleo (recurso esgotável e de queima nociva ao ambiente), mas como forma de amenizar as consequências da queima do diesel puro, o biodiesel pode ser adicionado a ele formando uma mistura. A utilização deste biocombustível pode ser feita sem qualquer modificação em motores a diesel. Além disso, não é tóxico, é biodegradável e é simples de ser usado [29].

De acordo com a ANP – Agência Nacional do Petróleo, pela portaria nº. 255/2003, definiu o significado do biodiesel como sendo um combustível composto de mono-alkilésteres (mono – um; alkil - cadeia de carbono; ésteres - produto da reação de um ácido (geralmente orgânico) com um álcool) na reação conhecida como esterificação (onde o oxigênio não é ligado ao hidrogênio e sim ao carbono)

de ácidos graxos (longas cadeias de carbono e hidrogênio com um grupo ácido (-COOH) em uma das extremidades, reagem com álcoois produzindo ésteres) de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100 (100% de biodiesel) [30].

### **2.2.3. Vantagens e características**

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

- Baixo risco de explosão por precisar de uma fonte de calor acima de 148°C para queimar (ou seja, fácil de transportar e armazenar);
- Ótima lubrificação e maximização da vida útil do motor;
- A princípio, não é necessário realizar mudanças nos motores, tanto de caminhões ou tratores, ou qualquer outra máquina movida a diesel.
- Melhora na saúde pública e qualidade de vida devido à menor emissão de gases poluentes, como CO<sub>2</sub> ou enxofre.

Além dessas vantagens, o biodiesel também favorece nas áreas sócio-econômicas atuando como elemento regulador do mercado de óleos vegetais. Como isso ocorre? Através do aproveitamento de resíduos agrícolas, industriais, redução de material enviado a aterros sanitários e também da poluição atmosférica nos grandes centros urbanos, geração de empregos e ainda contribui para a fixação do homem no campo [29,30].

Comparado a outros países, o Brasil, geograficamente, tem grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas. Desse modo, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. Para dar certo, “vantagens” políticas e econômicas também teriam que favorecer. A Tabela 2.1 apresenta as vantagens do biodiesel quando comparado ao óleo diesel.

**Tabela 2.1: Comparação entre o biodiesel e o óleo diesel [31]**

<b>Comparação entre o biodiesel e o óleo diesel</b>		
<b>Propriedades</b>	<b>biodiesel</b>	<b>diesel</b>
Cetanagem	51-62	44-47
Lubricidade	Maior que o diesel quando comparado com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubrificação
Biodegradabilidade	Alta	Muito baixa
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Oxigênio	11% de oxigênio livre	Muito baixo
Aromáticos	Não possui	18% - 22%
Enxofre	Nenhum	0,05%
Ponto de névoa <sup>1</sup>	Próximo ao do diesel	
Contaminação por derramamento	Nenhum	Muito alto
Ponto de ignição	148°C – 204°C	52,0°C
Compatibilidade com outros materiais	Degradação natural de polímeros butílicos	Efeito não natural em polímeros butílicos
Transferência e estocagem	Nenhum risco em nenhum das atividades	Altamente perigoso
Valor calorífico	2% maior do que o do diesel	
Suprimento renovável	Renovável	Não renovável
Processo produtivo	Reação química	Reação química e fracionamento
Composição química	Ésteres de alquila (metila, etila)	Hidrocarbonetos

Se o potencial do Brasil fosse aproveitado através da alta tecnologia existente hoje, o uso de biocombustíveis estaria contribuindo muito para um mundo menos poluído e mais saudável de maneira geral.

<sup>1</sup> Temperatura em que o líquido por refrigeração começa a ficar turvo.

A Figura 2.3 descreve o processo químico de produção do biodiesel. O processo se dá na adição de álcool ao óleo. Esta mistura passa por um processo de transesterificação na qual se utiliza um catalisador e deste processo origina-se o éster. O catalisador mais empregado é a base hidróxido de potássio na proporção de 0,4%. Estudos mostraram que um meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que o meio ácido [32].



**Figura 2.3: Esquema do processo de produção do biodiesel**

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

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

A utilização do biodiesel além de reduzir a dependência dos derivados do petróleo, ainda proporcionará vantagens ambientais, por reduzir as concentrações de poluentes atmosféricos como os particulados e os hidrocarbonetos, entre outros poluentes, que podem ser verificados na tabela 2.2. Todavia, diferentemente do

combustível fóssil, o CO<sub>2</sub> liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante a fotossíntese das oleaginosas [33].

**Tabela 2.2: Emissão de poluentes (biodiesel em relação ao diesel) [34]**

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

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

Em relação à produtividade das oleaginosas, verifica-se que o dendê apresenta maior rendimento em óleo, enquanto o algodão o menor rendimento. Esse rendimento pode estar relacionado ao diâmetro de cada semente (de onde se extrai o óleo). A tabela 2.3 apresenta outras produções de várias oleaginosas.

**Tabela 2.3: Características de alguns vegetais oleaginosos de potencial uso energético [35]**

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

### 2.3. Gorduras *trans* e suas aplicações

As gorduras e óleos têm grande aplicação comercial, principalmente na indústria alimentícia. É por meio da ingestão desses componentes que nosso corpo produz energia para as atividades diárias.

Os lipídeos são responsáveis por diversos fatores que implicam na indústria alimentícia. Eles são responsáveis pelo transporte de calor nos processos de fritura, são carreadores<sup>2</sup> de vitaminas e são responsáveis pelo aroma. Também dão consistência e características de ponto de fusão aos produtos em que estão presentes [36]. Além destes fatores, influem sobre qualidade de estocagem, sabor, estabilidade, estrutura e características visuais dos alimentos [37].

A formação dos ácidos graxos *trans* (AGT), é variada. Estima-se que a maior parte dos AGT da dieta provém dos laticínios, mas também podem ser formados por desodorização de óleos vegetais e processos de frituras de alimentos [38,39,40]. No entanto, 90% dos AGT em alimentos derivam-se do processo de hidrogenação parcial dos óleos [41,42].

A hidrogenação no Brasil teve como meta a criação de *shortenings* (gorduras técnicas), margarinas e gorduras para frituras, desde a década de 50 [43]. O objetivo da hidrogenação é modificar a composição, estrutura e consistência de um óleo. Por meio deste processo, o produto final pode ser empregado como margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos, sorvetes, produtos para panificação, massas, entre outros [39]. No processo, algumas duplas ligações são eliminadas. Neste caso temos uma hidrogenação parcial. Quando todas as duplas ligações são quebradas, temos um óleo totalmente hidrogenado [44].

Uma vez que possuem maior ponto de fusão em relação aos isômeros *cis* e possuem níveis de sólidos maiores e desejáveis, de início a formação dos isômeros *trans* foi considerada uma vantagem tecnológica. As aplicações desses produtos em alimentos são as mais variadas. A tabela abaixo representa a proporção desses isômeros para cada aplicação.

---

<sup>2</sup> São proteínas (e também aceleradores) de transporte.

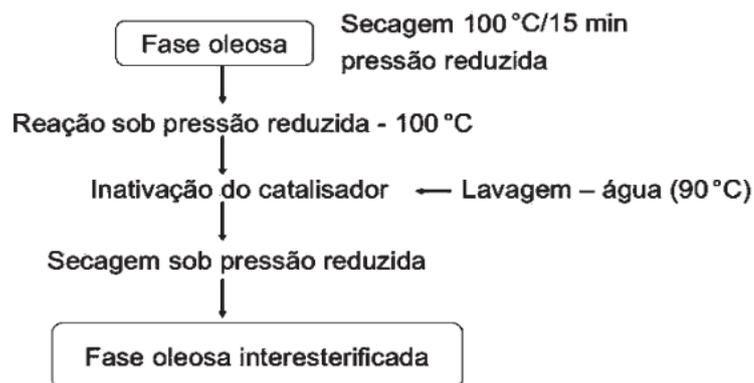
**Tabela 2.4: Gorduras *trans* e suas aplicações em função do teor de isômeros [43]**

Aplicação	Teor de isômeros <i>trans</i> (%)
Sopas e caldos	32,3 – 36,4
Coberturas e granulados de chocolate	1,3 – 49,9
Pães e bolos	19,5 – 29,9
Biscoitos recheados	21,4 – 48,3
Sorvetes, cremes e margarinas	27,0 – 36,3
Frituras	7,7 – 30,4
Doces e confeitos	3,3 – 40,3

Uma forma de tentar reduzir os isômeros *trans* dos alimentos é por meio do processo de interesterificação, alternativa ao processo de hidrogenação parcial. A interesterificação não promove a isomerização de duplas ligações ou afeta o grau de saturação das moléculas, mas sim permite uma redistribuição dos ácidos graxos nas moléculas resultando na modificação triacilglicéridica. O que acontece são quebras simultâneas de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas glicéridicas [45,46].

Atualmente, são empregados dois tipos de interesterificação: a enzimática e a química. No processo enzimático são utilizados biocatalizadores para promover a mudança das ligações químicas. Já no processo químico, mais amplamente utilizado, os catalisadores são bases, ácidos ou metais. O de uso mais corrente é o metóxido de sódio (MeONa) [43].

A interesterificação química consiste na adição do catalisador em proporções adequadas para sua rápida e completa dispersão nos óleos e gorduras, estas isentas de água e já aquecidas. Após o tempo de reação, a adição de água inibe a ação do catalisador deixando como produto final uma fase oleosa interesterificada. A figura abaixo esquematiza o processo adotado.



**Figura 2.4: Esquema do processo de interesterificação química [43]**

Após o processo e o rearranjo da molécula, ocorrem mudanças nas propriedades físico-químicas da fase oleosa, que resultarão nas mais variadas aplicações. Na maioria dos casos, a matéria resultante possui consistência característica na produção das gorduras técnicas, os *shortenings* [47,48].

As amostras utilizadas para análise deste trabalho foram misturas de óleo de soja totalmente hidrogenado(HSBO) em óleo de soja (SO), variando a concentração SO:HSBO de 90 a 10%, antes e depois do processo químico de interesterificação química.

### 3. RESULTADOS

---

A seguir serão apresentados resultados para amostras com propriedades bastante conhecidas com a finalidade de verificar o desempenho da metodologia e do aparato experimental quanto à precisão e reprodutibilidade.

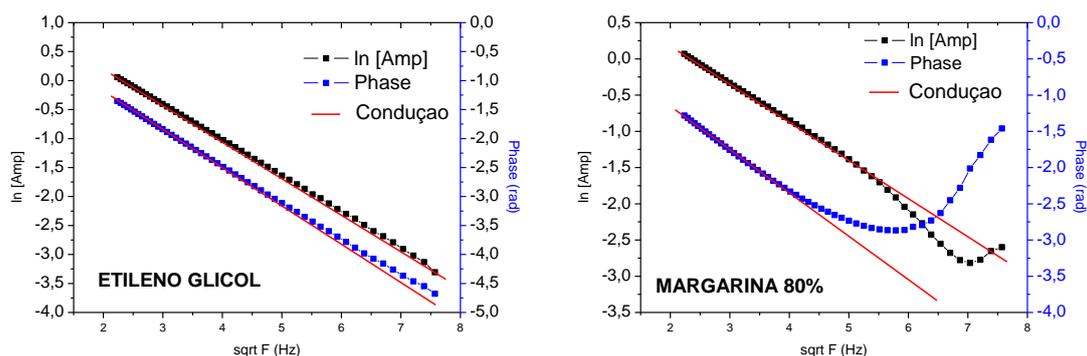
Para todas as medidas utilizamos o modo corrente no amplificador *lock-in*. Com este modo a contribuição da resistência é reduzida, assim como a influência da capacitância do sensor e dos cabos [22].

#### 3.1. Medidas com variação de frequência e espessura fixa

Para as medidas com variação de frequência definimos a espessura da amostra em 100  $\mu\text{m}$ . Essa espessura foi definida com auxílio de um micrômetro acoplado a uma peça cilíndrica de alumínio, de forma “chapéu”. Realizamos a variação de frequência na faixa de 5 a 60 Hz, com passo de 5%, garantindo as condições de contorno. O sensor utilizado foi o  $\text{LiTaO}_3$  com espessura de 520  $\mu\text{m}$ . O laser utilizado foi o de diodo da Coherent com comprimento de onda de 632nm a uma potência de 24 mW.

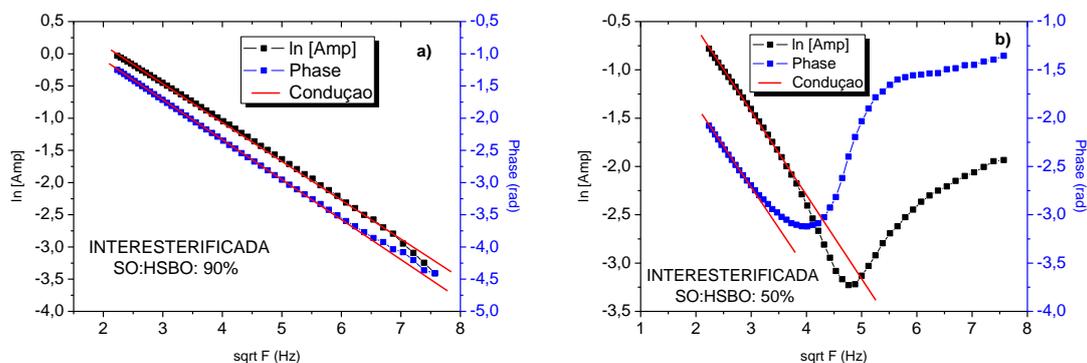
Para as medidas com variação de frequência realizamos um trabalho de 4 a 5 repetições para que pudéssemos ter um dado confiável e reprodutivo. Isso se fez necessário para a sistemática de amostras com variação nas concentrações de óleo de soja totalmente hidrogenado em óleo de soja. O que foi percebido, tanto nestas amostras como nas amostras padrão de caracterização da célula, foi uma contribuição adicional à transferência de calor por condução no sinal PPE. Em algumas amostras, as com menos fração de sólidos, como etileno glicol ou a mistura interesterificada com 90% de óleo de soja, essa contribuição foi menos perceptível do que nas com mais fração de sólidos, como a margarina ou a mistura não interesterificada com 50% de óleo de soja. Isto indica a existência de uma contribuição adicional ao sinal do modelo considerando a transferência de calor somente por condução, que corresponde à maioria dos casos.

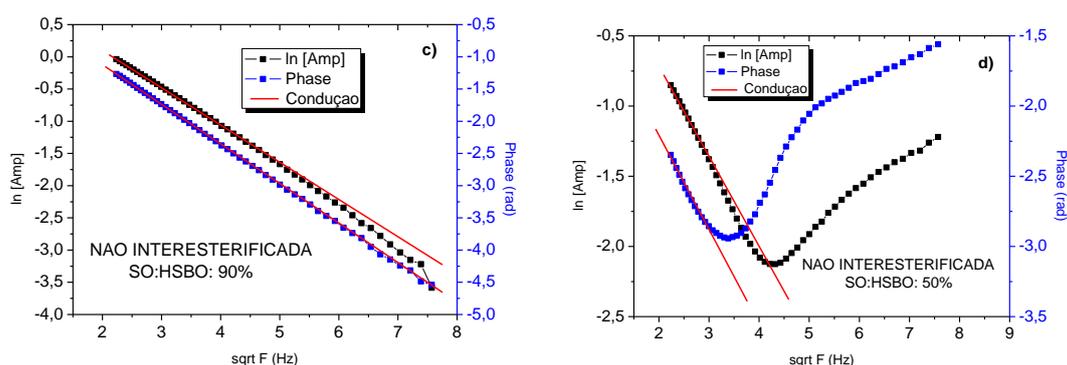
A Figura 3.1 abaixo representa as curvas obtidas pela varredura de frequência de 5 a 60Hz, tanto para o etileno glicol (onde a contribuição é imperceptível) como para a margarina, onde a contribuição adicional ao sinal PPE passa a ser significativa a partir da frequência 32 Hz. As linhas vermelhas representam o modelo teórico adotado (contribuição do sinal devido apenas pela contribuição por condução) e como os dados obtidos seriam esperados.



**Figura 3.1: Sinal PPE obtido por variação de frequência para etileno glicol e margarina**

No decorrer do experimento com amostras com maior concentração de óleo de soja hidrogenado em óleo de soja, tanto nas misturas interesterificadas como nas misturas não interesterificadas, essa contribuição já era notadamente significativa desde frequências menores. Os gráficos da figura 3.2 a seguir representa as curvas adquiridas para concentrações de SO:HSBO de 90% e 50% para ambas as misturas. A ordem de grandeza do sinal em relação às frequências usadas está em torno de nA (nanoampéres) para frequências baixas e pA (picoampéres) para altas frequências.





**Figura 3.2: Representação do efeito para as amostras: a) interesterificada SO:HSBO 90%; b) interesterificada SO:HSBO 50%; c) não interesterificada SO:HSBO 90%; d) não interesterificada SO:HSBO 50%**

A partir dos gráficos acima pode-se observar visualmente onde a contribuição adicional passou a ser relevante a partir de diferentes frequências para diferentes amostras. A estas frequências chamaremos de típicas. A tabela abaixo apresenta esses diferentes valores em função das amostras analisadas.

**Tabela 3.1: Valores de frequência típica para as gorduras *low trans***

Concentração SO:HSBO (%)	Frequência Típica (Hz)			
	Interesterificada		Não Interesterificada	
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase
50	20	12	22	12
60	25	16	23	12
70	36	27	29	20
80	> 60	55	30	20
90	> 60	> 60	36	25

Com os dados obtidos, podemos afirmar que as fases sempre apresentam frequências típicas menores, isto é, provavelmente são mais afetadas pela contribuição adicional do que as amplitudes. Além disso, quanto menor a concentração de óleo de soja hidrogenado menor é o distúrbio no sinal (ou este ocorre mais tarde em frequência).

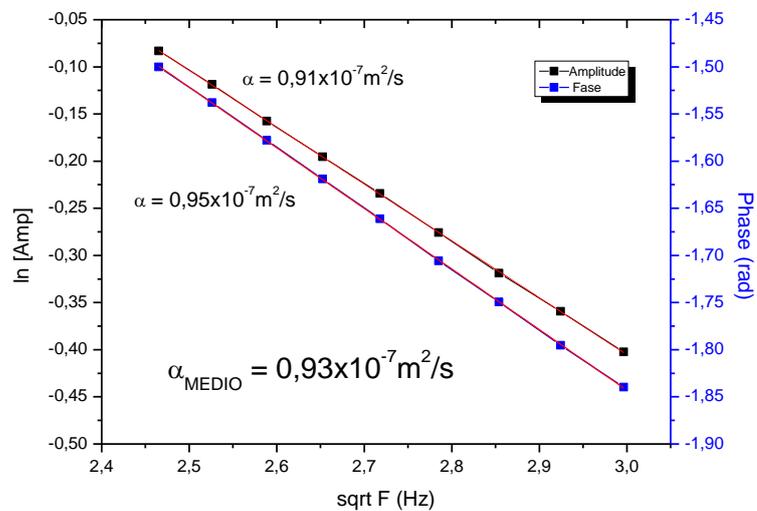
Uma possível causa que justifica essa contribuição adicional foi a observada por Matvienko e Mandelis [49]. Neste trabalho eles avaliam o comportamento de amostras com alto grau de emissão e absorção de infravermelho em uma configuração de cavidade ressonante. Para elas a radiação absorvida no alumínio e transformada em calor é transmitida pela amostra até chegar à interface amostra-sensor. Neste caso é possível que parte da radiação seja refletida de volta a amostra, novamente absorvida e reemitida, incluindo na amostra outras fontes de calor. Além disso, neste caso, a transferência de calor por ondas eletromagnéticas também é considerada juntamente com a transferência de calor por condução. Os autores estudaram ar e água com seu modelo considerando condução e radiação como contribuições ao sinal fotopiroelétrico. Para a água que tem coeficiente de absorção e emissividade grandes no infravermelho, o ajuste de dados experimentais foi excelente com o modelo completo. Já para o ar, que tem esses parâmetros pequenos, não há diferença entre os ajustes considerando ou não a contribuição por radiação.

Uma vez que nossa configuração experimental é muito semelhante à da cavidade ressonante, como perspectiva futura de trabalho pretende-se adicionar ao nosso modelo a contribuição da transferência de calor por radiação e verificar se efetivamente justificará as anomalias que observamos no sinal a partir de determinadas frequências de modulação. No caso positivo, a partir desta metodologia será possível determinar a emissividade da amostra no infravermelho. Para as amostras que passaram ou não pelo processo de interesterificação não temos dados na literatura a respeito dos coeficientes de absorção e emissão de infravermelho e sua obtenção seria uma contribuição adicional da metodologia para o estudo desses materiais.

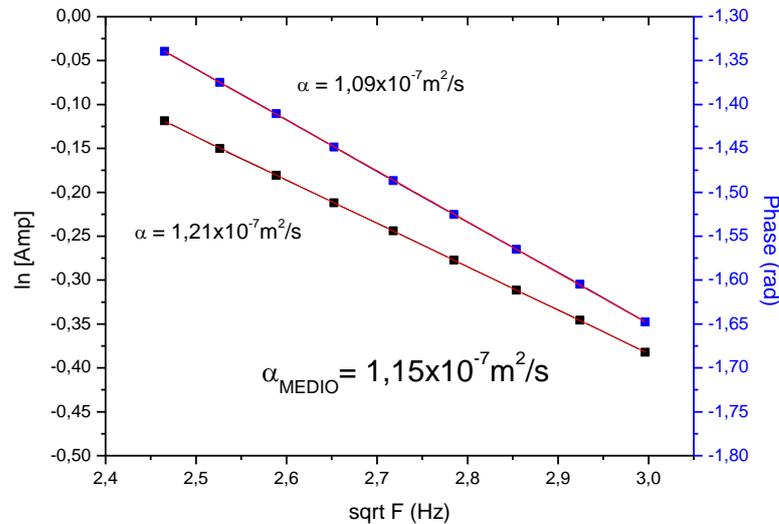
Uma vez que o modelo matemático adotado permite a obtenção da difusividade térmica tanto por fase como amplitude do sinal PPE, considerando apenas a transferência de calor por condução, a possível contribuição adicional por radiação deve ter afetado nossos resultados. O que aconteceu foi que os valores da difusividade obtidos por fase e amplitude divergiram um pouco entre si (0 a 20%), quando o que deveria ocorrer seria obter resultados bem parecidos por ambos os modos.

Uma breve simulação foi feita para verificar na medida da difusividade térmica a maior ou menor sensibilidade do sinal, pela amplitude e pela fase. Observou-se um resultado parecido para ambos os casos. Em função disso, trabalhamos com todos os resultados de difusividade adquiridos por amplitude ou fase do sinal PPE em cinco repetições de medidas para a série de amostras com concentrações diferentes. O resultado final envolvendo médias das medidas Figura 3.5 será apresentado à frente.

No sentido de verificar o desempenho e proceder à calibração da célula de medida construída realizamos experimentos com materiais com propriedades térmicas conhecidas na faixa de frequência onde o modelo adotado tinha boa concordância com os dados obtidos (variação de frequência de 6 a 9Hz). As amostras com propriedades já conhecidas foram o etileno glicol (líquido) e a margarina (pastoso). Os resultados estão apresentados na Figura 3.3 e na Figura 3.4 abaixo.



**Figura 3.3: Valores de difusividade pela amplitude e fase do sinal para o etileno glicol**



**Figura 3.4: Valores de difusividade pela amplitude e fase com variação de frequência para margarina 80%**

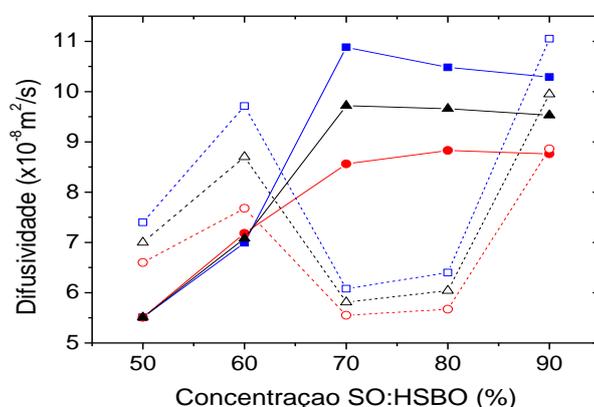
Os valores obtidos de  $0,93 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$  para o etileno glicol e  $1,15 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$  para a margarina estão de acordo com os encontrados na literatura [23,50,51,52,53], garantindo a confiabilidade da célula.

Todas as condições, como espessura da amostra, região de frequência analisada e modo de aquisição dos dados adotadas para as amostras padrão (etileno glicol), também foram adotadas para as amostras com parâmetros térmicos ainda desconhecidos. De qualquer forma, no início e fim de cada medida, o etileno glicol era novamente analisado para garantir os resultados obtidos com qualquer amostra.

O gráfico a seguir, Figura 3.5, representa o comportamento da difusividade térmica para amostras interesterificadas e não interesterificadas de misturas de óleo de soja com soja totalmente hidrogenado (SO:HSBO), de 90 a 10%.

Os quadrados representam a média da difusividade obtida pela amplitude e os círculos a média da difusividade obtida pela fase do sinal PPE. Os triângulos, por sua vez, correspondem à média dos valores obtidos tanto por amplitude como por fase.

Apesar de certa divergência entre alguns dos resultados obtidos por amplitude e fase, o comportamento das amostras mostrou-se bastante reprodutivo, considerando-se as cinco repetições realizadas. As linhas e pontos cheios representam as misturas que passaram pelo processo de interesterificação. As linhas pontilhadas e os pontos vazios são as amostras que não passaram pelo processo. Os pontos azuis são as médias obtidas somente por amplitude. Os pontos vermelhos são as médias obtidas por fase. Os pontos pretos são as médias gerais obtidas, considerando amplitude e fase.



**Figura 3.5: Valores de difusividade para as amostras interesterificadas e não interesterificadas obtidas por fase, amplitude e a média das medidas**

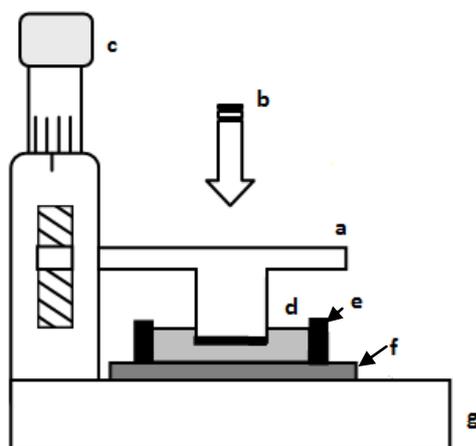
Abaixo a tabela com resultados para amostras interesterificadas e não interesterificadas. O erro estatístico foi obtido por meio do desvio médio padrão da repetição das medidas.

**Tabela3.2: Valores de difusividade obtidos por amplitude, fase e a média entre eles**

Concen- tração	Difusividade ( $\times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ )					
	Mistura Interesterificada			Mistura Não Interesterificada		
SO:HSBO (%)	Média Amplitude	Média Fase	Média Geral	Média Amplitude	Média Fase	Média Geral
50	5,5 ± 0,1	5,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2	7,4 ± 0,5	6,6 ± 0,9	7,0 ± 0,7
60	7 ± 1	7,2 ± 0,3	7,1 ± 0,6	9,7 ± 0,8	7,7 ± 0,2	9 ± 1
70	10,9 ± 0,2	8,6 ± 0,4	10 ± 1	6,1 ± 0,6	5,6 ± 0,4	5,8 ± 0,5
80	10,5 ± 0,4	8,8 ± 0,3	9,7 ± 0,8	6,4 ± 0,5	5,7 ± 0,3	6,0 ± 0,4
90	10,3 ± 0,5	8,8 ± 0,3	9,5 ± 0,8	11,1 ± 0,4	8,9 ± 0,2	10 ± 1

### 3.2. Medidas com variação de espessura e frequência fixa

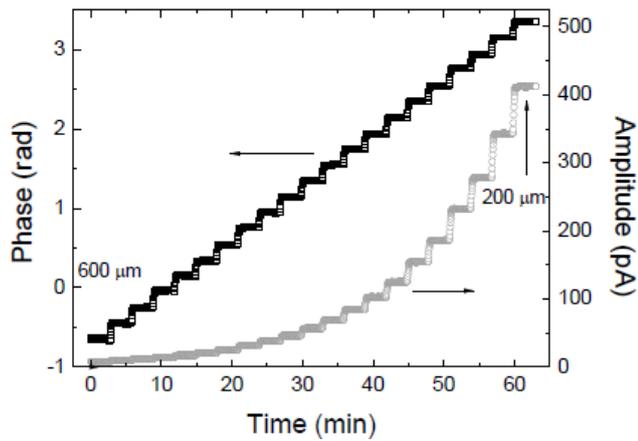
Também foram realizados experimentos com variação da espessura da amostra onde o sensor utilizado foi o PVDF de espessura 110  $\mu\text{m}$ . A amostra foi acomodada com um anel de metal, vedado com silicone, com maior diâmetro que o cilindro do *chapéu*. O laser utilizado foi o de  $\text{Ar}^+$  a uma potência de 120 mW e no comprimento de onda de 514nm. Como a fonte deste laser não é modulável foi necessária a utilização de um modulador acústico-óptico. A frequência fixa utilizada para variação de espessura foi de 3,0Hz, a qual consideramos com baixa influência da contribuição adicional da transferência de calor por radiação e acima da frequência de corte tanto da amostra como do sensor, garantindo o regime termicamente grosso para ambos. Abaixo uma figura representando o esquema utilizado para variação de espessura da amostra.



**Figura 3.6: Esquema da célula para variação de espessura da amostra. a) *chapéu*, b) luz modulada, c) micrômetro, d) amostra, e) anel metálico, f) sensor piroelétrico, g) suporte.**

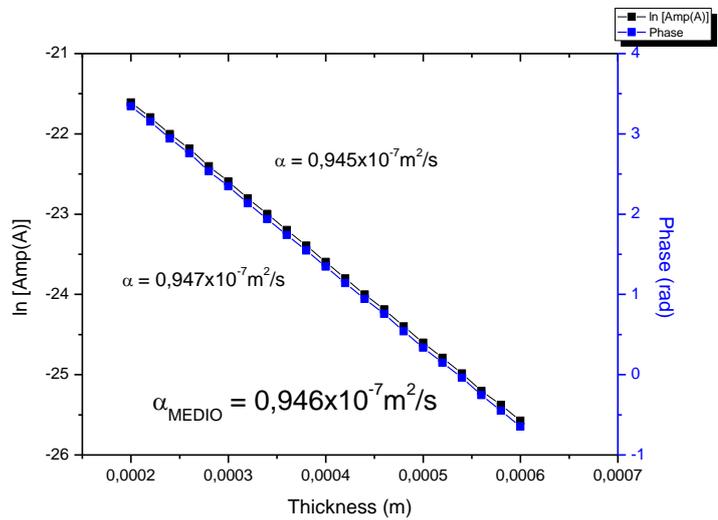
A variação de espessura, assim como proposto por Shen e Mandelis [54,55], foi feita no intervalo entre 200 e 600  $\mu\text{m}$ . Este modo de medida tem algumas limitações, pois é inviável medir sólidos ou amostras muito densas por este procedimento. Isso se deve ao fato delas não escoarem com a redução na espessura. À medida que esta redução é feita, a amostra vai se comprimindo entre o *chapéu* e sensor e a cada nova espessura, ela possui uma nova densidade, afetando as medidas. O conhecimento com exatidão da espessura de líquidos é uma dificuldade, todavia a variação de espessura se mostra eficaz. Além de não haver limitação de frequência devido à contribuição adicional por infravermelho, é necessário saber apenas o quanto variou a espessura da amostra, uma questão solucionada pelo uso do micrômetro.

Para a variação de espessura, devido à limitação do micrômetro, o passo adotado foi de 20  $\mu\text{m}$ . Para cada espessura diferente o sinal era obtido por 3 minutos e depois uma nova espessura era selecionada por mais 3 minutos. Considerando como exemplo a amostra de etileno glicol a aquisição dos dados foi obtida da seguinte maneira:

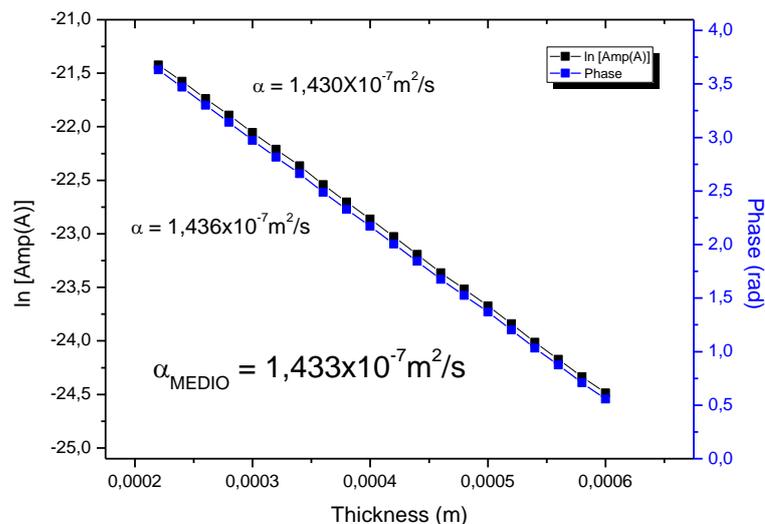


**Figura 3.7: Amplitude e fase do sinal PPE versus tempo, para cada redução de espessura de 20 μm de 3 em 3 minutos na amostra de etileno glicol**

A média dos valores de difusividade obtidos pelos 3 minutos para cada espessura forma o gráfico abaixo. Abaixo estão apresentadas as medidas de calibração realizadas para o etileno glicol e a água, Figura 3.8 e Figura 3.9, respectivamente.



**Figura 3.8: Valores de difusividade térmica para varredura de espessura do etileno glicol**



**Figura 3.9: Valores de difusividade térmica para varredura de espessura da água**

Experimentos com amostras de biodiesel de diferentes origens de oleaginosas, resultantes de processos de transesterificação, foram realizados com a metodologia fotopiroelétrica com variação de espessura da amostra a frequência fixa aqui apresentada. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.3 abaixo.

**Tabela 3.3: Valores de difusividade térmica para água, etileno glicol e biodieseis de diferentes origens**

Amostra	Difusividade térmica ( $\times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ )	Valores da literatura
Água	1,43 $\pm$ 0,01	1,43 [56]
		1,445 [52]
Etileno Glicol	0,946 $\pm$ 0,008	0,913 [56]
		0,996 [57]
Nabo Forrageiro	0,86 $\pm$ 0,01	-
Macaúba	0,82 $\pm$ 0,01	-
Óleo de Oliva	0,84 $\pm$ 0,01	-
Óleo de mamona	0,790 $\pm$ 0,007	-
Pinhão Manso	0,882 $\pm$ 0,007	-

Para estes resultados, podemos verificar que a técnica foi capaz de perceber diferenças entre biodiesel de diferentes origens. Por meio desta análise pode ser feito estudo de caracterização, de controle de qualidade ou certificação em relação à adulteração. Além disso, conhecendo-se também outros parâmetros destas amostras, cada uma pode ser direcionada para melhor e mais eficaz aplicação.

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Neste trabalho de mestrado aplicamos uma das configurações fotopiroelétricas para análise da difusividade térmica de alguns materiais líquidos e pastosos. O trabalho foi dividido entre teoria, montagem do aparato experimental e apresentação dos resultados .

Primeiramente estudamos o modelo a ser aplicado para determinarmos as condições de contorno e aproximações matemáticas necessárias. A partir da equação de difusão do calor chegamos às equações finais de amplitude e fase do sinal fotopiroelétrico para obtenção da difusividade térmica. Posteriormente uma célula PPE foi projetada, construída e calibrada de modo a atender as condições específicas que foram usadas no modelo. Para auxiliar esse projeto foi feita uma revisão da literatura a respeito. Finalmente, utilizamos algumas amostras com parâmetros bastante conhecidos para verificar a qualidade da célula para depois analisar amostras ainda não estudadas termicamente.

A metodologia PPE é bastante eficaz e aplicável a materiais líquidos e pastosos. Por meio dela podemos utilizar dois modos de medida: variação de espessura da amostra e variação de frequência de modulação. Por questões de acomodação e estrutura da amostra, o procedimento experimental de variação de espessura é melhor aplicado a líquidos. Em contrapartida, materiais pastosos são melhor trabalhados com variação de frequência.

Por meio dos resultados obtidos verificamos que a metodologia foi sensível a mudanças composicionais, estruturais, físicas e/ou químicas da amostra. Tanto para as amostras de biodiesel como para as amostras de gorduras de baixo teor de isômero trans obtivemos diferentes valores de difusividade dentro da sistemática de amostras. Para diferentes origens de oleaginosas detectam-se significativas variações no parâmetro térmico, identificados pela metodologia aplicada. No caso das gorduras, para diferentes concentrações de óleo de soja hidrogenado em óleo de soja, e para misturas que passaram ou não pelo processo de interesterificação química, diferenças na difusividade térmica foram observadas em nossos experimentos.

Enfim, concluímos que o estudo das propriedades térmicas destas amostras se faz necessário para a ciência, tecnologia e indústria, afetando vários setores desde a economia até agronomia. Os biodiesel são uma importante e potencial alternativa de energia renovável. A ingestão de alimentos com baixo teor de gorduras trans nunca foi tão discutida, ainda mais hoje onde a preocupação com a saúde do corpo em destaque. Desta maneira, a metodologia fotopiroelétrica se mostra como uma técnica bastante apropriada, em termos de eficiência e aplicabilidade, a estes tipos de amostras.

Como perspectivas de continuidade do trabalho pretendemos implantar um sistema de variação de temperatura da amostra por meio de um elemento peltier associado a um controlador de temperatura. Por meio de uma análise dos parâmetros térmicos da amostra em função da temperatura, podemos fazer curvas de calibração do comportamento da amostra e verificar transições de fase, quando houver.

Por outro lado, no modo de varredura de frequência, uma análise mais detalhada da influência da contribuição da transmissão de calor na amostra por radiação no sinal fotopiroelétrico, poderá ampliar a faixa de operação de frequência nos experimentos, além de permitir melhor precisão dos resultados quando for o caso. Paralelamente, quando a contribuição de radiação for significativa, será possível medir a emissividade da amostra.

Outro trabalho promissor é a construção da célula de duplo sensor fotopiroelétrico (DSPPE). Por meio dela a análise da difusividade e efusividade térmicas seria simultânea e juntamente com o sistema de variação de temperatura, a caracterização térmica da amostra se daria de forma completa, mais eficiente e rápida.

A todas novas montagens e inclusão de parâmetros nos modelos matemáticos, pretende-se analisar não só biodiesel e gorduras, mas também novos sistemas de amostras que sejam de interesse científico, acadêmico e industrial.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] A. Calderón, J. J. Alvarado-Gil, Yu. G. Gurevich, L. M. C. Miranda, H. Vargas, Photothermal Characterization of Electrochemical Etching Processed n-Type Porous Silicon, *Phys. Rev. Let.* 79, 25 (1997) 5022-5025.
- [2] A. Mandelis, M. Zver, Theory of Photopyroelectric spectroscopy of solids, *J. Appl. Phys.* 57, 9 (1985) 4421-4430.
- [3] C. Glorieux, J. Thoen, G. Bednarz, M. A. White and D. J. W. Geldart, Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal conductivity near the Curie point of gadolinium, *Phys. Rev. B* 52, 17 (1995) 12770.
- [4] M. Marinelli, F. Murtas, M. G. Mecozzi, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, S. Martelluci and Marco Marinelli, Simultaneous determination of specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity at low temperature via the photopyroelectric technique, *Appl. Phys. A* 51 (1990) 387.
- [5] M. Chirtoc and G. Mihăilescu, Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties, *Phys. Rev. B* 40, 14 (1989) 9606.
- [6] A. O. Guimarães, A. M. Mansanares, A. Magnus G. Carvalho, A. A. Coelho, S. Gama, M. J. M. Pires and E. C. da Silva, Photoacoustic based technique for measuring the magnetocaloric effect, *Eur. Phys. J. Special Topics* (to be published).
- [7] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry, *Chemical Physics*, 165, 1-2 (1992) 385-396.
- [8] A. Mandelis, Y. Riopel, Laser infrared Photothermal Radiometry of Electronic Solids: Principles and Applications to Industrial Semiconductor Si Wafers, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 2 (2000) 705-708.
- [9] A. Salazar, A. S. Lavega, J. Fernández, Theory of Thermal diffusivity determination by the “mirage” technique in solids, *J. Appl. Phys* 65, 11 (1993) 4150-4156.

- [10] L. Mota, R. Toledo, F. A. L. Machado, J. N. F. Holanda, H. Vargas, R. T. Faria Jr., Thermal Characterization of red Clay from the Northern region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 168–174.
- [11] S. M. Lima, T. Izida, M. S. Figueiredo, L. H. C. Andrade, P. V. Del Ré, N. Jorgez, E. Buba, F. Aristone, Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of FTIR photoacoustic, *Eur. Phys. J. Special Topics* 153 (2008) 535-537.
- [12] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. C. Bento, and M. L. Baesso, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, Thermal diffusivity anisotropy in calamitic-nematic lyotropic liquid crystal, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 1 2003 822-824.
- [13] A. O. Guimarães, E. C. da Silva, A. M. Mansanares, A. C. R. N. Barboza and M. Paoli, Thermal properties of polypropylenecomposites with hollow glass microspheres: a photothermal study, 14th International THERMO Conference, Budapest, Hungary (2005).
- [14] J.F. Nye , Dunod, Proprietes Physiquee des Cristaux, Paris, 1961.
- [15] D.Dadarlat, M.Chirtoc, C.Nematu, R.M.Cândeia and D.Bicanic, *Phys. Stat. Sol.* (a) 121, K231 (1990).
- [16] D.P. Almond and P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman Hall, 1996.
- [17] A. Salazar, On the influence of the coupling fluid in Photopyroelectric measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 1 (2003) 825-827.
- [18] I. Delgadillo-Holtfort, J. de R. Pereira, A. O. Guimarães and E. C. da Silva, Photothermal investigation of de-emulsification of fat/water-based pasty materials: Margarine, *International Journal of Thermophysics*, 2, 2 (2004) 587.
- [19] M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri and R. Pizzoferrato, Highresolution simultaneous photothermal measurements of thermal parameters at a phase transition with the photopyroelectric technique, *J. Appl. Phys.* 72, 3 (1992) 1096.
- [20] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*. 2nd ed. (Oxford University Press, London, 1959).

- [21] S. Delenclos, M. Chirtoc, A. H. Sahaoui, C. Kolinsky and J. M. Buisine, Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method, *Rev. Sci. Instrum.*, 73 (7), 2773-2780, 2002.
- [22] M. Chirtoc, E. H. Bentefour, J. S. Antoniow, C. Glorieux, S. Delenclos, A. H. Sahaoui, S. Longuemart, C. Kolinsky and J. M. Buisine, Current mode versus voltage mode measurements of signal from pyroelectric sensors, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1 (2003) 1.
- [23] J. R. Pereira, Detecção Fotopiroelétrica em Materiais Líquidos e Pastosos, tese de doutorado em Ciências apresentada em novembro de 1999, UNICAMP, 1999.
- [24] J.B. Rossell and J.L.R. Pritchard, *Analysis of seeds, Fats and Fatty Foods*, Elsevier applied science, 1991.
- [25] Kenneth J. Lissant, *Emulsion and Emulsion Technology, Part I*, Marcel Dekker, Inc, 1996.
- [26] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>, acessado em 14 de dezembro de 2009.
- [27] I. D. Rabelo, K. E. C. Hatakeyama, C. M. G. S. Cruz, Estudo de Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em Fritura, RESUMO CONGRESSO, 2002 (<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ea000466.pdf>).
- [28] T. K. de Lucena, O Biodiesel na Matriz Energética Brasileira, monografia de bacharelado em Economia defendida em julho de 2004, UFRJ, 2004.
- [29] D. P. Geller, J. W. Goodrum, Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity, *Fuel*, v.83, p.2351-236, 2004.
- [30] L. P. Ramos, A. K. Domingos, K. T. Kucek, H. M. Wilhelm, Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil, *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003.
- [31] A. M. Rocha, Difusividade Térmica de Materiais Por Meio da Técnica de Lente Térmica, dissertação de mestrado em Ciências Naturais, UENF, 2009.

- [32] B. Freedman, R. O. Butterfield, E. H. Pride, J. Am. Oil Chem. Soc., 63, p. 1375, 1986.
- [33] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, p. 286, 1998.
- [34] L. B. Oliveira, Biodiesel – Combustível limpo para o transporte sustentável. Alternativas para “ônibus urbanos”, COPPE/UFRJ, 2001.
- [35] L. A. H. Nogueira, E. E. S. Lora, Dendroenergia: fundamentos e aplicações, Interciencia, p. 43, 2000.
- [36] F. V. K. Young, Interchangeable of fats and oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 62,p. 372, 1985.
- [37] R. D. O'Brien, Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications, Technomic Publishing, Lancaster, 1998.
- [38] E. Larqué, S. Zamora, A. Gil, Early Human Development, 65, p. 31, 2001.
- [39] C. A. Martin, R. Carapelli, J. V. Visantainer, M. Matsushita, N. E. Souza, Food Chem., 93, p. 445, 2005.
- [40] E. Hunter, Nutr. Res., 25, p. 499, 2005.
- [41] T. H. Applewhite, J. Am. Oil Chem. Soc. 58, p. 261, 1981.
- [42] P.N. Mayamol, T. Samuel, A. Balachandran, A. Sundaresan, C. Arumugham, J. Am. Oil Chem. Soc. 81, p. 407, 2004.
- [43] A. P. B. Ribeiro, J. M. L. N. de Moura, R. Grimaldi, L. A. G. Gonçalves, Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*, Quim. Nova, 30, p. 1295, 2007.
- [44] B. S. Ghotra, S. D. Dyal, S. S. Narine, Food Res. Int. 35, p. 1015, 2002.
- [45] B. F. Haumann, INFORM 5, p. 668, 1994.
- [46] A. Rozendaal, INFORM 3, p. 1232, 1992.

- [47] L. L. Kok, W. R. Fehr, E. G. Hammond, P. J. White, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, p. 1175, 1999.
- [48] H. H. Hustedt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, p. 390, 1976.
- [49] A. Matvienko, A. Mandelis, *International Journal of Thermophysics*, 26, n. 3, p. 837, 2005.
- [50] D. Dardalat, C. Neamtu, Detection of molecular associations in liquids by Photopyroelectric measurement of thermal effusivity, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 3250-3254.
- [51] S. Delencos, M. Chirtoc, A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky and M. Buisine, Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method, *Rev. Sci. Instrum.*, 73, 7 (2002) 2773.
- [52] J. A. Balderaz-López, A. Mandelis and J. A. Garcia, Thermalwave resonator cavity design and measurements of the thermal diffusivity of liquids, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 7 (2000) 2933.
- [53] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, Thermal diffusivity measurements in organic liquids using transient thermal lens calorimetry, *Opt. Eng.* 37, 10 (1998) 2791–2794.
- [54] J. Shen and A. Mandelis, Thermal-wave resonator cavity, *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (10) 1995.
- [55] J. Shen, A. Mandelis and H. Tsai, Signal generation mechanisms, intracavity-gas thermal-diffusivity temperature dependence, and absolute infrared emissivity measurements in a thermal-wave resonant cavity, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1), 197-203, 1998.
- [56] S. Delencos, M. Chirtoc, A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky and M. Buisine, Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method, *Rev. Sci. Instrum.*, 73, 7 (2002) 2773.

[57] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, Thermal diffusivity measurements in organic liquids using transient thermal lens calorimetry, *Opt. Eng.* 37, 10 (1998) 2791–2794.