

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

## TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

### DETECÇÃO FOTOPIRELÉTRICA EM MATERIAIS LÍQUIDOS E PASTOSOS

José de Ribamar Pereira

Campinas – SP – Brasil Novembro de 1999

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

### **TESE DE DOUTORADO**

#### Detecção Fotopirelétrica em Materiais líquidos e Pastosos

José de Ribamar Pereira

Membros da banca examinadora :

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (orientador) – IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Luís Carlos de Moura Miranda – UEM-PR Prof. Dr. Helion Vargas – CCT-UENF-RJ Prof. Dr. Jaime Frejlich – IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Antônio Manoel Mansanares – IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso (suplente) – UEM-PR Profa. Dra. Annette Gorenstein (suplente) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (orientador)

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas – SP – Brasil Novembro de 1999

Aos meus pais José S.M. Pereira e Maria Helena Pereira, à minha esposa Josenilde, e aos meus filhos(as), Jôsi, Cléia, Júnior e à pequena Jéssica que veio ao mundo no decorrer desse trabalho.

## Agradecimentos

- Ao Meu Deus e Creatore
- Ao Prof. Edson Corrêa da Silva pela orientação neste trabalho, ensinamentos, otimismo e incentivo.
- Ao prof. L.C.M. Miranda pelas observações na parte teórica e pela ajuda na implementação experimental do sistema fotopirelétrico.
- Ao Prof. Antonio Manoel Mansanares pela amizade e pelas excelentes sugestões.
- Aos meus pais, José S.M Pereira e Maria Helena Pereira pelo incentivo e pela compreensão.
- A minha esposa e filhos(as) pela compreensão e paciência.
- A todos os colegas do grupo de fototérmica e ressonância magnética pela amizade e consideração, e em particular ao colega José Roberto Dias Pereira pelas excelentes dicas no uso da linguagem Delphi.
- A Dinah Augusta Barreto Serra pela amizade e pelo apoio prestado.

- A cristiane da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) pela gentileza em realizar medidas de RNM em nossas amostras.
- A *Universidade Federal do Maranhão* e a CAPES pelo apoio financeiro.
- Aos colegas de departamento Siqueira, R. Antonio, Oliveira, David, Pinto neto, Antonio Carlos e Jeferson pela amizade e incentivo.
- Ao colega Marcus Vinicius pelas excelentes dicas em  $PT_E X 2_{\mathcal{E}}$ .
- A todos os colegas, amigos, professores e funcionários que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

*"A verdade é um oceano ilimitado; o homem só dele conhece as conchinhas que vêm ter à praia." Sir Isaac Newton* 

## Sumário

1	FUN	IDAMENTOS TEÓRICOS DA PPE	4
	1.1	Introdução.	4
	1.2	Sensor pirelétrico	8
		1.2.1 Geração e detecção do sinal	10
	1.3	Modelos da PPE	15
	1.4	Modelo de Mandelis e Zver	16
		1.4.1 Análise resumida de alguns caso relevantes	23
	1.5	Generalização do modelo Mandelis e Zver	29
	1.6	Configuração inversa da PPE	36
2	MO	DELO DE DOIS SENSORES DA PPE	40
	2.1	Introdução	40
	2.2	Formalismo da DSPPE	42
	2.3	Condições ópticas e térmicas para a DSPPE	49
		2.3.1 Condições ópticas para amostra e pirelétricos	50
		2.3.2 Condições térmicas para amostra e pirelétricos	51
	2.4	Análises e simulações das equações DSPPE	54
		2.4.1 Intervalo de fregüências aplicáveis.	54

		2.4.2 Comportamento das equações da DSPPE para amostra com alta	
		efusividade térmica ou com baixa efusividade térmica	55
		2.4.3 Sensores do tipo PVDF e do tipo tantalato de lítio	61
	2.5	Conclusões sobre a DSPPE	66
3	ASP	PECTOS EXPERIMENTAIS DA PPE	68
	3.1	Introdução	68
	3.2	Montagem experimental para estudos de propriedades térmicas	69
		3.2.1 Câmara PPE	71
		3.2.2 Célula PPE	73
		3.2.3 Sistema de controle da temperatura	78
	3.3	Montagem experimental para espectroscopia	79
	3.4	Caracterização do sistema PPE	79
		3.4.1 Caracterização da célula para estudos de propriedades térmicas	81
		3.4.2 Caracterização da célula para estudos em espectroscopia	84
	3.5	Conclusões	87
4	EST	UDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MARGARINAS E ÓLEOS	89
	4.1	Introdução	89
	4.2	Estudos das propriedades térmicas de margarinas com diferentes percen-	
		tagens de gorduras	90
		4.2.1 Amostras e procedimentos experimentais	93
		4.2.2 Resultados obtidos pela SPPE	95

		4.2.3 Resultados obtidos pela DSPPE	108
5	EST	UDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MARGARINAS E ÓLEOS	116
	5.1	Introdução	116
	5.2	Espectroscopia PPE - absorção e/ou transmissão	118
	5.3	Margarinas e extratos com diferentes percentuais de gorduras	120
	5.4	Óleo de buriti e óleo Nujol	125
6	CON	NCLUSÕES	131
	6.1	Introdução	131
	6.2	Conclusões finais	135
	6.3	Perspectivas futuras	136
BI	BLIO	<b>DGRAFIA</b>	137
A	EQU	JACÕES COMPLETAS E DEFINIÇÕES	143
B	ELE	MENTO PELTIER	151

viii.

## Lista de Figuras

1.1	Tabela com propriedades térmicas e elétricas de alguns pirelétricos.       9
1.2	<i>Esquema do sensor pirelétrico com os eletrodos metalizados.</i>
1.3	Configurações standard e inversa da PPE
1.4	<i>Geometria unidimensional do modelo PPE usado por Mandelis.</i> 17
1.5	Diagrama mostrando todas as configurações possíveis de análise SPPE 22
1.6	<i>Geometria unidimensional do modelo PPE, usado por Chirtoc.</i>
1.7	Esquema dos componentes envolvidos na geração e detecção do sinal PPE. 31
1.8	Alguns casos especiais de configurações PPE, dependendo do valor relati-
	vo dos comprimentos de difusão térmica $(\mu_m)$ , comprimento de absorção
	<i>óptica</i> ( $\mu$ ) <i>e espessura da amostra</i> ( $L_m$ )
1.9	<i>Geometria da configuração inversa da PPE.</i>
2.1	Disposição dos sensores pirelétricos na SPPE, IPPE e DSPPE 41
2.2	<i>Geometria unidimensional da célula DSPPE.</i>
2.3	Tabela com freqüências críticas para pirelétricos mais comuns, para varias
	espessuras
2.4	Comportamento da tensão do sensor 1 para valores altos de $\eta$
2.5	Comportamento da tensão do sensor 1 para valores baixos de $\eta$ 62

2.6	Comportamento da tensão do sensor 1, para um intervalo grande de	
	valores de $\eta$	3
2.7	Comportamento da fase do sensor 1, para um intervalo grande de valores	
	<i>de</i> η	64
3.1	Diagrama em blocos do sistema PPE usado em estudos de propriedades	
	<i>térmicas.</i>	'0
3.2	Visualização em corte transversal da câmara fotopirelétrica 7	'2
3.3	Visualização em corte transversal da célula DSPPE 7	'4
3.4	Visualização em corte transversal da célula SPPE	'5
3.5	Câmara PPE mostrando detalhes da célula DSPPE e outras partes do conjunto. 7	'6
3.6	Diagrama em blocos do sistema PPE usado em estudos de espectroscopia 8	0
3.7	Medidas da efusividade e da difusividade térmica da água, obtidas pelo	
	ajuste das equações de amplitude da DSPPE	82
3.8	Medidas da efusividade e da difusividade térmica da água, obtidas pelo	
	ajuste das equações de fase da DSPPE	3
3.9	Espectros de emissão da lâmpada de xenônio (alta pressão), obtidos por	
	espectroscopia PPE e por espectroscopia fotoacústica	6
4.1	<i>Estrutura interna de uma emulsão ( margarina ).</i>	12
4.2	Diagrama de fase triglicerídeos/monoglicerídeo/água em 25°C. LC(fase	
	líquida cristalina); L2(fase micelar inversa)[50]	)4

4.3	Difusividades obtidas pelos ajustes da amplitude e da fase para amostra
	<i>do tipo M80 em</i> 25° <i>C</i>
4.4	Amplitude, fase e difusividade térmica em função da temperatura para
	amostra do tipo M80
4.5	<i>Curva de derretimento da amostra ME80 obtida por RMN.</i>
4.6	Evolução no tempo da amplitude e da fase para amostra do tipo M80 102
4.7	Estrutura da margarina depois de ter ficado um período muito longo de
	<i>tempo em</i> 35° <i>C</i>
4.8	Comportamento da difusividade em função da temperatura para a mar-
	garina M80 e seu extrato ME80
4.9	Comportamento da difusividade em função da temperatura para extrato
	<i>de manteiga (MTE80) e extratos de margarinas (ME80 e ME40).</i> 109
4.10	) Curva de derretimento das amostras MTE80, ME80 e ME40, obtidas por RMN.110
4.11	Ajustes feitos pelas equações da amplitude da DSPPE com os respectivos
	valores de efusividade e difusividade térmica para a amostra M80 112
4.12	2 Difusividade térmica e efusividade térmica em função do teor de gorduras
	para diversas margarinas, obtidas por DSPPE
5.1	Algumas absorções importantes no infravermelho próximo, usado para
	análises de produtos alimentícios
5.2	Espectros de emissão da lâmpada de xenônio, obtidos por espectroscopia
	<i>PPE.</i>
5.3	<i>Espectro da margarina e seus extratos no visível.</i>

5.4	<i>Espectro da margarina e seus extratos no infravermelho próximo</i> 124
5.5	Espectro do buriti comparado ao espectro do filtro RG 515 na região do
	<i>vísivel.</i>
5.6	Espectro do óleo de buriti na região do infravermelho
5.7	<i>Espectro do óleo Nujol na região do visível e do infravermelho</i> 130
<b>B.</b> 1	Seção transversal de um módulo termoelétrico
B.2	Seção transversal de vários módulos termoelétricos, conectados eletrica-
	mente em série e termicamente em paralelo

### **Resumo**

O estudo das propriedades térmicas de materiais é uma das áreas que nos últimos anos têm sido objeto de muitas pesquisas, tanto pela indústria, principalmente a de alimentos, como por instituições acadêmicas. Várias são as técnicas que podem ser aplicadas em tais estudos, sendo que mais recentemente as técnicas fototérmicas têm sido muito usadas nessa linha de pesquisa. Nesse trabalho de tese foi usada uma das técnicas fototérmicas conhecida como fotopirelétrica. Devido à forma simples de aplicabilidade dessa técnica, e os bons resultados obtidos com a mesma em materiais líquidos e pastosos, ela vem sendo aperfeiçoada constantemente nos últimos anos. Nessa tese propomos uma metodologia nova para a determinação de parâmetros térmicos usando a técnica fotopirelétrica. A nova proposta têm como base o uso de dois sensores pirelétricos para a determinação simultânea dos parâmetros difusividade e efusividade térmicas. Esses parâmetros são relevantes quando a caracterização térmica dos materiais é desejada. A metodologia foi aplicada a diversos sistemas, como margarinas e óleos, tanto pela configuração convencional, de um sensor, como pela proposta que desenvolvemos. Esses estudos foram realizados, como função da temperatura e do tempo de aquecimento e permitiram, além da obtenção dos parâmetros térmicos dos materiais, a detecção de transição de fase. O sistema construído permite, também, a obtenção de espectros ópticos dos materiais líquidos e pastosos.

### **Abstract**

The materials thermal properties investigation is an area which has been largely applied to many research projects both in academic and industrial sectors, in the last case mainly in the food companies. Among several techniques the photothermal ones have been widely employed to this research branch, in the recent years. In this thesis it was used one photothermal configuration based on the thermal wave detection by a pyroeletric sensor, namely, photopyroeletric technique-PPE. Due to its simplicity, reliability and sensitivity when applied to liquid and pasty materials it is being rapidly developed. This work is proposing a new photopyroeletric methodology to determine simultaneously the thermal parameters diffusivity and effusivity, based in the use of two sensors. The two cited parameters allow the determination of the sample thermal conductivity and specific heat, a more dealt thermal parameter, provided we know about density. The methodology was applied successfully to margarine and some oils using both the conventional one-sensor photopyroeletric configuration and our two-sensors proposal. Experiments were carried out as a function of temperature and heating time what allowed the determination of the thermal parameters and phase transition detection as well. The apparatus permits also the achievement of the optical spectra, absorption and/or transmission, for liquids and pasty materials. One presents results for pasty samples in the visible and in the near infra-red spectral regions.

### Introdução

A técnica fotopirelétrica faz parte de um conjunto de técnicas experimentais que usam processos térmicos, com excitação óptica, para análise e determinação de parâmetros térmicos em materiais. São conhecidas como técnicas fototérmicas. Nesse trabalho de tese a fotopirelétrica foi usada em algumas de suas configurações para estudar materiais alimentícios como margarinas, manteiga, óleo orgânico como o do buriti e óleo inorgânico como o nujol. As configurações usadas foram a direta ou SPPE, e a configuração de dois sensores, sendo a última, parte da nossa proposta de trabalho. A tese se compõe de seis capítulos e dois apêndices, com os assuntos distribuídos como segue.

No **capítulo 1** é feita uma exposição dos fundamentos teóricos da fotopirelétrica, onde mostram-se algumas situações de interesse prático, quando condições ópticas e térmicas são impostas sobre sensor e amostra. O objetivo desse capítulo é servir de preparação para o segundo, permitindo olhar os conceitos básicos da PPE, principalmente no que diz respeito ao modelo de Mandelis. No **capítulo 2** apresentamos nosso modelo de dois sensores da PPE, onde mostramos como as equações da amplitude e da fase do sinal, para os dois sensores, foram obtidas. Fazemos uma análise dessas equações levando em consideração principalmente as caracteríticas ópticas e térmicas dos sensores e a efusividade da amostra em situações limites de altos e baixos valores desse parâmetro. Nesse capítulo mostram-se, também, as condições de aplicabilidade da técnica, bem como o tipo de sensor que deve ser usado para as situações onde as amostras apresentam altas ou baixas efusividades. O objetivo do capítulo 2 foi o de estabelecer o formalismo do método de dois sensores. No capítulo 3 descrevemos todos os procedimentos experimentais que foram adotados, dando ênfase, principalmente, nos detalhes da câmara e das células que foram construídas para o sistema fotopirelétrico. Ainda no capítulo 3 mostramos também todos os processos de ajuste e calibração do sistema. No **capítulo 4** é feito um estudo sistemático de diversas margarinas que continham diferentes porcentagens de gorduras. No caso das margarinas foi determinada a relação existente entre porcentagem de gordura e os valores dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade, usando o método dos dois sensores. Ainda nesse capítulo são mostrados os estudos feitos com variação de temperatura, nas mesmas amostras, usando a configuração SPPE. São explicadas as descontinuidades que aparecem nesse material, acima de 36°C, quando a varredura em temperatura foi feita e, em 35°C, quando acompanhamos o processo isotérmico com o tempo. O objetivo do capítulo 4 foi verificar o método de dois sensores e estudar as propriedades térmicas das margarinas. No capítulo 5, além das margarinas, foi feito também um estudo sistemático do óleo de buriti e do óleo nujol, usando espectroscopia PPE. Diversas bandas de absorção nesses materiais foram observadas, tanto na região do espectro visível como na região do infravermelho próximo. O objetivo desse capítulo foi o de definir bandas ópticas nas regiões do espectro considerado e associá-las aos elementos constituintes desses materiais. No **capítulo 6** apresentamos um resumo

de todos os resultados que foram obtidos, além das perspectivas futuras de trabalho. No apêndice A são mostradas as definições usadas no método de dois sensores, bem como as equações em suas formas completas. Finalmente, no apêndice B descrevemos em linhas gerais o princípio de funcionamento de um refrigerador termoelétrico ou elemento Peltier.

## Capítulo 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA PPE

#### 1.1 Introdução.

Nos últimos anos tem aumentado o interesse sobre grupos de técnicas experimentais que usam processos térmicos com excitação óptica. Tais técnicas fototérmicas beneficiam-se do uso de lasers como fontes precisas de calor. Elas são usadas numa grande variedade de aplicações com a finalidades de investigar propriedades térmicas e ópticas de materiais. Os efeitos fototérmicos são gerados pela deposição de calor em uma amostra através da absorção de um feixe concentrado de luz, que em geral é produzido por um laser, seguido por um processo de desexcitação, que pode ser térmica, produzindo calor diretamente na amostra, ou também por outros processos de desexcitação como fotoelétrico, fotoquímico, luminescência etc, nos quais pode resultar, no final, em aquecimento indireto da amostra. Se a excitação é modulada, o correspondente perfil de temperatura desenvolvido na amostra produz uma variedade de diferentes efeitos tais como a geração direta ou indireta de ondas acústicas, a geração de gradientes do índice de refração, deformações de superficie e, mais diretamente, o aumento da temperatura da amostra. Cada um desses efeitos constitui a base de uma determinada técnica experimental : espectroscopia fotoacústica, deflexão fototérmica e calorimetria óptica, respectivamente. No caso da Espectroscopia fotoacústica, um feixe de luz modulada de comprimento de onda  $\lambda$  incide diretamente sobre uma amostra situada numa célula que, necessáriamente, deve ser fechada e que contém um gás, geralmente o ar. A radiação incidente é absorvida excitando a amostra e produzindo um aquecimento periódico local, que por sua vez produz ondas de pressão no gás que está em contato com a mesma. Essas variações de pressão, que contém as informações térmicas e/ou ópticas, são detectadas por um microfone. Em muitas situações o calor gerado devido à luz absorvida pela amostra produz variações no índice de refração, criando uma lente de perfil gaussiano. Um laser de prova que passa através dessa lente tem sua intensidade detectada através de um fototransistor (ou um fotodiodo). Nesse caso as informações estão contidas na intensidade da luz do laser de prova (método de lentes térmicas). Uma variante do método anterior é fazer o laser de prova incidir de forma rasante (quase paralelo) sobre a superfície da amostra onde o índice de refração está sofrendo variações. Nesse caso, as informações ópticas e/ou térmicas são obtidas através da medida do desvio que ocorre no feixe de luz do laser de prova (efeito miragem). Uma outra maneira é incidir o feixe do laser de prova perpendicularmente à superficie da amostra. Nesse caso a deflexão sofrida pelo feixe sonda é devida à deformações na supeficie da amostra provocadas pelo aquecimento da mesma pelo laser de excitação. As informações são obtidas de forma semelhante ao caso anterior.

O foco do nosso trabalho baseia-se numa técnica conhecida como espectroscopia fotopirelétrica. Nessa técnica, a luz incidente sobre a amostra pode ser completa ou parcialmente absorvida pela mesma, sendo que, em ambas as situações, calor é produzido, gerando ondas térmicas que se propagam pela mesma. Tais ondas térmicas, diferentemente das outras técnicas, são detectadas diretamente por um sensor de calor (sensor pirelétrico) colocado em íntimo contato com a amostra, que as converte em tensão através do efeito "pirelétrico". Existe uma grande variedade de configurações experimentais que podem ser feitas usando essa técnica, possibilitando o estudo térmico e óptico de materiais opacos, transparentes e/ou semitransparentes, sólidos, líquidos, pastosos e gasosos.

Quando se estudam as propriedades térmicas de um determinado material, em geral, se deseja conhecer, entre outras coisas, os parâmetros condutividade térmica e calor específico. Tais parâmetros não são obtidos diretamente pelas técnicas citadas anteriormente. O que as técnicas fototérmicas nos permitem, é determinar os parâmetros efusividade e difusividade térmicas. A importância desses parâmetros reside no fato de estarem diretamente relacionados com a condutividade térmica e com o calor específico. A difusividade térmica ( $\alpha_s$ ) é, por definição[42], a razão entre a condutividade térmica ( $\kappa_s$ ) e a capacidade calorífica por unidade de volume ( $C_s = \rho_s c_s$ ), de modo que,

$$\alpha_s = \frac{\kappa_s}{C_s} = \frac{\kappa_s}{\rho_s c_s} \tag{1.1}$$

onde  $\rho_s$  e  $c_s$  são densidade e calor específico, respectivamente. Dimensionalmente, a difusividade térmica é area por unidade de tempo, e indica a taxa na qual o calor está se distribuindo no material. Essa taxa depende não somente da condutividade térmica, mas também da taxa na qual energia pode ser armazenada[42]. A efusividade térmica, por sua vez, é mais fácil de compreender considerando-se a definição de impedância térmica. Por definição ela é a razão entre a temperatura e a densidade de fluxo de calor. Fazendo-se uma analogia entre impedância térmica e impedância elétrica, a densidade de fluxo de calor seria o análogo da densidade de corrente e a temperatura o análogo do campo elétrico. Por essa definição a impedância térmica é então,

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

onde  $\sigma$  é o coeficiente complexo de difusão térmica<sup>1</sup>. A quantidade  $\sqrt{\rho c \kappa}$  na equação de impedância (eq. 1.2) é definida como sendo a *efusividade térmica*. Como a impedância térmica é quem determina a magnitude das ondas térmicas na superfície<sup>2</sup> de um dado material, baixos valores de efusividade térmica conduzem a altas amplitudes na temperatura da superfície (ou interface). Em geral, material com alta difusividade térmica também apresenta alta efusividade térmica<sup>3</sup>. Conhecendo-se esses parâmetros (difusividade e efusividade térmicas) pode-se determinar os outros parâmetros (condutividade térmica e calor específico), já que eles encontram-se relacionados pelas

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>ver definição na página 21

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>ou na interface entre dois meios.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>exceção a essa regra é o ar.

expressões,

$$\kappa_s = e_s \sqrt{\alpha_s} \tag{1.3}$$

$$c_s = \frac{e_s}{\rho_s \sqrt{\alpha_s}} \tag{1.4}$$

O uso de uma determinada técnica fototérmica está diretamente relacionado ao tipo de amostra que se deseja estudar. Para amostras transparentes em geral se utiliza o método de lentes térmicas. Amostras que são opacas e apresentam-se em forma de pó em geral são estudadas por fotoacústica, enquanto amostras líquidas e pastosas são estudadas por fotopirelétrica etc. Em geral, sempre há uma técnica que se adapta melhor para um determinado tipo de material. Entretanto, isso não significa que um determinado tipo de amostra só possa ser estudada, exclusivamente, por um determinado tipo de técnica. Geralmente, o que ocorre, é que as técnicas fototérminas se complementam.

#### 1.2 Sensor pirelétrico

O efeito piroelétrico existe em materiais conhecidos como pirelétricos, os quais foram descobertos por volta da primeira guerra mundial, quando foi proposto seu uso como detetores de radiação infravermelha. O efeito piroelétrico só ocorre em materiais não centro-simétricos. Existem 32 classes cristalográficas, sendo que dentre elas 21 não possuem centro de simetria e 20 delas mostram efeito de piezoeletricidade [1]. Esse

Material	PVDF	LiTaO3	BaTiO <sub>3</sub>	PZT	PbTiO <sub>3</sub>	VF <sub>2</sub> VF <sub>3</sub>	TGS
$ ho_q$	30	200	400	420	230	50	350
ε/ε <sub>0</sub>	10.7	45	1000	1600	200	8.0	30
α	0.06	1.31	1.00	0.44	0.67	0.06	0.16
L	138	646	564	374	461	138	225
$P_{v}$	0.47	0.50	0.05	0.03	0.10	0.71	1.32
M <sub>1</sub>	0.20	0.16	0.02	0.01	0.03	0.31	0.53
Coeficiente de carga pirelétrica				$(P_q)  \mu Coul/[m^2.^0K]$			
Constante dielétrica				$(\epsilon/\epsilon_0)$ $\epsilon_0=8.85 \text{pF/m}$			
Difusividade térmica				( $\alpha$ ) m <sup>2</sup> /Seg .10 <sup>-6</sup>			
Comprimento de difusão térmica (1Hz)				(L) (µm)			
Coeficiente de voltagem pirelétrica				$(P_v) \qquad \rho_q / \epsilon \ , \ V / [\mu m.^0 K]$			
Figura de mérito				$(M_l) PP_q/[C_v. \varepsilon], V.mm^2/j$			

Figura 1.1: Tabela com propriedades térmicas e elétricas de alguns pirelétricos.

último grupo engloba um subgrupo de 10 classes cristalográficas que possuem um único eixo polar, isto é, um momento de dipolo elétrico. Esses cristais podem gerar, além das cargas piezoelétricas devido à tensões mecânicas, cargas elétricas devido ao aquecimento não uniforme, o que é atribuido à mudança na magnitude dos dipolos elétricos com a temperatura. Esse efeito é conhecido como pireletricidade. A tabela [ fig. 1.1] apresenta as propriedades térmicas e elétricas de pirelétricos mais comuns. Quando usamos um pirelétrico como sensor, devemos levar em consideração as propriedades térmicas e elétricas do material. Além disso, a geometria deve ser a mais optimizada possível de modo que se obtenha o melhor desempenho do detetor. Esses requerimentos vão depender do tipo de excitação (único pulso ou periódico) e do modo de aplicação (termométrico ou calorimétrico). No modo termométrico é muito importante que o impacto sobre a temperatura seja o menor possível. Já no modo calorimétrico, para uma certa quantidade de calor de entrada, um máximo incremento de temperatura deve ser obtido. Além disso, em ambos os modos de operação, a capacidade calorífica do detetor deve ser pequena, ou seja ,o material pirelétrico deve ter uma baixa densidade e um baixo calor especifico. Em relação às propriedades elétricas é importante que o sensor tenha um coeficiente pirelétrico alto, de modo a gerar a maior quantidade de carga possível para um determinado incremento de temperatura. Para evitar perdas dessas cargas o material pirelétrico deve ter baixa condutividade elétrica. Em conjunto com as propriedades acima um material de constante dielétrica pequena é desejavel para converter as cargas induzidas em valores de tensão o mais alto possível. Uma combinação dessas propriedades térmicas e elétricas é chamada de "figura de mérito" do pirelétrico [figura 1.1]. Portanto uma "figura de mérito alta ", bem como alta temperatura de Curie T<sub>c</sub>, são fatores essenciais para um bom desempenho do sensor.

#### 1.2.1 Geração e detecção do sinal

Um piroelétrico é caracterizado por seu coeficiente piroelétrico p(r, t), onde r e t referem-se às dependências espacial e temporal, respectivamente [2]. Quando a distribuição de temperatura  $\theta(r, t)$  de um piroelétrico sofre variações em relação a uma distribuição de temperatura  $T_0(r, t_0)$  de referência,

$$\theta(r,t) = T(r,t) - T_0(r,t_0)$$
(1.5)

a polarização associada ao transdutor piroéletrico também sofre variações. Assim sendo, para um piroelétrico de espessura *l*, metalizado em ambas as faces como mostrado na figura 1.2, uma variação na temperatura provocará variações nas cargas elétricas livres que encontram-se nas superficies metalizadas do sensor. Essas variações são dadas por,

$$q(t) = \frac{1}{l} \int p(r,t)\theta(r,t)dr \quad , \tag{1.6}$$

Se o coeficiente piroelétrico for independente da temperatura a variação das cargas elétricas induzidas será proporcional às mudanças na temperatura média do piroelétrico. Assim ,

$$q(t) = \frac{p}{l} \int \theta(r, t) dr \quad , \tag{1.7}$$

Desse modo, se temos um sistema formado por uma amostra e um piroelétrico com um bom contato térmico, as mudanças na temperatura média do transdutor (piroelétrico) serão aproximadamente iguais às mudanças de temperatura entre a interface do transdutor e a amostra. Como o transdutor produzirá uma variação proporcional de



Figura 1.2: Esquema do sensor pirelétrico com os eletrodos metalizados.

cargas em resposta à variação da temperatura, ele pode ser usado como um termômetro. A resposta temporal do dispositivo estará limitada ao tempo que transcorre até que o sistema amostra - piro entre em equilíbrio. Quando isso ocorre, todo o volume do transdutor contribui para o sinal e, então, o máximo sinal é obtido. Associada à variação da distribuição da temperatura média  $\theta(r, t)$ , uma mudança  $\Delta u$  na energia contida no filme piroelétrico também ocorre,

$$\Delta u(t) = \int c\rho \theta(r,t) dr \quad , \tag{1.8}$$

onde  $c \in \rho$  são o calor específico e a densidade do pirelétrico, respectivamente. Se supusermos que o pirelétrico é homogêneo e que seus parâmetros térmicos são independentes da temperatura, as cargas induzidas serão proporcionais às variações da energia que ocorrem no mesmo,

$$q(t) = \left(\frac{p}{c\rho l}\right)\Delta u(t) \tag{1.9}$$

Se as perdas de calor do elemento pirelétrico para a vizinhança são desprezíveis, o dispositivo se comporta como um calorímetro. Essa condição pode ser obtida colocando-se uma amostra fina sobre uma folha de piroelétrico. Nesse caso, a resposta temporal do detetor está limitada ao tempo necessário para que ocorra a conversão da energia térmica que entra no detetor em variações de polarização do mesmo. Esse tempo, para pirelétricos mais comuns, é da ordem de nanosegundos. A resolução temporal do conjunto amostra e detetor é então limitada pelo tempo de propagação térmica  $\tau_t$  da amostra para a interface amostra-detetor. Assim é que a temperatura, numa dada distância  $l_s$  de uma fonte de calor pulsado, alcança o valor máximo num tempo  $t = \tau_t$  depois da excitação. Para um modelo de fluxo de calor unidimensional o tempo de propagação térmica  $\tau_t$  através de uma amostra é dado por[2],

$$\tau_t = \frac{l_s^2}{2\alpha} \tag{1.10}$$

onde  $\alpha$  e  $l_s$  são a difusividade térmica e a espessura da amostra, respectivamente. Se uma amostra fina é posta em contato íntimo com a superfície metalizada do detetor a resposta temporal ficará em torno da ordem de nanosegundos. Nesse caso (amostra muito fina), todo calor absorvido pela mesma deverá se difundir no detetor, resultando num sinal alto com melhor resolução temporal. Além disso, o pirelétrico trabalhando nesse modo (calorimétrico), apresenta a melhor relação sinal/ruído de todos os esquemas de detecção térmica[3]. Essas caracteristicas fazem com que o modo calorímetrico seja mais usado que o modo termométrico.

Uma das suposições usadas no modelo unidimensional do processo de geração do sinal é que o material pirelétrico seja homogêneo e que seus parâmetros térmicos  $(p, c \in \rho)$  sejam independentes da temperatura. Entretanto, materiais ferroelétricos (como os pirelétricos) caracterizam-se pelo fato de se despolarizarem consideravelmente quando aquecidos próximo ou acima de uma determinada temperatura crítica  $T_c$  (temperatura Curie). Assim, para grandes transientes de temperatura, esse efeito deve ser levado em consideração. Portanto, o uso do modelo unidimensional (onde considera-se que os parâmetros térmicos são independentes da temperatura) só se justifica para pequenas amplitudes de temperatura numa temperatura de base abaixo de  $T_c$ . Devido ao fato do efeito pirelétrico ser de natureza polar, todos os materiais pirelétricos são ao mesmo tempo piezoelétricos. Consequentemente, ao analisar o sinal produzido por um detetor piroelétrico devemos ter o cuidado de verificar o quanto do efeito piezoelétrico está contribuindo para o mesmo.

#### **1.3 Modelos da PPE**

A ideia de usar pirelétricos para estudos fototérmicos surgiu no inicio da década de 80, sendo que nos meados dessa década Mandelis e Zver desenvolveram um modelo matemático baseado na equação de difusão de calor[4]. Esse modelo tem sido usado com sucesso até os dias de hoje e é mais conhecido como configuração standard da PPE ou SPPE. Mandelis e Zver utilizaram em sua teoria um modelo unidimensional das equações de difusão de calor. Além disso, eles levaram em consideração um sistema fotopirelétrico bastante simplificado, onde não foi considerado nos cálculos, por exemplo, a influência dos eletrodos depositados nas superfícies do pirelétrico e nem a influência da eletrônica de detecção no sinal. No final da decada de 80 (mais exatamente em 89), Chirtoc e Mihailescu aperfeiçoaram o modelo proposto por Mandelis e Zver levando em consideração, além dos efeitos dos eletrodos e da eletrônica de detecção, os efeitos também produzidos por reflexões que ocorriam na superficie metalizada do pirelétrico (Mandelis sugere que esse último efeito possa ser incorporado facilmente em seus cálculos). Com isso fizeram uma análise mais precisa do modelo fotopirelétrico. Em 1990 Dadarlat, Chirtoc et al [6] desenvolveram um novo método de detecção fotopirelétrica que, basicamente, é uma variante do modelo SPPE de Mandelis e Zver. Esse método consiste em colocar o elemento pirelétrico na frente da amostra em estudo e incidir luz modulada diretamente no sensor, método que ficou conhecido como configuração inversa da PPE ou IPPE [ figura 1.3 ].



Figura 1.3: Configurações standard e inversa da PPE.

### 1.4 Modelo de Mandelis e Zver

Como discutido em seções anteriores, o modelo de Mandelis e Zver (daqui em diante vou me referir a esse modelo somente como SPPE) baseou-se nas equações unidimensionais de difusão de calor. Foram considerados quatro planos para análise : ar, amostra, pirelétrico e suporte (backing).

Na descrição e análise do modelo de Mandelis está sendo considerado que o transdutor pirelétrico está trabalhando em modo calorimétrico. Consideremos então que uma amostra sólida de espessura  $L_s$  está sendo atingida, de forma uniforme, por luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda_s$  e modulada em uma freqüência angular  $\varpi_0$ . A amostra tem um coeficiente de absorção  $\beta_s$  e faz um bom contato térmico com um elemento pirelétrico de espessura  $L_p$ , com coeficiente pirelétrico p e coeficiente de absorção óptica  $\beta_s$ . O suporte (backing) do conjunto amostra + pirelétrico foi considerado de material transparente e de espessura muito maior que a amostra e o pirelétrico. Esse dispositivo constitue-se na chamada célula fotopirelétrica [ figura 1.4 ]. Assim, a



Figura 1.4: Geometria unidimensional do modelo PPE usado por Mandelis.

luz incidente é absorvida pela amostra e, dependendo da transparência da mesma, pode também ser absorvida pelo transdutor pirelétrico (nesse modelo é considerado que toda luz que alcança a superficie metalizada do sensor é absorvida). A luz absorvida na amostra é convertida em calor, difundindo-se pela mesma até alcançar o pirelétrico, fazendo com que haja um aumento de temperatura em sua superficie. Desse modo, uma diferença de temperatura entre as superficies superior e inferior do pirelétrico ocorre, gerando então uma diferença de potencial devido ao "efeito pirelétrico ". As cargas que geram essa ddp são dadas por [4] ,

$$q = p.\delta T \tag{1.11}$$

onde  $\delta T$  é o perfil de temperatura no sensor. Se o campo de temperatura T(x) no interior do pirelétrico variar de forma senoidal, a média das cargas induzidas devido ao efeito pirelétrico será dada por,

$$\langle q \rangle = p.\delta T = (p/L_p) \operatorname{Re}\left[\left(\int_{L_p} T(x) dx\right) e^{i\omega_0 t}\right]$$
 (1.12)

onde T(x) é o campo de temperatura no interior do pirelétrico. Considerando-se que o sensor com metalização nas superficies forma um capacitor de placas paralelas, a diferença de potencial entre suas superficies será,

$$V = \langle q \rangle / C$$
 , (1.13)

onde *C* é a capacitância por unidade de área do pirelétrico. Se esse elemento tem uma constante dielétrica *K*, a tensão fotopirelétrica será dada por,

$$V(\boldsymbol{\varpi}_0) = \left[\frac{pL_p\theta_p(\boldsymbol{\varpi}_0)}{K\varepsilon_0}\right]e^{i\boldsymbol{\varpi}_0 t} , \qquad (1.14)$$

onde,

$$\theta_p(\varpi_0) \equiv \frac{1}{L_p} \int_{L_p} T(\varpi_0, x) dx \quad , \tag{1.15}$$

é a equação de campo térmico e o termo  $T(\varpi_0, x)$  é o campo de temperatura no interior do pirelétrico, sendo resultado do processo de condução de calor devido à absorção de radiação pela amostra. Esse termo será obtido resolvendo-se as equações diferenciais acopladas de transporte térmico para os quatro planos considerados. As formas unidimensionais dessas equações, para cada um dos quatro planos, são,

x > 0, meio acima da amostra,

$$\frac{d^2 T_g\left(\omega_0, x\right)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_g} T_g\left(\omega_0, x\right) = 0$$
(1.16)

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

$$\frac{d^2 T_s(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_s} T_s(\omega_0, x) = -\frac{1}{2k_s} I_0 \beta_s \eta_s e^{\beta_s x}$$
(1.17)

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

$$\frac{d^2 T_p(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_p} T_p(\omega_0, x) = -\frac{1}{2k_p} \left( I_0 \beta_p \eta_p e^{-\beta_s L_s} \right) e^{\beta_p(x+L_s)}$$
(1.18)

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

$$\frac{d^2 T_b\left(\omega_0, x\right)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_b} T_b\left(\omega_0, x\right) = 0$$
(1.19)

onde os seguintes parâmetros são definidos :

 $I_0$ , irradiância da luz incidente na superfície da amostra.

 $\alpha_m$ , difusividade térmica da amostra.

 $\alpha_p$ , difusividade térmica do pirelétrico.

 $\kappa_m\,$  , condutividade térmica da amostra.

$$\kappa_p$$
, condutividade térmica do pirelétrico.

 $\eta_s\,$ , eficiência de conversão térmica não radiativa da amostra.

 $\eta_p~$ eficiência de conversão térmica não radiativa do pirelétrico.

As soluções complexas das equações diferenciais acopladas [ equações1.16 a 1.19 ], depois de aplicadas as condições de contorno da temperatura e as condições de continuidade dos fluxos de calor em todas as interfaces [4], serão,

$$T_g(\omega_0, x) = C_1 e^{-\sigma_g x} \tag{1.20a}$$

$$T_{s}(\omega_{0}, x) = -\frac{I_{0}\beta_{s}\eta_{s}}{2k_{s}(\beta_{s}^{2} - \sigma_{s}^{2})}e^{\beta_{s}x} + C_{2}e^{\sigma_{s}x} + C_{3}e^{-\sigma_{s}x}$$
(1.20b)

$$T_{p}(\omega_{0}, x) = -\frac{I_{0}\beta_{p}\eta_{p}}{2k_{2}\left(\beta_{p}^{2} - \sigma_{p}^{2}\right)}e^{-\beta_{s}l_{s}}e^{\beta_{2}(x+l_{s})} + C_{4}e^{\sigma_{p}x} + C_{5}e^{-\sigma_{p}x}$$
(1.20c)

$$T_b\left(\omega_0, x\right) = C_6 e^{\sigma_b x} \tag{1.20d}$$

Resolvendo o sistema de equações 1.20 e substituindo na equação 1.15, a equação de campo térmico  $\theta_p(\omega_0)$  ficará então,

$$\begin{aligned} \theta_{p} (\omega_{0}) &= \left(\frac{I_{0}}{2\sigma_{p}l_{p}}\right) \left\{ \left(\frac{\beta_{s}\eta_{s}}{k_{s} (\beta_{s}^{2} - \sigma_{s}^{2})}\right) \left( \left\{ \left[e^{\sigma_{p}l_{p}} - 1\right] (b_{bp} + 1) - \left[1 - e^{-\sigma_{p}l_{p}}\right] (b_{bp} - 1) \right\} \right. \\ &\times \left\{ 2 \left(b_{sg}r_{s} + 1\right) - \left[(r_{s} + 1) (b_{sg} + 1) e^{\sigma_{s}l_{s}} + (r_{s} - 1) (b_{sg} - 1) e^{-\sigma_{s}l_{s}}\right] e^{-\beta_{s}l_{s}} \right\} \right) \\ &+ \left( \frac{\beta_{p}\eta_{p}e^{-\beta_{s}l_{s}}}{k_{p} \left(\beta_{p}^{2} - \sigma_{p}^{2}\right)} \right) \left\{ \left[ \left( \left\{ \left[e^{\sigma_{p}l_{p}} - 1\right] (b_{bp} + 1) - \left[1 - e^{-\sigma_{p}l_{p}}\right] (b_{bp} - 1) \right\} (b_{ps}r_{p} + 1) + \left[1 - e^{-\sigma_{p}l_{p}}\right] (b_{ps} - 1) \right\} (b_{bp} - r_{p}) e^{-\beta_{p}l_{p}} \right) \end{aligned}$$

$$-r_{p}^{-1}\{(b_{bp}+1) (b_{ps}+1) e^{\sigma_{p}l_{p}} + (b_{bp}-1) (b_{ps}-1) e^{-\sigma_{p}l_{p}}\}[1-e^{-\beta_{p}l_{p}}]] (b_{sg}+1) e^{\sigma_{s}l_{s}} + [(\{[e^{\sigma_{p}l_{p}}-1] (b_{bp}+1) - [1-e^{-\sigma_{p}l_{p}}] (b_{bp}-1)\} (b_{ps}r_{p}-1) + \{[e^{\sigma_{p}l_{p}}-1] (b_{ps}-1) + [1-e^{-\sigma_{p}l_{p}}] (b_{ps}+1)\} (b_{bp}-r_{p}) e^{-\beta_{p}l_{p}}) - r_{p}^{-1}\{(b_{bp}+1) (b_{ps}-1) e^{\sigma_{p}l_{p}} + (b_{bp}-1) (b_{ps}+1) e^{-\sigma_{p}l_{p}}\}[1-e^{-\beta_{p}l_{p}}]] \times (b_{sg}-1) e^{-\sigma_{s}l_{s}}\} + \{(b_{sg}+1) [(b_{bp}+1) (b_{ps}+1) e^{\sigma_{p}l_{p}} + (b_{bp}-1) (b_{ps}-1) e^{-\sigma_{p}l_{p}}]e^{\sigma_{s}l_{s}} + (b_{sg}-1) [(b_{bp}+1) (b_{ps}-1) e^{\sigma_{p}l_{p}} + (b_{bp}-1) (b_{ps}+1) e^{-\sigma_{p}l_{p}}]e^{-\sigma_{s}l_{s}}\}$$
(1.21)

onde os coeficientes são definidos como :

j, m = (s, g, p, b) - índices correspondentes a cada meio.  $\sigma_j = (1 + i)a_j$  - coeficiente complexo de difusão térmica.  $a_j = (\overline{\varpi}_0/2\alpha_j)^{-1/2}$  - coeficiente de difusão térmica do material.  $r_j = \beta_j/\sigma_j$  - parâmetro de acoplamento óptico-térmico.  $b_{jm} = (k_j\sigma_j)/(k_m\sigma_m)$  - parâmetro de acoplamento térmico.  $e_j = (k_j\rho_jc_j)^{1/2}$  - efusividade térmica do material.  $\alpha_j = k_j/\rho_jc_j$  - difusividade térmica do material.  $\eta_j$  - eficiência de conversão da luz absorvida pelo material **j** em calor.

 $k_j$  - condutividade térmica do material.



Figura 1.5: Diagrama mostrando todas as configurações possíveis de análise SPPE.

- $\rho_j$  densidade do material.
- $c_j$  calor específico do material.
- $\beta_j$  coeficiente de absorção óptica da amostra.
- $\mu_j = a_j^{-1}$  comprimento de difusão térmica do material.

A tensão fotopirelétrica é obtida substituindo-se a equação de campo térmico [equação 1.21] na equação de tensão [equação 1.14]. A equação complexa de tensão é separada, então, em sua parte real, que fornece a amplitude do sinal, e em sua parte complexa, que fornece a fase do sinal. Para o sistema de quatro planos descritos acima existem ao todo 16 possibilidades de análise, baseadas no fato de a amostra e/ou pirelétrico serem termicamente finos ou grossos e opticamente opacos ou transparentes, como mostra a figura 1.5.
As seguintes notações foram usadas,

SPPE - configuração standard da espectroscopia fotopirelétrica.

POO e POT - pirelétrico opticamente opaco ou opticamente transparente.

PTF e PTG - pirelétrico termicamente fino ou termicamente grosso.

AOO e AOT - amostra opticamente opaca ou opticamente transparente.

ATF e ATG - amostra termicamente fina ou termicamente grossa.

Nas próximas análises serão usadas as seguintes notações,

TG - termicamente grosso.

- TF termicamente fino.
- OO opticamente opaca.
- OT opticamente transparente.

#### 1.4.1 Análise resumida de alguns caso relevantes.

#### - Pirelétrico TG e OO,

Esse caso ocorre em altas freqüências de modulação da luz, ou quando a espessura do transdutor é maior que seu comprimento de difusão térmica e muito maior que seu comprimento de absorção óptica ou seja,  $L_p > \mu_p$  e  $L_p >> \mu_{\beta p}$  de modo que  $\mu_p > \mu_{\beta p}$ . Nesse limite teremos  $e^{-\beta_p L_p} \simeq 0$  e  $e^{-\sigma_p L_p} \simeq 0$  e  $|r_p| > 1$ . Considerando então essas aproximações, a equação de tensão complexa ficará,

$$V(\omega_0,\beta) = \left(\frac{pI_0}{2k\varepsilon_0}\right) \left[\left(\frac{\beta_s\eta_s}{k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)\sigma_p}\right) \left\{2\left(b_{sg}r_s + 1\right) - \left[\left(r_s + 1\right)\left(b_{sg} + 1\right)e^{\sigma_s l_s}\right]\right\}\right]$$

$$+ (r_{s} - 1) (b_{sg} - 1) e^{-\sigma_{s}l_{s}} ]e^{-\beta_{s}l_{s}} \}$$

$$+ (\frac{\eta_{p}e^{-\beta_{s}l_{s}}}{k_{p}\beta_{p}\sigma_{p}}) \{ (b_{sg} + 1) (b_{ps}r_{p} + 1) e^{\sigma_{s}l_{s}} + (b_{sg} - 1) (b_{ps}r_{p} - 1) e^{-\sigma_{s}l_{s}} \} ]$$

$$\div [ (b_{sg} + 1) (b_{ps} + 1) e^{\sigma_{s}l_{s}} + (b_{sg} - 1) (b_{ps} - 1) e^{-\sigma_{s}l_{s}} ]$$

$$(1.22)$$

Todos os casos que serão mostrados a seguir, são para a configuração OO e TG do pirelétrico, com as aproximações feitas na equação 1.22.

- Amostra OT ( $L_s < \mu_{\beta s}$ ) e TF ,

Nessa situação há dois casos a considerar :

1 - Aproximação para amostra TF com  $L_s <<\mu_s$  ,  $\mu_s > \mu_{eta s}$  e  $|arepsilon_s| > 1$  ,

$$V(\omega_0, \beta_s) = A(\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p)\beta_s L_s}{k_p(1 + b_{gp})\omega_0})$$
(1.23a)

$$\phi = -\pi/2 \tag{1.23b}$$

$$A = \frac{pI_0}{2k\varepsilon_0} \tag{1.23c}$$

A voltagem fotopirelétrica é proporcional ao coeficiente de absorção óptica, desde que as eficiências de conversão térmica não radiativas sejam diferentes. Em geral essas eficiências, em termos práticos, são muito próximas de 1 ( $\eta_s \simeq \eta_p \simeq 1 \Rightarrow (\eta_s - \eta_p) \simeq 0$ ), de forma que nenhuma informação térmica e/ou óptica da amostra é obtida, visto que todo o sinal fotopirelétrico é gerado por absorção direta pela superficie do pirelétrico. 2 - Aproximação para amostra TF com  $L_s < \mu_s$ ,  $\mu_s < \mu_{\beta s}$  e  $|r_s| < 1$ , supondo que  $|r_s| >> |\sigma_s L_s|$ . As equações de tensão e fase ficarão,

$$V(\omega_0, \beta_s) = A\alpha_p \left(\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p)\beta_s L_s}{k_p \omega_0}\right)$$
(1.24a)

$$\phi = -\pi/2 \tag{1.24b}$$

Esse caso é similar ao caso 1 não fornecendo nenhuma informação térmica e/ou óptica. Se por outro lado for feito  $|r_s| << |\sigma_s L_s|$ , então ,

$$V(\omega_0, \beta_s) = A\alpha_p \left[\frac{(\eta_p + \eta_s \beta_s L_s)(1 - \beta_s L_s)}{k_p \omega_0}\right]$$
(1.25a)

$$\phi = -\pi/2 \tag{1.25b}$$

Como já mencionado, nas situações experimentais mais comuns  $\eta_p \simeq \eta_s \simeq 1$ , dessa forma a amplitude da tensão fotopirelétrica dada pela equação 1.25a será diretamente proporcional ao quadrado do coeficiente de absorção óptica e inversamente proporcional à freqüência de modulação. Essa dependência não linear de  $V(\omega_0, \beta_s)$  com  $\beta_s$  faz com que as informações espectrais do sistema fiquem distorcidas, não sendo assim usadas em aplicações práticas. **Amostra OT e TG** ( $L_s > \mu_s$ ,  $\mu_s << \mu_{\beta s}$ ), Nessa situação é suposto que  $|r_s| << 1$ . A tensão fotopirelétrica será ,

$$V(\omega_0, \beta_s) = A[\frac{\eta_p (1 - \beta_s L_s)}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0}]$$
(1.26a)

$$\phi = -\pi/2 \tag{1.26b}$$

Essa é uma situação de grande interesse prático, pois a equação 1.26a depende de forma linear com o coeficiente de absorção óptica da amostra. Nesse limite a técnica é equivalente à espectroscopia de transmissão, porque a amplitude da tensão fotopirelétrica é proporcional a  $(1 - \beta_s L_s)$ . Como resultado, a técnica pode ser usada para se obter informações espectroscópicas de amostras sem distorções.

Amostra OO e TF ( $L_s << \mu_s$  ,  $L_s >> \mu_{\beta s}$  ,  $\mu_s >> \mu_{\beta s}$  ) ,

$$V(\omega_0) = A\left[\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{gp})\omega_0}\right]$$
(1.27a)

$$\phi = -\pi/2 \tag{1.27b}$$

A equação de tensão fotopirelétrica [equação1.27a] não apresenta nenhuma dependência com o fator de absorção óptica da amostra. Consequentemente o sinal dependerá somente das propriedades térmicas do elemento pirelétrico e do gás acima da amostra, bem como do inverso da freqüência angular  $\omega_0$ . Essa situação é interpretada como sendo um caso de saturação fotopirelétrica, ou seja, a onda térmica atravessa a amostra sem sofrer nenhuma atenuação, consequentemente não transportando informações térmicas da mesma. Também nesse caso a fase do sinal se mantém constante, não fornecendo qualquer informação.

#### Amostra OO e TG

Há duas situações a considerar :

1- Aproximação para amostra TG com  $L_s > \mu_s$ ,  $\mu_s > \mu_{\beta s}$  e  $|r_s| > 1$ , supondo ainda que  $|r_s| > b_{gs}$ , teremos,

$$V(\omega_0) = A \left[ \frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0} \right] e^{-(\omega_0 / 2\alpha_s)^{1/2} L_s}$$
(1.28a)

$$\phi = -\left[\frac{\pi}{2} + (\omega_0/2\alpha_s)^{1/2}L_s\right]$$
(1.28b)

Como no caso anterior, a equação de tensão fotopirelétrica é independente de  $\beta_s$  o que caracteriza uma situação fotopirelétrica saturada. Entretanto essa situação pode ser de utilidade prática, visto que, conhecendo-se a espessura  $L_s$  da amostra, é possível determinar a difusividade térmica da mesma , tanto pela equação de tensão como pela de fase do sinal, através do ajuste dessas equações.

2- Aproximação para amostra TG com  $L_s >> \mu_s$ ,  $\mu_s < \mu_{\beta s}$  e  $|r_s| < 1$ ; há duas possibilidades a considerar :

Caso 1 -  $|r_s| < b_{sg} < 1$  ,

$$V(\omega_0) = A[\frac{\eta_s b_{sg} \alpha_s \sqrt{\alpha_p}}{k_p (1+b_{sp}) \sqrt[3]{\omega_0}} \beta_s] e^{-(\omega_0/2\alpha_s)^{1/2} L_s}$$
(1.29a)

$$\phi = -[(\omega_0/2\alpha_s)^{1/2}L_s - \frac{\pi}{4}]$$
(1.29b)

Nessa situação o sistema não está saturado e depende linearmente de  $\beta_s$ . Essa configuração pode ser usada para estudos espectroscópicos da amostra além de poder ser usada para a determinação das propriedades térmicas da mesma. Essa configuração é comumente chamada de espectroscopia de transmissão térmica. Devemos observar que, embora a amostra seja opticamente opaca e termicamente grossa ( $L_s >> \mu_s$ ), temos a situação em que o comprimento de difusão térmica  $\mu_s$  é menor que o comprimento de difusão térmica produzida dentro ou além (visto que  $\mu_{\beta s} > \mu_s$ ) do comprimento  $\mu_s$  devido à radiação absorvida pode ser comunicada ao transdutor pirelétrico, produzindo então um sinal de pequena intensidade. Portanto podemos dizer que, mesmo sendo a amostra opticamente opaca, ela é fotopireletricamente transparente. As informações espectroscópicas obtidas dessa maneira são similares àquelas da espectroscopia de absorção óptica.

Caso 2 -  $b_{sg} < |r_s| < 1$  ,

$$V(\omega_0, \beta_s) = A[\frac{\eta_s \alpha_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega_0^2} \beta_s^2] e^{-(\omega_0/2\alpha_s)^{1/2} L_s}$$
(1.30a)

$$\boldsymbol{\phi} = -(\boldsymbol{\omega}_0/2\boldsymbol{\alpha}_s)^{1/2}L_s \tag{1.30b}$$

Novamente a equação de tensão apresenta uma dependência não linear com o coeficiente de absorção óptica do material, distorcendo a informação espectral da amostra.



Figura 1.6: Geometria unidimensional do modelo PPE, usado por Chirtoc.

Além disso, essa configuração apresenta dificuldades práticas, visto que a amplitude do sinal decai muito rapidamente com o aumento da freqüência de modulação, já que sua dependência é com  $\omega_0^{-2}$ . Em situações em que a freqüência de modulação é baixa, mas dentro dos limites em que o sinal PPE possa ser detectado, podemos obter informações térmicas da amostra tanto pela equação de tensão como pela fase do sinal.

# 1.5 Generalização do modelo Mandelis e Zver

Como já mencionado, o modelo PPE desenvolvido por Mandelis não levou em consideração o problema das reflexões que podem ocorrer na superficie da amostra e na superficie metalizada do pirelétrico, ou seja, foi considerada uma reflectância zero em todas as análises. Também não foi considerada a influência da eletrônica de detecção nas equações de tensão e fase. Assim, a generalização a qual se reporta esta seção não se refere, basicamente, à análise das formas tridimensinais das equações de difusão de calor, mas sim, a inclusão dos outros fenômenos fisícos envolvidos no processo de geração e detecção da tensão fopirelétrica. Essa generalização foi implementada em 1989 por Chirtoc e Mihailescu[5].

A geometria unidimensional envolvida nos cálculos feitos por Chirtoc et al é formada pelos seguintes planos [figura1.6] ; gás(g), janela(w), amostra(m), pirelétrico(p), substrato(s) e suporte(b). O modo de operação do detetor foi o calirométrico com o modo de detecção sendo o de corrente  $\varpi \tau_e < 1$  (esse modo de detecção é o mais usado para assegurar uma resposta plana em freqüência do sensor, contrariamente ao modo de tensão onde  $\varpi \tau_e > 1$ ),  $\tau_e$  é a constante de tempo da eletrônica de detecção, dada por,

$$\tau_e = RC \tag{1.31}$$

onde *R* e *C* são resistência e capacitância equivalentes do sistema do pirelétrico com a eletrônica de detecção (Lockin). O circuito eletrônico equivalente, formado por sensor + amplificador lockin, forma um circuito *RC* paralelo, como mostra a figura 1.7, com *R* e *C* dados por,

$$R = R_p R_e / (R_p + R_e)$$
 (1.32)



Figura 1.7: Esquema dos componentes envolvidos na geração e detecção do sinal PPE.

$$C = C_p + C_e \tag{1.33}$$

onde os índices *p* e *e*, referem-se ao sensor e ao amplificador (Lockin), respectivamente. A tensão fotopirelétrica, com as considerações anteriores é dada por,

$$V(\boldsymbol{\varpi}, t) = \frac{i\boldsymbol{\varpi}\boldsymbol{\tau}_e p L_p}{K(1 + i\boldsymbol{\varpi}\boldsymbol{\tau}_e)} \theta_p(\boldsymbol{\varpi}_0) e^{i\boldsymbol{\varpi}t}$$
(1.34)

onde  $\theta_p(\varpi_0)$  é a temperatura média no sensor, p é o coeficiente pirelétrico e K a constante dielétrica do sensor.

A metodologia para se encontrar a solução para a equação de campo estacionário  $\theta_p(\varpi_0)$  é totalmente semelhante ao desenvolvido por Mandelis. Assim, a solução complexa para a voltagem fotopirelétrica será,

$$V(\varpi, t) = V\Omega e^{i\varpi t} \tag{1.35}$$

onde V é dado por,

$$V = \left(\frac{pI_0}{2K}\right) \frac{\alpha_p \tau_e}{k_p (1 + i\varpi\tau_e)}$$
(1.36)

e  $\Omega$  por,

$$\Omega = e^{-\beta l_m} \{ 2\eta_m (1 - r^{-2})^{-1} [\Gamma'_+ e^{\beta l_m} + R\Gamma'_- e^{-\beta l_m}]$$

$$-[(1 - r^{-1})^{-1} \eta_m - R(1 + r^{-1})^{-1} \eta_m - (1 - R) \eta_r] \Gamma_+ M$$

$$+[(1 + r^{-1})^{-1} \eta_m - R(1 - r^{-1})^{-1} \eta_m - (1 - R) \eta_r] \Gamma_- M^{-1} \} [S_+ (P - 1)$$

$$+ S_- (P^{-1} - 1)] \div \{ [(b_{mp} + 1)S_+ P - (b_{mp} - 1)S_- P^{-1}] \Gamma_+ M$$

$$+ [(b_{mp} - 1)S_+ P - (b_{mp} + 1)S_- P^{-1}] \Gamma_- M^{-1} \}$$

$$(1.37)$$

As definições para  $\Gamma_{\pm}$  ,  $\Gamma'_{\pm}$  ,  $S_{\pm}$  , bem como as as demais que aparecem na equação 1.37, são dadas por,

$$\begin{split} \Gamma_{\pm} &= e^{\sigma_w l_w} (b_{gw} + 1) (b_{wm} \pm 1) + e^{-\sigma_w l_w} (b_{gw} - 1) (b_{wm} \mp 1) \\ \Gamma'_{\pm} &= e^{\sigma_w l_w} (b_{gw} + 1) (b_{wm} r^{-1} \pm 1) + e^{-\sigma_w l_w} (b_{gw} - 1) (b_{wm} r^{-1} \mp 1) \end{split}$$

$$S_{\pm} = e^{\sigma_s l_s} (b_{bs} + 1) (b_{sp} \pm 1) + e^{-\sigma_s l_s} (b_{bs} - 1) (b_{sp} \pm 1)$$
$$M = e^{\sigma_m l_m}, P = e^{\sigma_p l_p}, \ b_{ij} = k_i \sigma_i / k_j \sigma_j, \ r = \beta / \sigma_m, \ H = p I_0 / 2\epsilon \quad (1.38)$$

A análise de todas as configurações é feita seguindo o mesmo critério de Mandelis e Zver, podendo ser encontradas em detalhes na referência[5]. A tabela 1.39 mostra um resumo dos módulos das equações de tensão bem como de suas respectivas fases para alguns casos de interesse prático, mostrando também essas equações nos casos onde a reflectância do eletrodo do pirelétrico é minima (R = 0) ou máxima (R = 1).

Acoplamentos	$ \Omega  \operatorname{com} R=0$	Fase	$ \Omega  \operatorname{com} R=1$	Fase	
a) térmico	$\frac{\eta_m e^{-amlm}}{b_{wp}+1}$	0	$\frac{\eta_m e^{-a_m l_m}}{b_{wp}+1}$	0	
b) térmico	$\frac{2\eta_m e^{-a_m l_m}}{(b_{mp}+1)(b_{wm}+1)}$	$-a_m l_m$	$\frac{2\eta_m e^{-a_m l_m}}{(b_{mp}+1)(b_{wm}+1)}$	$-a_m l_m$	(1.39)
c) óptico	$\frac{\eta_r e^{-\beta lm}}{b_{mp}+1}$	0	$\frac{\eta_m e^{-\beta lm} [1 - e^{-\beta (2\mu_m/\sqrt{2})}]}{b_{mp} + 1}$	$-\frac{\pi}{4}$	
d) térmico, óptico	$\frac{\eta_r}{b_{mp}+1}$	0	$\frac{\eta_m [1 - e^{-2\beta L_m}]}{b_{wp} + 1}$	0	

No espectrômetro fotopirelétrico há duas maneiras (canais) pelos quais as informações são transferidas da amostra para o sensor; tranferência via canal térmico e tranferência via canal óptico. O canal térmico consiste de absorção de radiação no interior da amostra e transmissão dessas informações via ondas térmicas, enquanto o canal óptico consiste da penetração de radiação através da amostra e absorção, pelo detetor, da parte transmitida . A tabela 1.39 mostra as equações que correspondem a esses canais de informações que aparecem na generalização feita por Chirtoc e Mihai-



Figura 1.8: Alguns casos especiais de configurações PPE, dependendo do valor relativo dos comprimentos de difusão térmica  $(\mu_m)$ , comprimento de absorção óptica  $(\mu)$  e espessura da amostra  $(L_m)$ .

lescu. Na figura 1.8 temos uma visualização de como as informações são transmitidas. Os casos 1 e 2 correspondem à situação onde a amostra é opaca e, portanto, independente da reflectância R da superficie metalizada do pirelétrico, enquanto nas últimas situações a amostra pode ser transparente ou semi-transparente . No caso 1 toda a radiação é absorvida no interior da amostra e é saturada em relação ao coeficiente de absorção óptica  $\beta$  e em relação ao comprimento de difusão térmica  $\mu_m$ . Uma vez que a amostra é termicamente fina, a informação alcança o pirelétrico via ondas térmicas praticamente sem atenuação. O caso 2 é semelhante ao caso 1 mas com comprimento

de difusão térmica  $\mu_m$  menor que o comprimento de absorção óptica  $\mu$ . No caso 3, onde a amostra é termicamente grossa, quando a reflectância é zero (R = 0) a luz transmitida produz o sinal diretamente via absorção na superficie metalizada do pirelétrico correspondendo à espectroscopia de transmissão. Por outro lado, quando R = 1, parte da luz transmitida é refletida de volta para o interior da amostra. Em vista disso, o sinal produzido no pirelétrico será devido ao calor gerado por absorção de radiação no duplo percurso feito pela luz no interior da amostra. Essa situação é bastante complexa pois corresponde aos casos combinados de espectroscopia de transmissão e absorção. Nos casos 4 e 5 a amostra é opticamente transparente e termicamente fina. Com R = 0toda a radiação é absorvida pelo refletor(superficie metalizada do sensor) e convertida em sinal pelo pirelétrico. Com R = 1 a situação se inverte, sendo parecida, com o caso 3. O sinal fotopirelétrico será devido à fração da radiação absorvida no duplo percusso feito pela luz no interior da amostra. Entretanto, como o comprimento de difusão térmica da amostra é maior do que a sua espessura ( $\mu_m > L_m$ ), a onda térmica é comunicada ao sensor praticamente sem atenuação, caracterizando esse caso como o de espectroscopia de absorção. Finalmente, na última situação (caso 6) com a amostra opticamente transparente e termicamente grossa, com R = 0, o sinal é saturado e gerado por absorção direta na superficie metalizada do pirelétrico, enquanto que com R = 1 é identica à situação 3, diferenciando-se somente no comprimento efetivo onde houve absorção de luz ( $L_{efetivo} = 2\mu_m/\sqrt{2}$  no caso 3 ;  $L_{efetivo} = \mu_m/\sqrt{2}$  no caso 6 ) [5].



Figura 1.9: Geometria da configuração inversa da PPE.

## 1.6 Configuração inversa da PPE

No modelo descrito anteriormente para a espectroscopia PPE, em todas as configurações, a fonte de luz sempre incide primeiro sobre a superficie da amostra, com as informações sendo obtidas por um pirelétrico colocado em íntimo contato atrás da mesma. Esse método de detecção é o que chamamos de configuração standard da espectroscopia fotopirelétrica ou SPPE. Na generalização feita por Chirtoc et al foi considerada uma célula PPE consitindo de seis planos ( ar, janela, amostra, pirelétrico, substrato e suporte ) [5]. Entretanto não é obrigatório que uma célula PPE tenha todos os seis planos. Em 1990 Dadarlat et al [6, 51] propuseram um método diferente de detecção fotopirelétrica. O método de Dadarlat consiste, básicamente, de quatro planos (ar, pirelétrico, amostra e suporte), com a luz modulada incidindo diretamente sobre o elemento pirelétrico. Esse método de detecção é conhecido como configuração inversa da espectroscopia PPE ou IPPE (figura1.9). Nesse tipo de configuração o elemento pirelétrico está trabalhando em modo térmico calorimétrico e em modo de detecção de corrente. Por metodologias de cálculos já descritas anteriormente, a equação de tensão gerada no transdutor pirelétrico para um transdutor termicamente fino e opticamente opaco, com amostra termicamente grossa, é dada por,

$$V(\overline{\omega}_0) = (pI_0\alpha_s^{1/2}L_p\sqrt{\overline{\omega}_0}/2Kk_s)\Omega e^{i\pi/4}$$
(1.40)

$$|\Omega| = 1/(1 + b_{gs}) \tag{1.41}$$

$$b_{gs} = e_g/e_s \tag{1.42}$$

onde  $b_{gs}$  é o coeficiente de acoplamento entre o meio acima do pirelétrico (ar) e o próprio elemento pirelétrico,  $e_s$  e  $e_g$  são as efusividades da amostra e gás, respectivamente, com  $\Omega$  dado pela equação1.37. Com um pouco de manipulação matemática Dadarlat mostra que o sinal fotopirelétrico na IPPE, com a influência da eletrônica incluida, é dado por,

$$|V(f)| = V_0 \frac{\sqrt{f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_e)^2}} \cdot \frac{1}{e_s}$$
(1.43)  
$$V_0 = \frac{(1 - R) I_0 \tau_e}{\sqrt{2\varepsilon}} \frac{p}{\rho_p c_p} \cdot e_p \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_p}} L_p$$
$$\phi(f) = -\tan^{-1} (2\pi f \tau_e) + \frac{\pi}{4}$$
(1.44)

Com o método IPPE é possível determinar a efusividade térmica de materiais através da equação 1.43. Entretanto, para determinar-se o referido parâmetro, é necessário o co-

nhecimento previo da constante  $V_0$ . Isso é conseguido calibrando-se a célula com uma substância conhecida, geralmente água, ou seja, coloca-se água na célula e determinase o valor de  $V_0$ . Em seguida substitui-se a água pela substância que se quer estudar e determina-se, então, o parâmetro térmico desejado, no caso a efusividade. Em certas situações, esse procedimento é difícil, e algumas vezes inviável, como por exemplo, em medidas que envolvem variações de temperatura. Esse seria o caso, onde para cada temperatura em estudo, seria necessária uma calibração da célula, já que os próprios parâmetros térmicos da substância usada para calibrar estariam alterando-se com a temperatura.

Para determinar-se todos os parâmetros térmicos de um determinado material, usando a técnica fotopirelétrica, é necessário combinar os resultados obtidos pela configuração standard ( SPPE ), com os resultados obtidos pela configuração inversa (IPPE). Em geral, obtém-se a difusividade pela SPPE, e a efusividade pela IPPE. Esses dois parâmetros podem então ser usados para obter-se a condutividade térmica através da equação,

$$\kappa_s = e_s \sqrt{\alpha_s} \tag{1.45}$$

Se a densidade do material é conhecida, também podemos obter o calor específico usando-se a equação,

$$c_s = \frac{e_s}{\rho_s \sqrt{\alpha_s}} \tag{1.46}$$

No próximo capítulo mostraremos um método novo para obtenção dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade, onde a determinação desses parâmetros é feita de forma simultânea, sem a necessidade inicial de calibração da célula PPE, e empregando uma única configuração óptica de incidência luminosa.

# Capítulo 2

# **MODELO DE DOIS SENSORES DA PPE**

## 2.1 Introdução

No capítulo 1 discutimos o modelo de Mandelis e Zver em algumas de suas possíveis configurações. Vimos também as generalizações feitas por Chirtoc ao referido modelo e discutimos, ainda, uma variante do modelo de Mandelis proposta por Dadarlat et al. No presente capítulo proporemos um modelo, que integra os métodos SPPE e IPPE como uma configuração única, que passaremos a chamar de configuração de dois sensores da PPE ou DSPPE (Dual Sensor PhotoPyroElectric). Como sabemos, os métodos SPPE e IPPE permitem obter informações, de forma independente, dos parâmetros térmicos (difusividade, efusividade, condutividade térmica e calor específico) de uma determinada substância; o último parâmetro no caso da densidade da amostra ser conhecida. Na SPPE a luz modulada de um laser incide diretamente sobre a superfície do material em estudo, sendo a informação obtida através de um piroelétrico colocado atrás da amostra, enquanto que na IPPE a luz modulada incide diretamente sobre um piroelétrico que se encontra na frente da amostra ( figura 2.1 ). Essas duas formas de aquisição são feitas independentemente, ou seja, faz-se aquisições na SPPE e/ou



Figura 2.1: Disposição dos sensores pirelétricos na SPPE, IPPE e DSPPE.

na IPPE, com posterior combinação dos resultados para obter-se os parâmetros térmicos desejados. Um dos inconvenientes desses métodos é que, em muitas situações experimentais, é necessário usar tanto a SPPE quanto IPPE para caracterizar completamente uma amostra. Nessas situações são necessárias duas montagem experimentais independentes, com células diferentes. Como consequência, os parâmetros térmicos desejados não são obtidos com a mesma amostra (embora o material seja o mesmo, a amostragem é diferente), o que é pouco desejável, visto que os valores dos parâmetros térmicos podem ficar comprometidos. Além disso, para determinar-se a efusividade térmica da amostra usando-se a configuração IPPE, é necessário calibrar a célula com uma substância conhecida, geralmente água. Tal calibração dificulta muito o trabalho experimental, principalmente quando o estudo do referido parâmetro (efusividade) é feito como função da temperatura. O modelo que propomos, e que passamos a descrever, introduz uma nova metodologia para a determinação da difusividade e da efusividade, cujo objetivo é tornar mais fácil a determinação desses parâmetros térmicos, visto que nenhuma calibração é necessária a priori.

# 2.2 Formalismo da DSPPE

O modelo DSPPE consiste de um arranjo de planos composto de piroelétrico1 + amostra + piroelétrico2, com a luz incidente sobre o piroelétrico1. Em termos de modelo isso corresponde a cinco planos de análise [ figura 2.2 ] : gás (g), pirelétrico1 ( $p_1$ ), amostra (s), pirelétrico2 ( $p_2$ ) e suporte (b). As informações térmicas serão obtidas simultaneamente através dos piroelétricos 1 e 2, adotando-se um modelo unidimensional com a direção de interesse sendo a da luz incidente, perpendicular aos planos das camadas. As seguintes convenções serão usadas para os índices dos parâmetros, nas equações ;

- índice 1, refere-se ao pirelétrico 1.
- índice 2, refere-se à amostra.
- índice 3, refere-se ao pirelétrico 2.
- índice g, refere-se ao meio gasoso acima do pirelétrico 1, em geral o ar.
- índice b, refere-se ao suporte abaixo do pirelétrico 2.



Figura 2.2: Geometria unidimensional da célula DSPPE.

Na descrição e na análise do modelo DSPPE estaremos considerando que os transdutores pirelétricos estejam trabalhando em modo calorimétrico. Vamos nos referir aos pirelétricos 1 e 2 como sensor 1 e sensor 2, respectivamente. Consideremos, então, que o sensor 1, de espessura  $L_1$ , está sendo atingido, de forma uniforme, por luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  e modulada em uma freqüência angular  $\varpi_0$ . O sensor 1 apresenta um coeficiente de absoção  $\beta_1$  e um coeficiente pirelétrico  $p_1$ estando em bom contado térmico com uma amostra de espessura  $L_2$  e coeficiente de absorção óptica  $\beta_2$ , sendo que, por sua vez, está também em bom contato térmico com o sensor 2 de espessura  $L_3$ , coeficiente de absorção  $\beta_3$  e coeficiente pirelétrico  $p_3$ . O suporte (backing) do conjunto sensor1+amostra + sensor2, é considerado de espessura muito maior que a espessura da amostra e dos pirelétricos. O dispositivo descrito acima constitue a célula fotopirelétrica do sistema de dois sensores (DSPPE). Assim, a luz incidente é absovida pelo sensor 1 e, dependendo do coeficiente de absorção óptica  $\beta_1$  do mesmo, pode ou não ser transmitida para a amostra, que por sua vez, também dependendo do coeficiente de absorção óptica, pode ou não deixar passar luz para o sensor2, situação idêntica ao sensor 1 e amostra. Em qualquer situação uma distribuição de calor vai se desenvolver em todos os meios envolvidos. No caso dos sensores, tal distribuição de calor produzirá um gradiente de temperatura fazendo com que uma diferença de potencial elétrica se apresente entre suas supefícies, devido ao "efeito pirelétrico ". Como os sensores possuem uma fina camada de um material condutor em sua superfícies, cargas elétricas podem então movimentar-se nas superfícias metalizadas, podendo então ser detectadas e amplificadas, disponibilizando o sinal PPE.

As equações que fornecem as tensões nos sensores 1 e 2, serão respectivamente,

$$V_{j}(\omega_{0}) = \frac{i\omega_{0}p_{j}R_{j}A_{j}}{1+i\varpi_{0}\tau_{ej}}\theta_{j}(\omega_{0}) \quad , \quad j = (1,3)$$

$$(2.1)$$

 $\operatorname{com} \theta_j(\varpi_0)$  dado por,

$$\theta_j(\varpi_0) = \frac{1}{L_j} \int_{L_j} T_j(\varpi_0, x) dx , \quad j = (1, 3)$$
(2.2)

onde,

- $\theta_j(\omega_0)$  é a equação de campo térmico.
- *w*<sup>0</sup> é a freqüência angular de modulação da luz.

- *p<sub>j</sub>* é o coeficiente pirelétrico dos sensores.
- *R<sub>j</sub>* é a resistência equivalente do sensores e a eletrônica de detecção (lockin).
- *A<sub>j</sub>* é a area da superfície metalizada dos sensores.
- $\tau_{ej}$  é a constante de tempo do circuito equivalente sensor-amplificador.
- $T_j(\varpi_0, x)$  é o campo de temperatura no interior dos pirelétricos.

Para determinar as equações que fornecem o sinal fotopirelétrico é necessário resolver as equações diferenciais de difusão de calor em cada meio, aplicando as devidas condições de fronteira em cada interface entre os meios envolvidos. Com isso, obtémse a equação de campo térmico. O modelo aqui desenvolvido usará somente as formas unidimensionais das equações de difusão de calor,

$$\frac{d^2 T_i\left(\omega_0, x\right)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_i} T_i\left(\omega_0, x\right) = \frac{S_i\left(\omega_0, x\right)}{k_i}$$
(2.3)

onde o primeiro termo da equação (2.3) diz como o calor se distribue no meio, enquanto o segundo termo refere-se às fontes de calor. O índice *i* corresponde a um dos meios envolvidos (g, 1, 2, 3 ou b). Dessa maneira, as equações para cada um dos meios serão ;

 $\triangleright$ meio gasoso acima do sensor 1 ; $~x\geq 0$  ,

$$\frac{d^2 T_g\left(\omega_0, x\right)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_g} T_g\left(\omega_0, x\right) = 0$$
(2.4)

Nesse meio, estamos supondo que não ocorra absorção de luz pelo gás e, portanto, não existindo fontes de calor. Com isso o segundo termo da equação de difusão de calor

deve ser zero. Para os outros meios consideraremos que qualquer luz absorvida seja do tipo absorção de Beer, ou seja, da forma  $e^{-\beta x}$ . Com tais considerações, teremos ;

 $\triangleright$  dentro do sensor 1 :  $-L_1 \le x \le 0$ ,

$$\frac{d^2 T_1(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_1} T_1(\omega_0, x) = -\frac{1}{2k_1} I_0 \beta_1 \eta_1 e^{\beta_1 x}$$
(2.5)

▷ interior da amostra :  $-(L_1 + L_2) \le x \le -L_1$ 

$$\frac{d^2 T_2(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_2} T_2(\omega_0, x) = -\frac{1}{2k_2} \left( I_0 \beta_2 \eta_2 e^{-\beta_1 L_1} \right) e^{\beta_2(x+L_1)}$$
(2.6)

▷ dentro do sensor 2 :  $-(L_1 + L_2 + L_3) \le x \le -(L_1 + L_2)$ ,

$$\frac{d^2 T_3(\omega_0, x)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_3} T_3(\omega_0, x) = -\frac{1}{2k_3} \left( I_0 \beta_3 \eta_3 e^{-\beta_1 L_1} e^{-\beta_2 L_2} \right) e^{\beta_3(x+L_1+L_2)}$$
(2.7)

▷ meio abaixo do sensor 2 :  $x \le -(L_1 + L_2 + L_3)$ 

$$\frac{d^2 T_b\left(\omega_0, x\right)}{dx^2} - \frac{(i\omega_0)}{\alpha_b} T_b\left(\omega_0, x\right) = 0$$
(2.8)

Também estamos supondo não existir fontes de calor no meio abaixo do sensor 2.

As soluções complexas das equações diferenciais acopladas 2.4 a 2.8, serão ;

$$T_{g}(\omega_{0}, x) = C_{1} e^{-\sigma_{g} x}$$
(2.9a)

$$T_1(\omega_0, x) = -\zeta_1 e^{\beta_1 x} + C_2 e^{\sigma_1 x} + C_3 e^{-\sigma_1 x}$$
(2.9b)

$$T_2(\omega_0, x) = -\zeta_2 e^{-\beta_1 l_1} e^{\beta_2(x+l_1)} + C_4 e^{\sigma_2 x} + C_5 e^{-\sigma_2 x}$$
(2.9c)

$$T_3(\omega_0, x) = -\zeta_3 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2} e^{\beta_3 (x+l_1+l_2)} + C_6 e^{\sigma_3 x} + C_7 e^{-\sigma_3 x}$$
(2.9d)

$$T_b\left(\omega_0, x\right) = C_8 e^{\sigma_b x} \tag{2.9e}$$

onde  $C_j$ , j = (1..8), são constantes a determinar, os  $\sigma_i$  os coeficientes complexos de difusão térmica e os  $\varsigma_i$ , i = (1, 2, 3) definidos como ,

$$\varsigma_1 = \frac{I_0 \beta_1 \eta_1}{2k_1 \left(\beta_1^2 - \sigma_1^2\right)}$$
(2.10a)

$$\varsigma_2 = \frac{I_0 \beta_2 \eta_2}{2k_2 \left(\beta_2^2 - \sigma_2^2\right)}$$
(2.10b)

$$\varsigma_{3} = \frac{I_{0}\beta_{3}\eta_{3}}{2k_{3}\left(\beta_{3}^{3} - \sigma_{3}^{3}\right)}$$
(2.10c)

Aplicando-se as devidas condições de continuidade da temperatura,

$$T_1(x=0) = T_g(x=0)$$
 (2.11a)

$$T_1 (x = -l_1) = T_2 (x = -l_1)$$
 (2.11b)

$$T_2 (x = -l_1 - l_2) = T_3 (x = -l_1 - l_2)$$
 (2.11c)

$$T_3 (x = -l_1 - l_2 - l_3) = T_b (x = -l_1 - l_2 - l_3)$$
(2.11d)

e as correspondentes condições de continuidade dos fluxos de calor,

$$k_1 \frac{d}{dx} T_1 (x = 0) = k_g \frac{d}{dx} T_g (x = 0)$$
 (2.12a)

$$k_1 \frac{d}{dx} T_1 \left( x = -l_1 \right) = k_2 \frac{d}{dx} T_2 \left( x = -l_1 \right)$$
(2.12b)

$$k_2 \frac{d}{dx} T_2 \left( x = -l_1 - l_2 \right) = k_3 \frac{d}{dx} T_3 \left( x = -l_1 - l_2 \right)$$
(2.12c)

$$k_3 \frac{d}{dx} T_3 \left( x = -l_1 - l_2 - l_3 \right) = k_b \frac{d}{dx} T_b \left( x = -l_1 - l_2 - l_3 \right)$$
(2.12d)

em todas as interfaces entres os meios. Com um pouco de álgebra determinam-se as constantes  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_6$  e  $C_7$ , que são relevantes para se determinar as temperaturas médias  $T_1(\omega_0, x)$  e  $T_3(\omega_0, x)$ , correspondentes ao pirelétrico 1 e ao pirelétrico 2, respectivamente. As equações de campo térmico para os sensores [eq. 2.2],

$$\theta_{p1}(\omega_0) = \frac{1}{l_1} \int_{-l_1}^0 T_1(\omega_0, x) \, dx \tag{2.13}$$

$$\theta_{p3}(\omega_0) = \frac{1}{l_3} \int_{(-l_1 - l_2 - l_3)}^{(-l_1 - l_2)} T_3(\omega_0, x) \, dx \tag{2.14}$$

ficarão,

$$\theta_{p1}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_1\sigma_1}\right] \frac{\left[\left(\Gamma_1 + \Gamma_2\right)\zeta_1 + \Gamma_3 e^{-\beta_1 l_1} \zeta_2 + \Gamma_4 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2} \zeta_3\right]}{\Lambda}$$
(2.15)

$$\theta_{p3}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_3\sigma_3}\right] \frac{\left[\Xi_1\varsigma_1 + \Xi_2 e^{-\beta_1 l_1}\varsigma_2 + \Xi_3 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2}\varsigma_3\right]}{\Lambda}$$
(2.16)

onde os  $\Gamma_i$ , $\Xi_i$ , i = (1, 2, 3, 4) e  $\Lambda$  estão definidos no apêndice A. Assim, as tensões PPE [equações 2.1 ] para os sensores 1 e 2, serão dadas por,

$$V_{p1}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_1\sigma_1}\right] \frac{i\omega_0 p_1 R_1 A_1}{1 + i\varpi_0 \tau_{e1}} \frac{\left[(\Gamma_1 + \Gamma_2)\,\varsigma_1 + \Gamma_3 e^{-\beta_1 l_1} \varsigma_2 + \Gamma_4 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2} \varsigma_3\right]}{\Lambda}$$
(2.17)

$$V_{p3}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_3\sigma_3}\right] \frac{i\omega_0 p_3 R_3 A_3}{1 + i\varpi_0 \tau_{e3}} \frac{\left[\Xi_1 \zeta_1 + \Xi_2 e^{-\beta_1 l_1} \zeta_2 + \Xi_3 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2} \zeta_3\right]}{\Lambda}$$
(2.18)

As equações de tensões completas encontram-se no apêndice A.

#### 2.3 Condições ópticas e térmicas para a DSPPE

As equações de tensões fotopirelétricas [eqs. 2.17 e 2.18], apresentam uma dependência muito complicada com os parâmetros ópticos e térmicos dos pirelétricos e da amostra, visto que nenhuma aproximação foi imposta sobre as mesmas. Para que possamos usar tais equações em situações práticas, devemos impor condições sobre as propriedades ópticas e térmicas de amostra e sensores, de maneira que essas equações fiquem mais simples e, desse modo, possamos extrair informações das mesmas. Se considerarmos as situações de termicamente fino ou termicamente grosso, bem como as situações de opticamente opaco ou opticamente transparente, para sensores e amostra, teremos um número grande de combinações ou configurações (64 ao todo), que podem ser análisadas para a DSPPE. A maioria dessas configurações é de pouca utilidade em termos práticos. Desse modo, aplicaremos tais condições mentes opacos, o sensor 1 é termicamente fino, a amostra é termicamente grossa e o sensor 2 termicamente grosso. Esse conjunto de condições é de fácil implementação experimental.

#### 2.3.1 Condições ópticas para amostra e pirelétricos

#### Pirelétricos e amostra opticamente opacos (OO)

Para pirelétricos e amostras com comprimentos de absorção óptica  $\mu_{\beta i}$ , comprimentos de difusões térmicas  $\mu_i$ , e espessuras  $l_i$ , i(1,3), teremos :

▷ Pirelétrico 1 opticamente opaco,

$$(\mu_{\beta_1} \ll l_1) \Rightarrow e^{-\beta_1 l_1} \simeq 0 \tag{2.19}$$

⊳ Pirelétrico 2 opticamente opaco,

$$(\mu_{\beta_3} \ll l_3) \Rightarrow e^{-\beta_3 l_3} \simeq 0 \tag{2.20}$$

▷ Amostra opticamente opaca,

$$(\mu_{\beta_2} \ll l_2) \Rightarrow e^{-\beta_2 l_2} \simeq 0 \tag{2.21}$$

Com essas condições as equações de tensões complexas 2.17 e 2.18 se reduzem a,

$$V_{p1}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_1\sigma_1}\right] \frac{i\omega_0 p_1 R_1 A_1}{1 + i\varpi_0 \tau_{e1}} \frac{\left(\Gamma_1' + \Gamma_2'\right)\zeta_1}{\Lambda}$$
(2.22)

$$V_{p3}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_3\sigma_3}\right] \frac{i\omega_0 p_3 R_3 A_3}{1 + i\overline{\omega}_0 \tau_{e3}} \frac{\Xi_1' \varsigma_1}{\Lambda}$$
(2.23)

onde  $\Gamma_1'$  ,  $\Gamma_2'$  e  $\Xi_1'$  estão definidos no apêndice A.

# 2.3.2 Condições térmicas para amostra e pirelétricos

#### Pirelétrico 1 termicamente fino e pirelétrico 2 termicamente grosso

Essas condições conduzirão às seguintes aproximações :

▷ Para o pirelétrico 1 termicamente fino,

$$(\mu_1 > l_1) \Rightarrow e^{\pm \sigma_1 l_1} \simeq 1 \pm \sigma_1 l_1 \tag{2.24}$$

$$(\mu_{\beta_1} << \mu_1) \Rightarrow |r_1| = \left|\frac{\beta_1}{\sigma_1}\right| = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\mu_1}{\mu_{\beta_1}} >> 1 \Rightarrow |r_1| >> 1$$
 (2.25)

▷ Para o pirelétrico 2 termicamente grosso,

$$(\mu_3 \ll l_3) \Rightarrow e^{-\sigma_3 l_3} \simeq 0 \tag{2.26}$$

$$(\mu_{\beta_3} < \mu_3) \Rightarrow |r_3| = \left|\frac{\beta_3}{\sigma_3}\right| = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\mu_3}{\mu_{\beta_3}} > 1 \Rightarrow |r_3| > 1$$
 (2.27)

▷ Para amostra termicamente grossa,

$$(\mu_2 < l_2) \Rightarrow e^{-\sigma_2 l_2} \simeq 0 \tag{2.28}$$

$$(\mu_{\beta 2} < \mu_2) \Rightarrow |r_2| = \left|\frac{\beta_2}{\sigma_2}\right| = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\mu_2}{\mu_{\beta_2}} > 1 \Rightarrow |r_2| > 1$$
 (2.29)

Aplicando-se as condições das equações 2.24 a 2.29 às equações de tensões complexas ( equações 2.22 e 2.23 ) e, considerando-se que os sensores pirelétrico sejam iguais em suas propriedades térmicas e ópticas, mas apresentando geometrias diferentes (espessuras e áreas das superfícies metalizadas), as equações finais de tensão e fase para o sistema DSPPE ficarão ;

► Sensor 1

$$|V_{p1}| = A \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e1})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(e_g + e_s + \xi \sqrt{f}\right)^2 + \left(\xi \sqrt{f}\right)^2}}$$
(2.30)

$$\phi_{p1} = -\tan^{-1} \left[ \frac{\xi \sqrt{f}}{e_g + e_s + \xi \sqrt{f}} \right] - \tan^{-1} \left( 2\pi f \tau_{e1} \right) + \frac{\pi}{4}$$
(2.31)

$$A = I_0 R_{1e} A_1 P$$

► Sensor 2

$$|V_{p3}| = B \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e3})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(e_g + e_s + \xi \sqrt{f}\right)^2 + \left(\xi \sqrt{f}\right)^2}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}L_s}$$
(2.32)

$$\phi_{p3} = -\tan^{-1} \left[ \frac{\xi \sqrt{f}}{e_g + e_s + \xi \sqrt{f}} \right] - \tan^{-1} \left( 2\pi f \tau_{e3} \right) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s$$
(2.33)  
$$B = \frac{2}{L_3} I_0 R_{3e} A_3 P \left( \frac{e_s}{e_1 + e_s} \right) \sqrt{\alpha_1}$$

onde,

$$\xi = e_1 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}} L_1 \tag{2.34}$$

Nas equações 2.30 a 2.34, deve ser observado que :

- *f* é freqüência de modulação da luz
- *τ*<sub>e1</sub> e *τ*<sub>e3</sub> são as constantes de tempo dos sistemas constituídos pelos sensores mais a eletrônica de detecção.
- $\alpha_s$  é a difusividade térmica da amostra e  $L_s$  a sua espessura (observe-se que fizemos o índice 2  $\rightarrow$  *s*).
- $e_g \in e_s$  são as efusividades do ar e da amostra, respectivamente.
- *A* e *B*, são termos constantes que dependem da intensidade luminosa *I*<sub>0</sub> sobre o sensor 1, e das propriedades elétricas e geométricas da amostra e dos sensores.
- ξ é um fator constante que depende somente da espessura e dos parâmetros térmicos do sensor 1.

Podemos observar, das equações de tensão e fase da DSPPE, que os parâmetros efusividade e difusividade podem ser determinados ajustando-se essas equações aos dados experimentais, quando varredura em freqüência é o método experimental empregado. Desse modo, podemos usar a equação de tensão [eq. 2.30], ou a equação de fase [eq. 2.31] do sensor 1, para determinar a efusividade, e usar a equação de tensão [eq. 2.32], ou a equação de fase [eq. 2.33], para determinar a difusividade. Devemos observar também que os referidos parâmetros térmicos são obtidos com uma única configuração luminosa e sem a necessidade de calibração inicial, ao contrário do que acontece na IPPE. Além disso, o processo de aquisição de dados experimentais pode ser feito simultaneamente, sendo obtidos ao mesmo tempo nos sensores 1 e 2, usando-se dois amplificadores (veremos em capítulos posteriores que essa foi a metodologia empregada). Conseqüentemente, o modelo DSPPE permite obter os parâmetros térmicos de uma dada amostra com maior fidelidade.

## 2.4 Análises e simulações das equações DSPPE

#### 2.4.1 Intervalo de freqüências aplicáveis.

O intervalo de freqüência de modulação da intensidade luminosa em que podemos aplicar a técnica DSPPE está restrito às freqüências críticas ( $f_c = \alpha/\pi L^2$ ) dos sensores pirelétricos. Assim, para uma dada varredura em freqüência, a menor delas deve ser tal que o pirelétrico 2 deve manter-se termicamente grosso, enquanto a maior deve estar abaixo da freqüência crítica do pirelétrico 1, para que este permaneca termicamente

fino. Adicionado a isso a amostra deverá manter-se em regime termicamente grosso. Tais condições podem ser completamente satisfeitas, experimentalmente, se considerarmos que materiais pirelétricos podem ser encontrados, comercialmente, numa larga variedade de espessuras e propriedades térmicas [fig. 2.3].

Torna-se evidente, observando-se a tabela 2.3, que as melhores condições para um regime de trabalho, com sensores pirelétricos construidos com PVDF, seriam obtidas se fosse usado um pirelétrico de  $300\mu m$  para o sensor 2 (freqüência crítica = 0.19Hz) e um pirelétrico de  $9\mu m$  para o sensor 1 (freqüência crítica = 212.2Hz). Nessas condições o limite de aplicação DSPPE estaria no intervalo de freqüência de 0.19Hz a 212.2Hz. Nesse intervalo de freqüência a amostra deverá se encontrar em regime de trabalho termicamente grossa. Em geral, é sempre possível fazer uma dada amostra trabalhar em regime termicamente grosso, variando-se sua espessura de forma a se adaptar às condições térmicas do modelo.

# 2.4.2 Comportamento das equações da DSPPE para amostra com alta efusividade térmica ou com baixa efusividade térmica

Nesse tópico vamos analisar as condições de medida, na qual o método de dois sensores pode ser aplicado na determinação dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade. Como o fator  $\xi$  que aparece nas equações 2.30 a 2.33 depende somente dos parâmetros térmicos do sensor 1, nossas análises serão comparativas, do referido fator, em relação à efusividade da amostra nas equações da DSPPE. Para isso

Material	Difusividade $10^{-4} cm^2 / s$	$l = 300 \mu m$ Freq(Hz)	$l = 100 \mu m$ Freq(Hz)	$l = 54 \mu m$ Freq(Hz)	$l = 28 \mu m$ Freq(Hz)	$l = 9\mu m$ Freq(Hz)
PVDF	5.4	0.19	1.7	5.9	21.9	212.2
VF <sub>2</sub> VF <sub>3</sub>	6.0	0.21	1.9	6.5	24.4	235.8
TGS	16	0.6	5.0	17.5	64.9	628.8
PZT	44	1.5	14.0	48.0	178.6	1729.1
PbTiO <sub>3</sub>	67	2.4	21.3	73.13	272.0	2632.9
BaTiO <sub>3</sub>	100	3.5	31.8	109.2	406.0	3929.8
LiTaO <sub>3</sub>	131	4.6	41.7	143.0	531.9	5148.0

Figura 2.3: *Tabela com freqüências críticas para pirelétricos mais comuns, para varias espessuras.* 

definiremos o fator  $\eta$  como sendo,

$$\eta = \frac{e_g + e_s}{\xi} \tag{2.35}$$

onde  $e_g$  é a efusividade do ar e  $e_s$  a efusividade da amostra. Com essa nova definição, as equações 2.30 a 2.33 assumirão as seguintes formas,

► Sensor 1

$$|V_{p1}| = \frac{A}{\xi} \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e1})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(\eta + \sqrt{f}\right)^2 + \left(\sqrt{f}\right)^2}}$$
(2.36)

$$\phi_{p1} = -\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}\left(2\pi f\tau_{e1}\right) + \frac{\pi}{4}$$
(2.37)

$$A = I_0 R_{1e} A_1 P$$

► Sensor 2

$$|V_{p3}| = \frac{B}{\xi} \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e3})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(\eta + \sqrt{f}\right)^2 + \left(\sqrt{f}\right)^2}} e^{-\sqrt{\frac{nf}{\alpha_s}} l_s}$$
(2.38)

$$\phi_{p3} = -\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}\left(2\pi f\tau_{e3}\right) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}l_s$$
(2.39)  
$$B = \frac{2}{L_3}I_0R_{3e}A_3P\left(\frac{e_s}{e_1 + e_s}\right)\sqrt{\alpha_1}$$

Como definido, o fator  $\eta$  depende explicítamente da efusividade da amostra. Além disso, o fator  $\xi$  assume um valor fixo, uma vez determinado o tipo de pirelétrico que será usado para construir o sensor 1 (ver eq. 2.34). Desse modo, ao análisarmos  $\eta$ , estaremos efetivamente analisando o comportamento das equações da DSPPE em relação a efusividade da amostra.

Há dois casos a considerar :

**Caso 1** - Amostra com efusividade muito alta (caso da água)<sup>1</sup>.

Nessa situação, vamos considerar que  $\eta >> \sqrt{f_{cp1}} \Rightarrow \eta >> \sqrt{f}$ , onde estamos considerando que a região de freqüência esteja no intervalo de freqüências críticas,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Nesse caso, estaremos supondo sensores que tem um  $\xi$  pequeno.

imposto pelos sensores, com  $f_{cp1}$  sendo a freqüência crítica do sensor 1 (observar que  $\sqrt{f} < \sqrt{f_{cp1}}$  para a região de freqüência considerada). Com essas condições temos,

$$\xi \sqrt{\left(\eta + \sqrt{f}\right)^2 + \left(\sqrt{f}\right)^2} \equiv \sqrt{\left(e_g + e_s + \xi\sqrt{f}\right)^2 + \left(\xi\sqrt{f}\right)^2} \simeq \left(e_g + e_s\right)$$
(2.40)  
$$\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{f}}{\eta + \sqrt{f}}\right) \equiv \tan^{-1}\left[\frac{\xi\sqrt{f}}{e_g + e_s + \xi\sqrt{f}}\right] \simeq 0$$

Com as aproximações dadas pelas equações 2.40 , as equações 2.30 a 2.33 ficam,▶ Sensor 1

$$|V_{p1}| = A \frac{1}{(e_g + e_s)} \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e1})^2}}$$
(2.41)

$$\phi_{p1} = -\tan^{-1} \left(2\pi f \tau_{e1}\right) + \frac{\pi}{4} \tag{2.42}$$

► Sensor 2

$$|V_{p3}| = B \frac{1}{(e_g + e_s)} \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e3})^2}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}L_s}$$
(2.43)

$$\phi_{p3} = -\tan^{-1} \left(2\pi f \tau_{e3}\right) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s$$
(2.44)

Torna-se evidente da equação de tensão do sensor 1[eq. 2.41], que a efusividade só poderá ser obtida se uma calibração adequada for feita, usando a efusividade de uma substância conhecida, de modo a determinar a constante *A*. Assim, esta poderá ser usada quando a substância conhecida for substituida pela substância que se deseja


Figura 2.4: Comportamento da tensão do sensor 1 para valores altos de n.

medir a efusividade. A metodologia para encontrar a efusividade, nessa situação, é totalmente semelhante à configuração inversa da PPE (IPPE). A figura 2.4 mostra o comportamento da amplitude (equação 2.36) para grandes valores de  $\eta$ . Em relação à fase, observa-se que a equação do sensor 1, não transporta informações térmicas da amostra, entretanto, ela pode ser usada para se determinar a constante de tempo  $\tau_{e1}$  do sensor 1. Esse valor poderia, então, ser substituido na equação da amplitude, com isso facilitando o processo de ajuste para a calibração. Por outro lado, pelas equações de tensão e fase do sensor 2 [eq. 2.43 e 2.44 ], é possível determinar a difusividade de forma simples, ajustando-se essas equações aos dados experimentais ( observe-se que

 $B/(e_g + e_s)$  é um termo constante). Essa situação é totalmente análoga à configuração standard da PPE (SPPE).

**Caso 2** - Amostra com efusividade muito baixa (caso do ar)<sup>2</sup>.

Nessa situação, vamos considerar que  $\eta << \sqrt{f_{cp2}} \Rightarrow \eta << \sqrt{f}$ , onde são considerada as mesmas condições de freqüências do caso 1, com  $f_{cp2}$  sendo freqüência crítica do sensor 2 ( observar que  $\sqrt{f} > \sqrt{f_{cp2}}$  ). Assim, as aproximações devem ser,

$$\xi \sqrt{\left(\eta + \sqrt{f}\right)^2 + \left(\sqrt{f}\right)^2} \equiv \sqrt{\left(e_g + e_s + \xi\sqrt{f}\right)^2 + \left(\xi\sqrt{f}\right)^2} \simeq \xi\sqrt{2f}$$

$$\tan^{-1}\left[\frac{\xi\sqrt{f}}{e_g + e_s + \xi\sqrt{f}}\right] \simeq \frac{\pi}{4}$$
(2.45)

com as aproximações dadas pelas equações 2.45, as equações para a amplitude e para a fase (eqs. 2.30 a 2.33), assumirão as seguintes formas,

► Sensor 1

$$|V_{p1}| = A' \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e1})^2}}$$
(2.46)

$$\phi_{p1} = -\tan^{-1} \left(2\pi f \tau_{e1}\right) \tag{2.47}$$

$$A' = \frac{A\sqrt{\pi}}{\xi}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Nesse caso, estaremos supondo sensores que tem um  $\xi$  grande.

► Sensor 2

$$|V_{p3}| = B' \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e3})^2}} \frac{e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}L_s}}{\sqrt{f}}$$
(2.48)

$$\phi_{p3} = -\tan^{-1} \left(2\pi f \tau_{e3}\right) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s - \frac{\pi}{4}$$
(2.49)

$$B'=\frac{B}{\xi\sqrt{2}}$$

Observa-se que as equação de tensão e fase do sensor 1 [eqs. 2.46 e 2.47] não transportam nenhum tipo de informação térmica da amostra. Já as equações para o sensor 2 [eqs. 2.48 e 2.49], apresentam comportamento semelhante ao caso 1 e podem ser usadas para determinar a difusividade térmica da amostra. A figura 2.5 mostra o comportamento da amplitude (equação 2.36) para valores de  $\eta$  muito pequeno. Nos casos em que a efusividade não se encontra nos limites discutidos anteriormente, as equações completas da DSPPE [equações 2.30 a 2.33] deverão ser usadas<sup>3</sup>. Os gráficos [2.6 e 2.7], mostram o comportamento das equaçõe completas da DSPPE para o sensor 1, para um intervalo bastante grande de valores de  $\eta$  e portanto de efusividade.

### 2.4.3 Sensores do tipo PVDF e do tipo tantalato de lítio

Consideremos agora a situação de duas células DSPPE, uma construida com PVDF outra com tantalato de lítio. Para a célula construida com pirelétricos do tipo PVDF, com espessura  $L_1 = 28\mu m$  para o sensor 1 e  $L_2 = 100\mu m$  para o sensor 2, e usando-se os valores de difusividade ( $\alpha_{p1} = 5.4 \times 10^{-8} [m^2/seg]$ ) e efusividade

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Em todos os ajustes que fizemos, usamos as expressões completas.



Figura 2.5: Comportamento da tensão do sensor 1 para valores baixos de  $\eta$ .

 $(e_{p1}=559.4[ws^{1/2}/m^2.K])$ do mesmo, o fator  $\xi$  assumirá o seguinte valor,

$$\xi_{pvdf} = e_1 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}} L_1 = 119.47 [ws/m^2.K]$$
(2.50)

Da mesma maneira, para a célula com sensores de tantalato de lítio, com espessura  $L_1 = 100 \mu m$  para o sensor 1 e  $L_2 = 300 \mu m$  para o sensor 2 e, considerando-se a difusividade ( $\alpha_{p1} = 131 \times 10^{-8} [m^2/seg]$ ) e efusividade ( $e_{p1} = 3.65 [ws^{1/2}/m^2.K]$ ) do tantalato,  $\xi$  terá o seguinte valor,

$$\xi_{\text{tantalato}} = e_1 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}} L_1 = 0.6[ws/m^2.K]$$
 (2.51)



Figura 2.6: *Comportamento da tensão do sensor 1, para um intervalo grande de valores de*  $\eta$ *.* 



Figura 2.7: *Comportamento da fase do sensor 1, para um intervalo grande de valores de*  $\eta$ .

Nessa situação a técnica DSPPE só pode ser usada para freqüência no intervalo de 1.7Hz a 21.9Hz, para o caso da célula com sensores de PVDF e de 4.6Hz a 41.7Hz para o caso da célula de tantalato de lítio (ver tabela da fig 2.3). Para amostra de ar  $(e_s = e_g = 5.5[ws^{1/2}/m^2.K])$  e de água  $(e_s = 1600[ws^{1/2}/m^2.K])$  e, considerando o sensor de PVDF, teremos,

(Ar) 
$$\eta_{ar(pvdf)} = \frac{(e_g + e_s)}{\xi_{pvdf}} = 0.09[s^{-1/2}]$$
 (2.52)

(Água) 
$$\eta_{agua(pvdf)} = \frac{(e_g + e_s)}{\xi_{pvdf}} = 13.5[s^{-1/2}]$$
 (2.53)

Do mesmo modo, para a célula com sensor do tipo tantalato de lítio,

(Ar) 
$$\eta_{ar(\text{tantalato})} = \frac{(e_g + e_s)}{\xi_{\text{tantalato}}} = 18[s^{-1/2}]$$
 (2.54)

(Água) 
$$\eta_{agua(tantalato)} = \frac{(e_g + e_s)}{\xi_{tantalato}} = 2685[s^{-1/2}]$$
 (2.55)

Observa-se que a célula cujo sensor é feito de PVDF seria boa para medir a efusividade da água, mas não seria adequada se desejássemos medir a efusividade do ar. Isso fica claro quando observam-se os valores  $\eta_{ar(pvdf)} = 0.09[s^{-1/2}]$  e  $\eta_{\dot{a}gua(pvdf)} = 13.5[s^{-1/2}]$ , para o ar e para água, respectivamente. Isso fica mais evidente, se observarmos que, para se determinar experimentalmente a efusividade térmica, é necessário ajustar as equações 2.36 e/ou 2.37 aos dados experimentais e obter o valor de  $\eta$  e, consequentemente, o valor da efusividade pela equação 2.35. Se  $\eta$  for um valor muito menor que  $\sqrt{f}$  (caso do ar, quando o sensor é PVDF) ou muito maior que  $\sqrt{f}$  (caso da água, quando o sensor é tantalato de lítio) o ajuste das equações da DSPPE, nessas situações, torna-se difícil. As melhores condições de ajuste ocorrem, quando o valor  $\eta$  não é nem muito maior e nem muito menor que as freqüência críticas do sensor 1 e do sensor 2, respectivamente<sup>4</sup>. Essas condições podem ser obtidas com a escolha correta do tipo de sensor. Portanto, a célula construida com sensores de tantalato de lítio seria a mais adequada para medir efusividade muito pequena, como o caso do ar.

## 2.5 Conclusões sobre a DSPPE.

Nesse capítulo propusemos um modelo que tem por base o uso de dois sensores para a determinação dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade. Mostramos que o referido modelo permite as medidas de tais parâmetros de forma simultânea, o que, em princípio, nos leva a acreditar que os valores de tais grandezas sejam obtidos com maior fidelidade. Mostramos os limites de aplicabilidade da técnica, dando enfase principalmente à efusividade, visto que esse parâmetro, para ser obtido através da IPPE, exige um procedimento de ajuste da célula, o que na técnica de dois sensores não é necessário. Naturalmente, o uso de dois sensores implica em alguns cuidados de ordem experimental, quando valores extremos de efusividades devem ser determinados. Entretanto, mostramos que tais limitações podem ser contornadas com o uso adequado dos sensores, quando valores de efusividades muito altas ou muito baixas

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Nesse caso, não estariamos mais em situações de limites extremos de efusividades.

estão em questão. Em relação à difusividade, fizemos poucos comentários, visto que as equações da DSPPE (do sensor 2) não diferem, de forma substancial, das equações usadas na SPPE. Fazemos apenas a ressalva que um conhecimento prévio da efusividade da amostra é necessário para podermos calcular a difusividade. O que não é nenhuma dificuldade, uma vez que a efusividade já é determinada pelas equações do sensor 1. Para os nossos propósitos a técnica adaptou-se perfeitamente, uma vez que as amostras que estudamos (amostras pastosas de margarinas e óleos), apresentavam difusividades da ordem de grandeza daquela da água e efusividades que estavam no intervalo de  $500[ws^{1/2}/m^2.K]$  a  $1000 [ws^{1/2}/m^2.K]$ , portanto não oferecendo dificuldades quando a técnica DSPPE foi aplicada. Os detalhes da parte experimental da DSPPE serão vistos em capítulos posteriores.

## Capítulo 3

## **ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA PPE**

## 3.1 Introdução

Um dos objetivos no inicio do nosso trabalho, era estudar as propriedades térmicas de diversas substâncias alimentícias, tais como margarinas, mel etc, tanto à temperatura ambiente como em função de outras temperaturas. Tais substâncias, em geral, apresentavam-se na forma líquida ou pastosa na temperatura ambiente, o que dificultava o seu estudo através das outras técnicas fototérmicas, como por exemplo, a técnica fotoacústica, a qual é muito eficiente quando se estudam materiais sólidos ou em forma de pó. Em razão disso, tivemos de optar pelo uso de outra técnica fototérmica que melhor se adaptasse aos estudos de tais substâncias. A técnica que melhor se adaptou aos citados materiais , foi a técnica fotopirelétrica. Essa técnica, por usar um método de detecção direta das ondas térmicas e, considerando os tipos de amostras estudadas, contorna alguns problemas experimentais, principalmente em relação ao contato térmico (a PPE é um pouco problemática quando usada em estudo de amostras que não apresentam conformação pastosa ou líquida, já que um bom contato térmico entre amostra e sensor é um requisito necessário para usá-la). Para implementarmos a técnica PPE foi necessário construir um dispositivo que, além de permitir estudos de propriedades térmicas, pudesse também ser usado em estudos de espectroscopia. Vamos nos referir a esse dipositivo como "espectrômetro fotopirelétrico". Além da primeira motivação, que era estudar materiais pastosos, havia o interesse em verificarmos a funcionalidade do método DSPPE, quando aplicado aos mesmos materiais. Somado a isso, o dispositivo a ser construido deveria ser tal que as configurações SPPE, IPPE e DSPPE pudessem ser aplicadas, sem que muitas mudanças fossem feitas na montagem experimental. Nas próximas seções descreveremos todas as partes constituintes do dispositivo PPE, que foi construido e usado nas medidas experimentais.

## 3.2 Montagem experimental para estudos de propriedades térmicas

O dispositivo PPE usado para estudos de propriedades térmicas em materiais era composto das seguintes partes ;

- Fonte de excitação luminosa.
- Modulador acústico óptico.
- Câmara PPE.
- Célula fotopirelétrica.
- Controlador de temperatura.
- Eletrônica de controle e detecção
- Programa de controle e aquisição.



Figura 3.1: *Diagrama em blocos do sistema PPE usado em estudos de propriedades térmicas.* 

A figura 3.1 mostra o diagrama em blocos do sistema PPE usado nas medidas de propriedades térmicas. A fonte luminosa usada nesse sistema foi obtida de um laser de argônio (Spectra Physics, modelo 2017), trabalhando na linha  $5145 \stackrel{o}{A}$  com uma potência de 100 mw, sendo que a modulação luminosa foi feita usando-se um modulador acústico óptico (Automates et Automatisives, modelo AA.MP-15), o qual apresenta excelente estabilidade em baixas freqüências. O sistema de temperatura foi montado usando um controlador da Wavelenght (modelo MTC-4050) que trabalha controlando a temperatura através de um elemento Peltier, modelo (TPE 2CP-040-065-31-17TT)

também da Wavelenght, o qual permite um controle de  $\pm 0.01^{\circ}C$  nas temperaturas de trabalho. As aquisições dos sinais foram feitas através de um amplificador seletivo da Princeton Applied Reseach (EGG, modelo 5210 ) de dois canais, para os casos das configurações convencionais da PPE (SPPE e IPPE), sendo que para o caso da DSPPE, foram usados dois amplificadores do mesmo modelo, trabalhando simultaneamente para obtenção dos sinais (amplitude e fase ). O controle do sistema foi feito através de um programa, desenvolvido em linguagem Delphi, que coleta e armazena os dados em computador, além de controlar, via GPIB - amplificador, a temperatura da célula PPE (ou DSPPE ) e a freqüência de modulação luminosa. Todo esse controle foi feito de forma totalmente automatizada, bastando definir o tipo de experimento que deveria ser feito (varredura em freqüências, varredura com a temperatura ou varredura no tempo ). Essa sistemática de controle podia ser feita tanto para a SPPE (usando um amplificador ), como para a DSPPE (usando dois amplificadores ).

#### 3.2.1 Câmara PPE

A câmara fotopirelétrica foi construida com o torneamento de um bloco sólido e cilíndrico de aluminio, e constituindo-se de duas partes : tampa e base sólida [figura 3.2]. A tampa possui uma janela de quartzo que permite a entrada do feixe do laser de excitação. Além disso, possui uma entrada que permite que nitrogênio gás seja introduzido, e uma saída para que o nitrogênio e umidade possam sair, criando, assim, uma atmosfera inerte e sem umidade no interior da câmara PPE. Isso é necessário para evitar condensação de água, quando a temperatura de trabalho está próxima ou



Figura 3.2: Visualização em corte transversal da câmara fotopirelétrica.

abaixo de zero graus Célsius. As paredes da tampa foram feitas com 1cm de espessura. Isso evita que flutuações na temperatura externa à camara sejam comunicadas muito rapidamente à célula. Tal providência facilita muito o trabalho de estabilização da temperatura pelo Peltier, proporcionando uma excelente blindagem a ruídos térmicos, além de blindar (ou pelo menos diminuir consideravelmente) o interior da câmara a ruídos elétricos externos. A base da câmara foi construída com um bloco sólido de alumínio. Sua finalidade era, além de dar suporte para o elemento Peltier e a célula PPE, servir como base de temperatura (falaremos mais na frente sobre isso ) para o Peltier. Além disso, foram construidos canais que permitem passar água gelada de forma a proporcionar melhor estabilidade no controle da temperatura. A figura 3.5 mostra a câmara completa, com as posição da célula e do elemento Peltier no interior da mesma.

#### 3.2.2 Célula PPE

A célula PPE (DSPPE ) é composta de diversas partes, sendo que algumas podem ser removidas com muita facilidade, de modo a ajustar-se ao tipo de configuração (SPPE ou DSPPE ) que está sendo usada. A figura 3.3 mostra detalhes da célula DSPPE em corte transvesal e a figura 3.4 mostra detalhes da célula SPPE quando usada em medidas de propriedades térmicas e quando usada em espectroscopia. A figura 3.5 mostra o conjunto completo, câmara com o elemento Peltier e célula em suas respectivas posições. As seguintes partes compõem a célula PPE (DSPPE ) :

► Máscara 1 ( Alumínio ). Essa máscara, juntamente com o sensor 1, são as únicas partes da célula que podem ser removidas livremente pelo usuário, em situações comuns de trabalho. Essa máscara somente é usada quando o método dos dois sensores é aplicado. A sua finalidade é fixar o sensor 1 no restante do conjunto. O sinal elétrico do sensor 1 é retirado por essa máscara ( somente na DSPPE ). Quando a configuração convencional é empregada, essa máscara e o sensor 1 são retirados e substituídos por uma folha de alumínio de 10 micra de espessura [ figura 3.4 ].



• Célula DSPPE em detalhes.

• Célula DSPPE montada.



Figura 3.3: Visualização em corte transversal da célula DSPPE.



• Célula SPPE, usada em medidas de propriedades térmicas.

• Célula SPPE, usada em espectroscopia.



Figura 3.4: Visualização em corte transversal da célula SPPE.



Figura 3.5: *Câmara PPE mostrando detalhes da célula DSPPE e outras partes do conjunto.* 

Essa folha de alumínio tem sua superficie pintada com tinta preta para garantir que toda luz incidente seja absorvida e, conseqüentemente, que todas as fontes de calor possam ser consideradas superficiais, garantindo-se dessa maneira a validade do modelo empregado. Para espectroscopia, a folha de alumínio é substituída por uma janela de quartzo com 5mm de espessura [ figura 3.4 ] .

► Máscara 2 (Inox). Essa máscara foi feita com aço inoxidável. A razão disso é que ela serve como um espaçador e, portanto, determina a espessura da amostra. Como o aço inox é muito resistente à deformações mecânicas, serve perfeitamente para tal função. Além disso, serve também de suporte para o sensor 1, além de fixar o sensor 2 juntamente com a mesa secundária. O ponto elétrico comum ( terra ) é feito nessa máscara.

Mesa secundária (cobre). Essa mesa serve de suporte para o pirelétrico 2 e, também, como escoadouro de calor produzido pelo laser de excitação. O sinal elétrico do sensor 2 é retirado por essa mesa.

▶ Mesa principal (alumínio). Essa mesa tem como função suportar todo o restante do conjunto e fica assentada em cima do elemento Peltier. Entre essa mesa e a mesa secundária foi colocada uma finissima folha de mica. Esse material isola elétricamente a mesa secundária da mesa principal. Além disso, ela ( mesa principal ) é ligada ao ponto elétrico comum ( terra ) do sistema. Isso é necessário pois quando o controlador de temperatura está ligado, e controlando a temperatura através do elemento Peltier, ruídos elétricos são introduzidos no sinal PPE, prejudicando a relação sinal/ruído do sistema.

#### 3.2.3 Sistema de controle da temperatura

O controle de temperatura do sistema PPE foi montado usando-se uma fonte de corrente da Wavelenght, que trabalha controlando um elemento Peltier. Diferentemente de outros sistemas de temperatura, esse equipamento permite que os processos de aquecimento e/ou resfriamento sejam feitos de forma bastante simples e eficiente. Nesse sistema o elemento Peltier trabalha como uma "bomba de calor ", uma vez que, dependendo do sentido da corrente que passa por ele, pode fornecer calor, retirando o mesmo da base da câmara PPE e aquecendo a amostra, ou retirando calor da amostra e transferindo para a base da câmara, consegüentemente abaixando a temperatura da mesma. Os limites de temperatura de trabalho do sistema PPE estão limitados à temperatura diferencial (DT) do Peltier (detalhes no apêndice B). Em nossas medidas usamos um Peltier com um DT de  $60^{\circ}C$ . Desse modo, se a temperatura de base TB (temperatura da base da câmara PPE, onde o Peltier estava assentado) fosse de  $25^{\circ}C$ , a temperatura do sistema podia ser controlada de  $-35^{\circ}C$  (TB-TD) a  $85^{\circ}C$  (TB+TD) com  $\pm 0.01^{\circ}C$  de variações. Isso proporciona excelente resolução quando medidas com variações de temperatura são procedidas.

### 3.3 Montagem experimental para espectroscopia

A montagem para estudos de espectroscopia usa a mesma câmara e a mesma célula PPE que a usada para estudos de propriedades térmicas, quando a célula é montada para ser usada na configuração SPPE, como descrito anteriormente [ figura3.4 ]. Nessa montagem não foi usado o sistema de controle de temperatura (embora a montagem permitisse que fosse feita espectroscopia com variação de temperatura, naturalmente adicionando à montagem o referido sistema de controle). A fonte de luz foi obtida de uma lâmpada de xenônio de alta potência ( 1000 watts ), a qual emite na região espectral do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. A luz produzida por essa lâmpada passa por um monocromador (ORIEL, modelo 77250 ) sendo, então, modulada por um modulador mecânico [ figura 3.6 ]. O feixe de luz modulada é então dirigido através de um conjunto de espelhos para dentro da câmara, excitando então a amostra que estava contida na célula PPE. Também para esse tipo de estudo foi necessário desenvolver um programa em linguagem Delphi, que automatiza todo o processo de aquisição, tanto para estudos na região do espectro visível, como na região do infravermelho próximo.

## 3.4 Caracterização do sistema PPE

Antes de podermos usar o sistema fotopirelétrico realizamos um procedimento de caracterização das células, tanto para uso em estudos de propriedades térmicas como para estudos de espectroscopia. Os sensores pirelétricos usados em nossas células fo-



Figura 3.6: Diagrama em blocos do sistema PPE usado em estudos de espectroscopia.

ram construidos cortando-se folhas de PVDF, geralmente em forma de quadrados, de forma a ficarem ligeiramente maiores que a base da máscara 2. Para a célula convencional (SPPE) usou-se sensor com  $100\mu m$  de espessura e aproximadamente  $1.5cm^2$ de área. Para a célula DSPPE usou-se o sensor 1 com  $28\mu m$  de espessura e o sensor 2 com  $100\mu m$ . Ambos sensores apresentavam, aproximadamente, a mesma área superficial ( área que efetivamente possuia a deposição metálica ). Os contatos elétricos dos pirelétricos foram feitos por pressão, sendo que entre a base do sensor 2 e a mesa secundária, bem como, entre a parte de cima do sensor 2 e a máscara 2, foi usada tinta condutora elétrica ( tinta de prata ). Essa tinta evita que pequenas quantidades de amostra penetrem entre o pirelétrico e as outras partes que ficam em contato com ele, garantindo assim excelente contato elétrico.

#### 3.4.1 Caracterização da célula para estudos de propriedades térmicas

Para verificarmos a funcionalidade do sistema PPE usamos água como amostra e medimos seus parâmetros térmicos efusividade e difusividade, através do sistema de dois sensores. O objetivo de tais medidas foi o de verificar a aplicabilidade do referido modelo comparando com a literatura os resultados dos parâmetros térmicos obtidos para uma substância bem conhecida. Os nossos resultados [figuras 3.7 e 3.8] mostraram que as equações de amplitude e as equações de fase da DSPPE se ajustaram muito bem aos dados experimentais. Nessas medidas as amostras de água apresentavam uma espessura de  $450\mu$ m, valor esse definido pela espessura da máscara 2. As equações de amplitude e fase usadas nos ajustes [equações 2.30 a 2.34], bem como os valores obtidos para as efusividades e as difusividades, são mostrados nos gráficos para um dos vários conjuntos de medidas realizada para água. Nos processos de aquisição de dados o programa de controle esperava um tempo até que o sinal ficasse estabilizado e fazia 10 aquisições (o número de aquisições podia ser definido livremente pelo usuário). Uma média era então efetuada e, posteriormente, guardada em arquivo. Esse procedimento era realizado automaticamente no processo de varredura em fregüência, para cada fregüência de modulação da luz. Por essa metodologia, o ajuste da equação de amplitude do sensor1 [ equação 2.30 ] forneceu o valor de  $(1.62 \pm 0.02) \times (10^3 w s^{1/2}/m^2.K)$  para a efusividade. Esse valor foi então substituido



Figura 3.7: *Medidas da efusividade e da difusividade térmica da água, obtidas pelo ajuste das equações de amplitude da DSPPE.* 



Figura 3.8: *Medidas da efusividade e da difusividade térmica da água, obtidas pelo ajuste das equações de fase da DSPPE.* 

na equação de amplitude do sensor2 [ equação 2.32 ] e, então, feito o ajuste da mesma aos dados experimentais, obtendo-se um valor de  $(1.47 \pm 0.08) \times (10^{-3} cm^2/seg)$ para a difusividade. A mesma metodologia foi empregada nas equações de fase [ eq. 2.31 e eq. 2.34 ], obtendo-se um resultado de  $(1.64 \pm 0.09) \times (10^3 w s^{1/2} / m^2 K)$  para a efusividade, e um valor de  $(1.51 \pm 0.14) \times (10^{-3} cm^2/seg)$  para a difusividade. Tais procedimentos foram repetidos para várias amostras de água, com os valores sofrendo variações entre si, que não ultrapassaram 5%. Desse modo, o sistema DSP-PE, apresentou boa reprodutibilidade (precisão) nos valores obtidos para os referidos parâmetros. Os valores da efusividade e da difusividade da água, fornecidos pela literatura, são  $1.60 \times 10^3 (w s^{1/2} / m^2 . K)$  e  $1.40 \times 10^{-3} (c m^2 / seg)$ , respectivamente. Quando comparamos os valores obtidos com a DSPPE com os da literatura[9,42], observa-se que a efusividade e a difusidade determinadas pelas equações das amplitudes, apresentaram uma diferença de 1.3% e 5%, respectivamente. Enquanto isso, os valores obtidos pelas equações da fase apresentaram uma diferença de 2.5% para a efusividade e 8% para a difusividade, desse modo, apresentando boa exatidão em relação aos respectivos valores que encontram-se na literatura.

#### 3.4.2 Caracterização da célula para estudos em espectroscopia

Para caracterizar a célula PPE, para uso em espectroscopia, determinamos os espectros de emissão da lâmpada de xenônio pela técnica fotopirelétrica convencional ( SPPE ), e depois comparamos os referidos espectros com os obtidos através da fotoacústica. Em ambas técnicas fizemos varredura na região do ultravioleta e vísivel (300 a 800 nm) e na região do infravermelho próximo (1200 a 3500 nm), numa freqüências de modulação da luz de 23Hz. O objetivo era verificar se as bandas de emissão da lâmpada de xenônio, vistas pela espectroscopia fotoacústica, poderiam também ser vistas através da fotopirelétrica. As nossas medidas mostraram que as técnicas fotopirelétrica e fotoacústica apresentam os mesmos resultados, como pode ser visto nos espectros mostrados na figura 3.9.

Alguns pontos devem ser considerados em relação aos espectros obtidos pelas duas técnicas. No caso da fotoacústica a amostra usada foi carvão em pó, dentro de uma célula PA fechada. Como o carvão absorve igualmente em todos os comprimentos de onda (300 a 3500 nanômetros ) os espectros obtidos são de absorção. Vale observar que, nessas condições, a PA sempre fornece esse tipo de espectro, independentemente das propriedades ópticas e do regime térmico de trabalho da amostra. No caso da fotopirelétrica não foi usada nenhuma amostra no interior da célula PPE, ou seja, a luz modulada estava incindindo diretamente sobre a deposição metálica da superficie do sensor, que nesse caso estava servindo como amostra. Como metais, em geral, absorvem igualmente em todos os comprimentos de onda (300 a 3500 nm), a deposição métalica comportou-se de forma equivalente à amostra de carvão na fotoacústica. Além disso, a freqüências de 23Hz para modulação da luz foi escolhida porque nela o modulador mecânico apresentava boa estabilidade, além de garantir que a amostra (deposição metálica) estava trabalhando em regime termicamente fino. Nessas condições os espectros obtidos por espectroscopia fotopirelétrica são espectros de absorção, portanto sendo iguais aos obtidos por espectroscopia fotoacústica. Deve



Figura 3.9: Espectros de emissão da lâmpada de xenônio (alta pressão), obtidos por espectroscopia PPE e por espectroscopia fotoacústica.

ser observado que o tipo de espectro obtido por espectroscopia PPE está diretamente relacionado às propriedades ópticas e ao regime térmicos de trabalho da amostra, o que não acorre com a espectroscopia PA<sup>1</sup>. Outro ponto a observar é em relação às amplitudes dos sinais PPE e PA [ figura 3.9 ]. Observa-se que os sinais PA são mais intensos que os sinais PPE, isso não se deve à falta de sensibilidade da PPE. Isso ocorreu porque a maior parte da luz que incidia sobre a deposição metálica do sensor era refletida de volta, portanto não contribuindo para o sinal PPE. Na PA, esse efeito praticamente não existe, já que a amostra usada foi carvão, que práticamente absorve toda luz incidente. Já a relação sinal/ruído, se mostrou melhor na PPE que na PA. Isso deve-se provávelmente, ao fato da PA ser muito sensível às vibrações mecânicas, enquanto a PPE é pouco sensível a esse efeito.

## 3.5 Conclusões

Nesse capítulo mostramos em detalhes todo o aparato experimental que foi usado em nossas medidas. Demos ênfase, principalmente, na descrição dos detalhes da câmara fotopirelétrica e da célula DSPPE. Verificamos o sistema, quando usado em estudos de propriedades térmicas de materiais, determinando-se os valores de efusividade e difusividade térmica para a água. Esses valores mostraram-se em bom acordo com os da literatura, dentro dos limites dos erros experimentais. Também verificamos o sistema quando usado em estudos de espectroscopia, comparando os

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Voltaremos a discutir esse assunto no capítulo 5.

espectros de absorção obtidos com espectroscopia fotopirelétrica aos obtidos através da espectroscopia fotoacústica. Verificamos que as duas técnicas apresentam resultados semelhantes espectroscopicamente, fato esse que já está bem estabelecido na literatura. Finalmente, podemos concluir que o nosso modelo de dois sensores para a configuração fotopirelétrica, bem como as células construidas para o referido modelo mostraram-se funcionais na determinação dos parâmetros térmicos. Nessa primeira fase de testes trabalhamos somente com água, por ser uma substância fácil de ser obtida com excelente grau de pureza, além de ter seus parâmetros térmicos muito bem estabelecidos. Nos próximos capítulos aplicaremos a técnica PPE, nas configurações SPPE e DSPPE, para diversas substâncias que apresentam conformações pastosas ou oleosas.

# Capítulo 4

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MARGARINAS E ÓLEOS

## 4.1 Introdução

Nos últimos anos, o estudo das propriedades térmicas de gorduras e óleos tem sido objeto de muitas pesquisas tanto pela indústria de alimentos como por instituições acadêmicas. Várias são as técnicas que podem ser aplicadas em tais estudos. Mais recentemente, a técnica PPE tem sido amplamente usada devido à maneira simples como os parâmetros térmicos são determinados e, também, em razão dos excelentes resultados obtidos pela mesma. Um dos ramos de pesquisa mais comuns, para estudar as propriedades térmicas das substâncias alimentícias, consiste em acompanhar as mudanças que podem ocorrer nos parâmetros termodinâmicos efusividade térmica e difusividade térmica, com variação de temperatura. Esses parâmetros podem ser determinados diretamente através da PPE, de forma separada, usando-se as configurações IPPE e SPPE, ou determinadas de forma simultânea, usando a configuração DSPPE, proposta desta tese. Com o conhecimento da efusividade térmica e da difusividade térmica, os parâmetros condutividade térmica e calor específico podem ser determinados através das relações ( $\kappa_s = e_s \sqrt{\alpha_s}$ ) e ( $c_s = e_s / (\rho \sqrt{\alpha_s})$ ), no último

caso conhecendo-se a densidade da amostra. Tais estudos, com variações na temperatura, permitem determinar o comportamento de tais substâncias em processos de aquecimento e/ou resfriamento, que podem ser úteis, por exemplo, no processo industrial de fabricação de alimentos, e também em procedimentos de estocagem em baixa temperatura. Esses materiais, quando submetidos a esses processos, podem ter suas propriedades organolépticas (sabor e/ou odor) alterados, fatos esses de interesse para a indústria. Em termos físicos esses fatos manifestam-se através de alterações das propriedades térmicas.

Nesse capítulo apresentaremos os resultados dos estudos que fizemos para manteiga e diversas margarinas que possuem diferentes percentagens de gorduras, além de outros materiais, como o óleo nujol e amostras padrão com gorduras nos isômeros *cis e trans*. Esses materiais foram estudados através da PPE na configuração convencional ( SPPE ) e pelo método de dois sensores ( DSPPE ), com variação de temperatura.

## 4.2 Estudos das propriedades térmicas de margarinas com diferentes percentagens de gorduras

As margarinas são compostos alimentícios cuja composição é extremamente complexa. Dentre as muitas substâncias que a compõe, as que se apresentam em maior quantidade são as gorduras de origem vegetal (lipídios) e água, e as que se apresentam em menor quantidade, porém muito importantes na formação das margarinas, são os surfactantes (ou emulsificantes)[50]. As gorduras são, por definição, compostos orgânicos que possuem moléculas formadas pela composição de três ácidos graxos com uma molécula de álcool glicerol ou glicerina, por essa razão, são também chamadas de triglicerídeos. Elas podem apresentar-se tanto na forma liquída como na forma sólida. Como são de varios tipos, apresentam pontos de fusão diferentes, consequentemente, as margarinas não apresentam um ponto de fusão bem definido, como ocorre com substâncias puras. Ao invés disso, elas apresentam uma curva chamada de "curva de derretimento". Essa curva fornece o percentual da fração sólida das gorduras para várias temperaturas.

Como sabemos, gordura e água são substâncias não miscíveis, ou seja, em condições normais esses materiais não se misturam. O processo de fabricação das margarinas envolve a preparação de duas fases : a emulsificação e o resfriamento para cristalização das diversas gorduras. Na emulsificação, as gorduras são submetidas a altas temperaturas (130°*C*) de modo que fiquem completamente fundidas. Nesse ponto são adicionadas substâncias conhecidas como emulsificantes, geralmente monoglicerídeos (0.1 a 0.3% da massa total). A temperatura é, então, reduzida para um valor próximo da ambiente quando então é adicionada água à mistura óleo-emulsificante que é então submetida a um processo de intensa agitação[46]. Nesse processo, pequenas gotas de água são aprisionadas em regiões bem definidas, devido às propriedades que os emulsificantes (surfactantes) tem de se agregarem eletrostáticamente na interface óleo-água, criando uma fina película e formando estruturas conhecidas como glóbulos [figura4.1][43]. Essa mistura é então resfriada de modo que os diversos tipos de gordura fiquem parcialmente cristalizados, de maneira tal que os cristais de gordura,



Figura 4.1: Estrutura interna de uma emulsão (margarina).

as frações liquídas das gorduras e os glóbulos de água, formem uma estrutura semisólida e pastosa (margarina), que se mantêm estável em temperaturas abaixo de  $35^{o}C$ [46]. Dessa maneira as margarinas apresentam uma fase contínua, constituída quase que exclusivamente por cristalóides de gorduras e gorduras líquidas (fase externa) e uma fase discreta, constituida por glóbulos de água (fase interna). O composto formado por essas fases forma uma emulsão, que no caso das margarinas, é uma emulsão do tipo água em óleo (W/O) [44–46]. A relação percentual entre as fases contínua e discreta, juntamente com os tamanhos dos glóbulos, é que vai determinar a conformação cremosa ou pastosa que as margarinas apresentam. Em termos de propriedades térmicas, o que vai ser determinado para os parâmetros é, na verdade, um valor médio dos referidos parâmetros das diversas substâncias que constituem as margarinas.

#### Estruturas das fases do composto orgânico margarina

Como vimos na seção anterior, as margarinas são compostas principalmente por gorduras, água e emulsificante, de modo que, dependendo do percentual dessas substâncias, ela pode assumir estruturas bem definidas[50] para as fases já citadas anteriormente, como mostra o diagrama de fase da figura 4.2 em 25°*C*. Como podemos observar, nessa temperatura, a margarina apresenta-se estável com as fases micelar inversa, de gorduras líquidas (e seus cristais) e de água coexistindo em equilíbrio. Nesse diagrama também podem ser observadas as posições em que a margarina do tipo M80 e seu extrato (ME80, próximo ao vértice superior) podem ser encontradas. Pode-se notar que as fases " L2+óleo " são comuns para as duas amostras.

### 4.2.1 Amostras e procedimentos experimentais

Trabalhamos com amostras de dois tipos: amostras de margarinas comerciais, com percentuais de gorduras que variavam de 35 a 80 porcento da composição total, e amostras das mesmas margarinas anteriores, mas submetidas a processos de tratamento térmico ( têmpera ) para desidratação e cristalização das mesmas. Nesse caso, o tratamento consistia em um aquecimento rápido da margarina até 100°*C*, seguido por um resfriamento para 60°*C*, mantendo-a nessa temperatura por cinco minutos, e



Figura 4.2: *Diagrama de fase triglicerídeos/monoglicerídeo/água em* 25°*C*. *LC(fase líquida cristalina); L2(fase micelar inversa)*[50]

depois resfriando a  $0^{\circ}C$  e mantendo-a nessa temperatura por 1 hora (esse é um procedimento padrão usado nos processos de medida de teor de gorduras sólidas em gorduras). Esse processo assegura que as amostras estejam completamente desidratadas, além de cristalizar as gorduras numa forma que é estável com sua forma liquída (tal qual a amostra antes do tratamento térmico), para temperaturas maiores que  $0^{\circ}C$ , porém não muito acima do que  $35^{\circ}C$  [47]. Desse modo podemos pensar nos extratos como sendo margarina sem a fase interna (glóbulos de água). Essas amostras (ou extratos de margarina) depois de preparadas eram mantidas numa geladeira a uma temperatura em torno de  $16^{\circ}C$ , sendo retiradas somente no momento em que as me-
didas deveriam ser feitas. As medidas foram realizadas com variações de temperatura iniciando em  $10^{\circ}C$  e terminando, geralmente, em  $40^{\circ}C$  ou  $60^{\circ}C$ , com tempos de espera que variavam de 5 a 20 minutos na temperatura desejada. Em cada temperatura foi feita uma varredura em freqüência com os resultados experimentais sendo ajustados, posteriormente, às equações da SPPE ou da DSPPE. Todas as amostras tinham  $450\mu m$ de espessura. Adotamos as seguintes convenções para as amostras :

- MX—-> Margarina com X% de gorduras.
- MEX—> Amostra MX após tratamento térmico (extrato).
- MTX—> Manteiga com X% de gorduras.
- MEX—> Amostra MTX após tratamento térmico (extrato).

Exemplo ; margarina com 40% de gordura a notação será M40, e para seu extrato ME40, para manteiga com 80% de gordura teremos MT80 (MTE80 para o seu extrato), etc.

### 4.2.2 Resultados obtidos pela SPPE

As primeiras amostras estudadas foram as do tipo MT80 (MTE80), M80 (ME80) e M40 (ME40), usando a configuração SPPE. O procedimento, nesse caso, foi o comumente usado para esse tipo de configuração, ou seja, fizemos varreduras em freqüência, obtendo-se a amplitude e a fase para o sinal de cada amostra, numa dada temperatura. Esse processo foi repetido para o intervalo que variou de  $10^{\circ}C$  a  $60^{\circ}C$  em algumas situações, e de  $10^{\circ}C$  a  $40^{\circ}C$  na maioria das outras medidas (as razões disso serão vistas mais adiante). Os valores de amplitude e fase foram então ajustados às equações da SPPE, depois de modificadas para que os ajustes fossem lineares. As equações usadas para os ajustes apresentavam as seguintes formas,

$$\ln|V(\omega)| = B - C\sqrt{f} \tag{4.1}$$

$$\phi(\omega) = \phi_0 - C\sqrt{f} \tag{4.2}$$

onde B, C e  $\phi_0$ , são parâmetros de ajustes, com o parâmetro C sendo dado por,

$$C = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} L_s \tag{4.3}$$

As equações anteriores são equações de Mandelis [4] para as condições de amostras opticamente opacas e termicamente grossas, com o sensor trabalhando em regime termicamente grosso ( subseção 1.4.1 do capítulo 1 ). O método para determinar a difusividade consiste em ajustar-se a equação da amplitude (eq. 4.1) e/ou a equação da fase (eq. 4.2) aos dados experimentais, para determinar o parâmetro de ajuste C. Dessa forma, se a espessura da amostra ( $L_s$ ) é conhecida, fácilmente obtém-se sua difusividade térmica ( $\alpha_s$ ). A figura 4.3 mostra o ajuste feito com dados da amplitude e da fase para determinar a difusividade térmica da amostra M80 em 25°*C*, como exemplo de uma das muitas medidas realizadas. O objetivo era determinar o comportamento do referido parâmetro com a evolução da temperatura. Na figura 4.4, são apresentados os resultados obtidos para a amostra M80. Nessas medidas consideramos os



Figura 4.3: Difusividades obtidas pelos ajustes da amplitude e da fase para amostra do tipo M80 em 25°C.

valores de amplitude e fase numa freqüência de modulação da luz fixa em 5Hz, para diversas temperaturas no intervalo de  $10^{\circ}C$  a  $60^{\circ}C$ . Determinamos, também, os correspondentes valores da difusividade, agora fazendo-se varredura da freqüência de modulação da luz em cada temperatura. Observa-se que a difusividade térmica práticamente se mantém inalterada, com um valor médio de  $1.2 \times 10^{-3} cm^2/seg$ , desde  $10^{\circ}C$  até  $36^{\circ}C$ , quando, abruptamente, seu valor aumenta para  $2.9 \times 10^{-3} cm^2/seg$  ao atingir  $37^{\circ}C$ , mantendo esse comportamento até  $57^{\circ}C$  (infelizmente estávamos limitados à temperatura máxima de  $60^{\circ}C$ , devido ao sensor de temperatura). Essa mesma descontinuidade pode ser observada nos gráficos da amplitude e da fase (figura 4.4). Esses resultados mostram que, acima de  $36^{\circ}C$ , processos de transformações estão

ocorrendo, provavelmente consumindo parte do calor que foi criado na amostra pelo laser de excitação. Como em nosso modelo da configuração SPPE não envolvemos termos correspondentes a sumidouros de calor, os valores de  $\alpha$  por ele calculados, acima de 36°C, devem ser vistos com cuidado. Não devem corresponder aos valores de  $\alpha$  naquelas temperaturas, mas estão indicando que há transformações ocorrendo no estado do material. Deixamos como perspectiva futura a adequação do modelo para os caso onde o calor gerado na amostra por absorção óptica modulada não traga como consegüência apenas oscilação da temperatura(permitindo recalcular valores de  $\alpha$  acima de 36°C). Esse fenômeno da anomalia no sinal acima de 36°C, também foi observado por Dardalat et al [12]. Segundo o trabalho desses autores, a temperatura de 37°C, para algumas amostras, corresponderia à temperatura onde a margarina começa a derreter. Entretanto, medidas feitas por RMN com o extrato da margarina (amostra tipo ME80) mostram que em 40°C, o percentual de gorduras sólidas já é zero. Além disso, a RMN também informa que o processo de derretimento já ocorre aos 10°C (Figura 4.5). Como as gorduras que compõem o extrato e a margarina são as mesmas, a curva de derretimento da margarina deve ser igual à curva de derretimento do extrato<sup>1</sup>. Desse modo, a informação que Dardalat et al reportam em seu trabalho, deve ser vista com cuidado. Em nosso estudo, apresentamos análise mais profunda e detalhada da "curva de derretimento" da margarina. Ao realizarmos as medidas com a amostra M80 observamos, em algumas situações, que se a amostra ficasse por longos períodos

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>As gorduras tem um ponto de fusão bem definido, sendo iguais, tanto na margarina quanto no extrato da margarina.



Figura 4.4: *Amplitude, fase e difusividade térmica em função da temperatura para amostra do tipo M80.* 



Figura 4.5: Curva de derretimento da amostra ME80 obtida por RMN.

de tempo numa dada temperatura ( $30^{\circ}C < T < 37^{\circ}C$ ), a mesma descontinuidade nos valores da amplitude e da fase do sinal era observada. Desse modo, realizamos alguns experimentos, onde deixamos a amostra numa dada temperatura por um período de tempo longo (tempos acima de 60 minutos), numa freqüência de modulação fixa. Nesses experimentos procediamos aquisições da amplitude e da fase do sinal a cada 10 segundos. Dessa forma, observamos que após um certo período de tempo a margarina iniciava um processo, lento mas contínuo, de mudança na sua estrutura interna, a qual interpretamos como sendo devido à quebra da emulsão. A figura 4.6 mostra o resultado de um dos experimentos que foi realizado numa temperatura de  $35^{\circ}C$ . No caso da figura 4.6a, a amostra foi retirada da geladeira e deixada na temperatura ambiente

por 20 minutos, para entrar em equilíbrio térmico com o meio. Após esse tempo, foi aquecida para 35°C e iniciado o processo de aquisição, sendo que esse processo foi mantido por um período de 6 horas. No caso da figura 4.6b, uma parte da amostra retirada da geladeira foi mantida na temperatura ambiente por 24 horas, sendo após esse tempo aquecida a 35°C e, como no caso anterior, feito o processo de aquisição, que nesse caso durou duas horas. Tal comportamento apresentado pela margarina com o tempo, é o comportamento típico de uma transição de fase de segunda ordem, onde o processo de mudança estrutural se dá de forma suave. No caso da amostra que ficou, previamente, 20 minutos na temperatura ambiente (fig. 4.6a), observa-se que tanto a amplitude como a fase se mantêm estáveis<sup>2</sup>, sem variações acentuandas durante os primeiros 142 minutos. Após esse tempo, a amplitude começa a diminuir, atingindo o menor valor em 160 minutos (nesse ponto, a maior parte do calor produzido pelo laser de excitação está sendo usado no processo de transformação), enquanto a diferença de fase (em relação ao início do processo) começa a aumentar de forma bastante acentuada, ficando quase totalmente estabilizada após 204 minutos, quando a diferença entre o início e fim do processo atingiu 125.3°. Para a amostra que ficou inicialmente por 24 horas na temperatura ambiente, a transição ocorreu de forma semelhante, mas em tempos proporcionalmente menores (fig. 4.6b). É interessante observar que, embora a transição tivesse iniciado num tempo bem menor (81 minutos), para o caso da amostra que ficou 24 horas na temperatura ambiente, o tempo transcorrido do início da transição até o tempo onde a amplitude atingiu seu menor valor foi práticamente o

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>com um ligeiro aumento nos seus valores.



Figura 4.6: Evolução no tempo da amplitude e da fase para amostra do tipo M80.

mesmo da amostra que ficou 20 minutos na temperatura ambiente<sup>3</sup>, enquanto a fase informa que o tempo total, na qual a maior parte dos processos de transformação ocorrem, é de 62 minutos para a amostra que ficou 20 minutos na temperatura ambiente e 29 minutos para a amostra que ficou 24 horas na temperatura ambiente. Com a diferença de fase ( para o intervalo de tempo  $\Delta t$  onde a maior parte dos processos de transformação ocorreram ) sendo aproximadamente iguais (  $125^{o}$  ) para os dois casos<sup>4</sup>.

Esses processos de transformação que ocorrem com a margarina a  $35^{\circ}C$ , quando foi feita varredura no tempo, e acima de  $36^{\circ}C$  quando foi feita varredura com a temperatura, apresentam características bem distindas. Assim, no primeiro caso, quando a margarina fica submetida por um período de tempo muito longo em  $35^{\circ}C$ , o filme fino (de emulsificante) que fica na interface entre a fase contínua (gorduras e seus cristais) e a fase interna (glóbulos de água), começa a ficar instável podendo romper-se, fazendo com que os glóbulos de água comecem a juntar-se por coalescência. Isso ocorre porque a meia-vida de emulsões alimentícias do tipo água-óleo (O/W) [43–46]<sup>5</sup>, como a de margarina, é relativamente curta em temperaturas acima de  $33^{\circ}C$ . Em consequência, os glóbulos de água começam a se romper, deixando água livre em meio pastoso de gorduras. Esses acontecimentos explicam os comportamentos da amplitude e da fase que foram observados( fig. 4.6 ) entre 142 e 204 minutos. Outro ponto a ser considerado é o fato da amplitude continuar a subir ( lentamente ) mesmo depois da

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Observar os gráficos da amplitude na figura 4.6

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Observar os gráficos da fase na figura 4.6

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Um tratamento analítico detalhado sobre emulsões encontra-se na referencia [44].

fase informar que o processo de transformação (pelo menos o processo do rompimento dos glóbulos de água ) terminou depois de transcorridos 204 minutos. Essa situação pode ser explicada se considerarmos que após o rompimento de todos os glóbulos de água, teremos um meio com gorduras, emulsificante<sup>6</sup> e água livre misturados. Como água e gorduras são substâncias não miscíveis e, considerando-se que a substância emulsificante tende a ficar sempre na interface água-gorduras [45], com o passar do tempo, água e gorduras (essas misturadas com a fase L2) vão se separar, formando duas fases distintas e contínuas; fase de óleo+L2 e fase constituída somente por água, com pequenas quantidades de emulsificante tendendo a se localizar na interface água-óleo. Dessa forma há a separação do meio aquoso do meio gorduroso (óleo+L2). A figura 4.7 mostra como essas fases devem ficar, depois de um longo período de tempo<sup>7</sup>. Todo esse processo (separação entre as fases), deve transcorrer de forma muito lenta, após a transição ter se completado<sup>8</sup>. Assim, na medida em que as fases aquosas e gordurosas se separam, o meio como um todo torna-se mais organizado, oferecendo menor resistência à propagação do calor e também necessitando cada vez menos de calor para realizar os processos de transformação. Como consequência disso, uma quantidade de calor cada vez maior alcança o sensor pirelétrico, refletindo-se como aumento na tensão fotopirelétrica e, portanto, explicando o contínuo aumento da amplitude, após a transição ter ocorrido. No segundo caso, onde fizemos varredura com a temperatura, a amostra era mantida em cada tempera-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Embora a emulsão já tenha sido quebrada, a substância emulsificante ainda encontra-se no meio. <sup>7</sup>A fig.4.7 é apenas uma forma idealizada do que deve estar acontecendo.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>o que estou considerando como transição é a quebra da emulsão com o rompimento dos glóbulos d'agua.



Figura 4.7: *Estrutura da margarina depois de ter ficado um período muito longo de tempo em* 35°*C*.

tura por no máximo 15 minutos, quando então fazia-se a varredura em freqüência de modulação da luz, como já explicado anteriormente. Esse tempo foi muito pequeno (quando comparado aos usado na varredura temporal), de modo que esse experimento passou rápido pelos  $35^{\circ}C$ , não dando tempo para a emulsão enfraquecer e os glóbulos de água se romperem, como visto na transição temporal. Isso nos leva a acreditar que até os  $36^{\circ}C$  a margarina ( amostra M80 ) manteve, sem muita alteração, a estrutura de uma emulsão (fig. 4.1), fato esse comprovado quando a amplitude, a fase e a difusividade foram observadas (fig. 4.4). Entretanto, ao realizarmos experimentos semelhantes, com variações de temperatura para a amostra de extrato da margarina (ME80), observamos que o mesmo comportamento apresentado pela margarina acima de  $36^{\circ}C$  apresentava-se também no extrato, conforme podemos observar na figura 4.8



Figura 4.8: *Comportamento da difusividade em função da temperatura para a margarina M80 e seu extrato ME80.* 

. Isto nos leva a considerar que o tipo de fenômeno que ocorre na margarina (acima de 36°*C*) é da mesma natureza do que ocorre no extrato. Nesse caso, acreditamos que a estrutura L2 (micelar inversa) esteja sendo quebrada, já que essa estrutura é comun tanto na margarina como no extrato, conforme pode ser visto no diagrama de fase mostrado na figura4.2. É interessante observar que a difusividade térmica média da margarina até 36°*C* é de  $1.2 \times 10^{-3} cm^2/seg$ , enquanto o valor médio da difusividade térmica para o extrato é de  $0.5 \times 10^{-3} cm^2/seg$ . Isso deve-se ao fato do extrato não possuir mais os glóbulos de água. Dessas considerações, as transformações que ocorrem nas margarinas nas temperaturas acima de 36°*C*, se justificam, se considerarmos

que três efeitos concorrentes estejam se manisfestando ao mesmo tempo; quebra da emulsão, derretimento de todas as gorduras sólidas restantes e desestruturação da fase L2. Desse modo, a quebra da emulsão se dá porque os filmes de emulsificantes que envolvem os glóbulos de água se enfraquecem muito rápidamente, quebrando a emulsão totalmente num curto intervalo de tempo<sup>9</sup>, num intervalo de temperatura de aproximadamente  $1^{o}C$  (conforme informação obtida pela fase, fig. 4.4), com todos os cristais de gorduras desaparecendo completamente aos 40°C, conforme resultado obtidos por RMN (fig. 4.5) e completa desestruturação da fase L2. Essa última afirmação baseia-se no fato de que a observação visual da margarina mostra que ela, nessas temperaturas, apresenta-se completamente líquida e transparente, não apresenta mais o aspecto pastoso. Além disso, o aumento na amplitude e na difusividade, acima de 40°C, deve acontecer devido à separação dos óleos de gorduras da água, de forma semelhante como explicado para a transição temporal<sup>10</sup>. No caso das modificações que ocorreram no tempo, a observação visual da amostra mostrou que ela ainda apresentava uma conformação pastosa com coloração ligeiramente esbranquiçado (a margarina em situação normal apresenta coloração amarelada)<sup>11</sup>, enquanto a amostra, após a transição com a temperatura, apresentava-se completamente líquida e transparente, o que reforça as explicações apresentadas.

Os mesmos procedimentos experimentais aplicados às amostras M80 e ME80, foram também aplicados às amostras MT80 e M40, bem como para seus extratos, MTE80

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>curto intervalo de tempo nesse caso, refere-se a tempo da ordem de 15 minutos.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Observar que no caso da transição temporal, a fase L2 é mantida.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>essa coloração deve-se à presença de pequenas quantidades de betacaroteno, colocada nas margarinas pelos fabricantes.

e ME40, respectivamente. Para essas amostras foram dados passos de  $5^{\circ}C$ , iniciando em  $10^{\circ}C$  e terminando em  $40^{\circ}C$ . A razão de usarmos passos de  $5^{\circ}C$ , foi porque todos os resultados de RMN, foram obtidos com passos nesse tamanho. A transição que ocorre com a variação da temperatura, manisfestou-se de forma semelhante à observada nas amostras M80 e ME80, tendo portanto as mesmas explicações. A figura 4.9 mostra os resultados obtidos para os extratos, enquanto a figura 4.10 mostra os percentuais de sólidos, obtidos por RMN, para as referidas amostras.

### 4.2.3 Resultados obtidos pela DSPPE

Nas seções anteriores, estudamos amostras de margarinas do tipo M80, bem como seus extratos, usando a configuração standard da PPE. Como foi visto, através desse método só é possível determinar um dos parâmetros térmicos, no caso a difusividade. As condições térmicas e ópticas aplicadas à amostra e aos sensores, foram tais que permitiram que as equações de tensão e fase pudessem ser arrumadas para que ajustes lineares pudessem ser usados na determinação da difusividade térmica. Nessa seção empregaremos o método dos dois sensores para estudar outras variedades de margarinas que apresentam percentuais de gorduras variados. Como discutido no capítulo 2, esse método permite determinar simultaneamente a difusividade térmica e a efusividade térmica de uma amostra. Entretanto, no método de dois sensores a metodologia empregada para determinação dos parâmetros térmicos muda de forma substancial. É necessário realizar ajustes diretamente nas equações da DSPPE, não linearizáveis. Como nesse método são usados dois sensores, temos um conjunto de



Figura 4.9: *Comportamento da difusividade em função da temperatura para extrato de manteiga (MTE80) e extratos de margarinas (ME80 e ME40).* 



Figura 4.10: *Curva de derretimento das amostras MTE80, ME80 e ME40, obtidas por RMN.* 

quatro equações, amplitude e fase para o sensor 1, idem para o sensor 2, que podem ser ajustadas aos dados experimentais de modo que se obtenha o parâmetro térmico desejado. O ajuste das equações do sensor 1 permite determinar a efusividade. Utilizando esse valor nas equações do sensor 2 e ajustando-as aos dados experimentais, obtém-se o valor da difusividade.

As amostra usadas nos experimentos com a DSPPE foram margarinas comerciais que continham 35, 40, 60, 72 e 80 porcento de gorduras, sendo portanto amostras dos tipos M35, M40 etc., segundo a convenção que adotamos para as amostras. As medidas foram realizadas somente na temperatura ambiente para as margarinas sem tratamentos térmicos. A célula DSPPE que foi usada para fazer as medidas foi construidas com sensores de PVDF com espessura de  $28\mu m$  para o sensor 1 e  $100\mu m$  para o sensor 2 de modo que o fator  $\xi$  assumiu um valor de  $119.47[ws/m^2.K]$ . Com essas espessuras para os sensores e com as condições térmicas e ópticas aplicadas a sensores e amostra<sup>12</sup>, as equações usadas para os ajustes assumiram as seguintes formas,

► Sensor 1

$$|V_{p1}| = A \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e1})^2}} \frac{1}{\sqrt{(e_g + e_s + 119.47\sqrt{f})^2 + (119.47\sqrt{f})^2}}$$
(4.4)

$$\phi_{p1} = -\tan^{-1}\left(\frac{119.47\sqrt{f}}{e_g + e_s + 119.47\sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}(2\pi f\tau_{e1}) + \frac{\pi}{4}$$
(4.5)

onde A,  $\tau_{e1}$  e  $e_s$  são parâmetros de ajustes, sendo  $e_g$  a efusividade térmica do ar e  $e_s$  a efusividade térmica da amostra.

► Sensor 2

$$|V_{p3}| = B \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e3})^2}} \frac{1}{\sqrt{(e_g + e_s + 119.47\sqrt{f})^2 + (119.47\sqrt{f})^2}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{a_s}} l_s}$$
(4.6)

$$\phi_{p3} = -\tan^{-1}\left(\frac{119.47\sqrt{f}}{e_g + e_s + 119.47\sqrt{f}}\right) - \tan^{-1}(2\pi f\tau_{e3}) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}l_s \tag{4.7}$$

onde *B*,  $\tau_{e3}$  e  $\alpha_s$  são parâmetros de ajustes, sendo  $\alpha_s$  a difusividade térmica da amostra.

Tanto as equações de amplitude como as equações de fase podem ser usadas para a determinação dos parâmetros térmicos. A figura 4.11 mostra os ajustes feitos para

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>como explicado no capítulo 2



Figura 4.11: *Ajustes feitos pelas equações da amplitude da DSPPE com os respectivos valores de efusividade e difusividade térmica para a amostra M80.* 

uma amostra do tipo M80, com os valores da efusividade térmica e da difusividade da amostra deles obtidos.

Quando os valores da difusividade térmica, obtidos pela configuração standard (SPPE) e pelo método de dois sensores (DSPPE), são comparados, observa-se que esses valores apresentam uma discrepância em torno de 18 porcento entre si. Essa discrepância provávelmente se deve ao fato de termos usado amostras diferentes, visto que as medidas feitas usando a SPPE foram realizadas muito antes das medidas realizadas usando a DSPPE. Embora tenhamos usado margarinas do mesmo fabricante e com o mesmo percentual de gorduras, as amostragens foram obtidas de lotes diferentes. Naturalmente, outros fatores podem ter contribuido para que tal discrepância ocorresse. Entretanto, a razão de acreditarmos que as amostragens diferentes foram as responsáveis pela discrepância, deve-se ao fato da mesma coisa ter ocorrido, quando medidas semelhantes<sup>13</sup> foram realizadas por Dadarlat et al[12]. Segundo esses autores, essas diferenças ocorrem devido principalmente à presença de água livre ( água que por alguma razão não formou glóbulos ) presente nas amostras, em quantidades diferentes. Isso indica que vários fatores podem interferir nas condições das amostras de margarina. Em particular, pequenas diferenças nas condições de preparação e estocagem (temperatura, vibração, umidade do ar, etc.)

Os procedimentos realizados para a determinação da efusividade térmica e da difusividade térmica aplicados para amostra M80, foram repetidos para as amostra M35, M40, M60 e M72. Correlacionamos os valores dos referidos parâmetros térmicos, com o percentual de gordura existente em cada amostra, conforme pode ser visto na figura 4.12. Observa-se claramentes desses resultados, que tanto a difusividade quanto efusividade assumem valores cada vez maiores, na medida em que os teores de gorduras das amostras diminuem. Esse comportamento ocorre porque quanto menor for o teor de gordura da amostra, maior será a quantidade dos glóbulos de água na emulsão das margarinas. Fazendo com que a efusividade e a difusividade térmicas das amostras com menores percentuais de gordura apresentem valores próximos aos respectivos parâmetros da água. Os resultados apresentados na figura 4.12 consistem de duas séries de medidas, feitas com amostragens diferentes de um mesmo lote (para cada

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>usando SPPE e IPPE.

margarina). Nesses experimentos houve criterioso procedimento de armazenagem e manipulação das amostras.

#### **Considerações finais**

Nesse capítulo, estudamos muitas amostras de margarina, usando a configuração convencional da PPE (SPPE), e usando a configuração de dois sensores da PPE (DSPPE). Com o uso da configuração convencional foi possível verificar o comportamento dos parâmetros térmicos da margarina, tanto em função da temperatura, como do tempo. Procuramos dar uma explicação qualitativa para o comportamento da margarina para temperaturas acima de 36°C, e também explicamos a transição que ocorreu nessa substância, quando foi mantida por um período de tempo muito longo em 35°C. Com respeito à transição temporal, não encontramos nenhuma referência ao fenômeno na literatura. Finalmente estudamos diversas margarinas com percentuais de gorduras de 35, 40, 60, 72 e 80 porcento, usando a DSPPE. Correlacionamos os parâmetros com os teores de gorduras, e observamos que a efusividade e a difusividade térmica relacionam-se de forma inversa com os percentuais de gorduras das amostra. O método DSPPE mostrou-se confiável, visto que os valores obtidos para as difusividades e as efusividades térmicas das margarinas estão compatíveis com os que obtivemos usando a SPPE, e também com os fornecido pela literatura[49].



Figura 4.12: Difusividade térmica e efusividade térmica em função do teor de gorduras para diversas margarinas, obtidas por DSPPE.

## Capítulo 5

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MARGARINAS E ÓLEOS

### 5.1 Introdução

Nas últimas duas décadas a análise de produtos alimentícios usando o infravermelho próximo tornou-se rotina, devido ao fato da técnica ser rápida e não destrutiva para a determinação de muitos constituintes tais como gorduras, água, carboidratos e proteínas[52]. Devido a essas características, a técnica tornou-se particularmente útil no controle dos processos de fabricação de alimentos. A região do infravermelho próximo, no espectro eletromagnético, geralmente é considerada como sendo a região de 750 a 2500nm. Muitas bandas de absorção nessa região são devidas aos harmônicos das bandas de absorção da região do infravermelho, isto é, de 2500 a 25000nm. Essas bandas são produzidas pelas vibrações dos átomos que se encontram dentro das moléculas que constituem os produtos alimentícios, enquanto que, aquelas do infravermelho próximo são "ecos" ou hamônicos dessas absorções fundamentais[53]. Em vista disso, o espectro no infravermelho próximo de substâncias alimentícias tende a ser muito complexo, com cada banda de absorção sendo composta de combinações de estiramentos ("stretching") simétricos e antisimétricos do

$\lambda$ (nm)	Constituintes	Estiramento
1200	lipídios	С-Н
1440-1450	água, carboidratos	О-Н
1720-1730	lipídios, proteínas	С-Н
1780	lipídios	С-Н
1940	água	О-Н
1980	proteínas, água	N-H, O-H
2080-2100	carboidratos	O-H
2180-2190	proteínas	C = O, N - H
2310-2320	lipídios	С-Н
2340-2350	lipídios	С-Н

Figura 5.1: Algumas absorções importantes no infravermelho próximo, usado para análises de produtos alimentícios.

primeiro harmônico fundamental. A tabela da figura 5.1 mostra bandas de absorção, e os constituintes associados às mesmas, bem como as ligações onde os estiramentos ("stretching") ocorrem[53]. Em geral, a obtenção e a análise de espectros no infravermelho (seja próximo ou não), exige equipamentos sofisticados e caros. Por esse ponto de vista, técnicas fototérmicas como a fotoacústica e a fotopirelétrica apresentam algumas vantagens sobre técnicas não fototérmicas; são não destrutivas, eficientes, além de serem baratas em suas implementações. Devido a essas características, tem sido muito usadas nos últimos anos, principalmente na análise de produtos alimentícios. O uso de uma das duas técnicas citadas anteriormente, está diretamente relacionado ao tipo de amostra que será analisada. Amostras sólidas ou que apresentam-se em forma de pó, geralmente são estudadas por fotoacústica, enquanto amostras pastosas ou líquidas são estudadas por fotopirelétrica. Neste capítulo usaremos a espectrocospia fotopirelétrica para estudar algumas substâncias oleosas e pastosas tais como, margarinas e seus extratos, óleos orgânicos (óleo de buriti) e óleos inorgânicos como o nujol. Devido à conformação apresentada por essas amostras elas são ideais de serem estudados por espectroscopia PPE. Um dos objetivos desses estudos, foi o de determinar bandas ópticas nesses materiais, nas regiões do espectro vísivel e do espectro do infravermelho próximo e, posteriormente, comparar os resultados obtidos com os da literatura. Dessa forma pode-se verificar se o sistema PPE que foi construido é capaz de definir tais bandas. Alguns desses materiais são bem conhecidos da literatura, caso do oleo nujol e margarinas, outros não, caso do óleo do buriti.

## 5.2 Espectroscopia PPE - absorção e/ou transmissão

Quando se faz espectroscopia usando a técnica PPE, deve-se estabelecer que tipo de espectro se deseja obter, se espectro de absorção ou transmissão. O que vai definir o tipo de espectro são as propriedades ópticas e o regime térmico de trabalho da amostra. Desse modo, se a amostra for opticamente opaca (comprimento de absorção óptica muito menor que a espessura da amostra) e termicamente fina (comprimento de difusão térmica muito maior que a espessura da amostra)<sup>1</sup>, o espectro obtido será de absorção. Nessas condições, todas as fontes de calor encontram-se na amostra, de modo que o sinal PPE será devido às ondas térmicas que alcançam o sensor, práticamente sem atenuação. Por outro lado, se a amostra for termicamente grossa

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Essas condições devem ser forte, ou seja, devem ser completamente satisfeitas.

(comprimento de difusão térmica muito menor que a espessura da amostra)<sup>2</sup> e o seu comprimento de absorção óptico maior que sua espessura, o espectro será de transmissão[4, 5]. Observe-se que, nesse caso, o sinal PPE é obtido via absorção direta de luz que alcança a superfície do sensor. Além disso, as ondas térmicas geradas na amostra, devido à fração da luz absorvida na mesma, deverão chegar à superfície do sensor muito atenuadas, de modo que, a contribuição para o sinal PPE será desprezível. Vale observar que os termos opticamente opaco e opticamente transparente são muito relativos visto que temos amostra em que numa parte do espectro é quase totalmente opaca, enquanto em outra região do espectro é muito transparente (esse é o caso do óleo de buriti)<sup>3</sup>. Em nossas medidas trabalhamos com amostras sempre em regime térmicamente grosso, de modo que os espectros obtidos foram de transmissão. Antes de efetivamente usarmos a técnica, comparamos os espectros da lâmpada de xenônio usada no sistema, obtidos com a PPE, com espectros obtidos por fotoacústica, tanto na região do espectro vísivel como na região do espectro do infravermelho próximo, para verificar a reprodutibildade desse espectros pela PPE. Os detalhes desses procedimentos encontram-se no capítulo 3. A figura 5.2 mostra os espectros de emissão da lâmpada de xenônio. Esses espectros serão usados para normalizar os espectros obtidos para as amostras.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Essa condição também deve ser forte, e completamente satisfeita.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>esse material tem comportamento parecido ao de um filtro comercial.



Figura 5.2: *Espectros de emissão da lâmpada de xenônio, obtidos por espectroscopia PPE.* 

## 5.3 Margarinas e extratos com diferentes percentuais de gorduras

No capítulo 4 estudamos as margarinas e seus extratos, como função da temperatura e também como função do tempo. Nesta seção apresentaremos estudos feito por espectroscopia PPE, nas regiões do espectro vísivel e do infravermelho próximo. As convenções que foram adotadas no capítulo 4, para as margarinas e seus extratos, serão também usadas aqui (ver subseção 4.2.1). Todas as medidas foram feitas na temperatura ambiente, usando uma freqüência de 23 Hz para a modulação da luz, com amostras que tinham 450 micra de espessura. Nessas condições, as amostras estavam trabalhando em regime termicamente grosso, de modo que, salvo especificação em contrário, os espectros obtidos foram de transmissão. Outros detalhes sobre montagem experimental, tipo de sensor usado na célula etc., podem ser encontrados em detalhes no capítulo 3.

Os resultados das nossas medidas, na região de 300nm a 800nm (visível) para as amostras do tipo M40 (ME40), MT80 (MTE80) e M80 (ME80), são mostrados na figura 5.3. Pode-se observar a presença de uma banda bastante larga, em todas as amostras, centrada aproximadamente em 460*nm*. Essa banda<sup>4</sup> deve-se à presenca de carotenóides, mais particularmente ao  $\beta$ -caroteno, já que essa substância é largamente empregada pelos fabricantes, para induzir a coloração amarelada que as margarinas e manteiga possuem. Pode-se notar, ainda, que as amostras MT80 e MTE80 (manteiga e seu extrato), apresentam melhor definição da banda em questão, quando comparada a amostra M40 e seu extrato. De fato, a manteiga e seu extrato apresentam coloração bem mais amarelada que as margarinas, indicando maior quantidade do  $\beta$ -caroteno na sua composição. Vale observar que na literatura não há indicações da existência de bandas ópticas de gorduras na região do espectro visível. Por outro lado, no infravermelho, muitas bandas podem ser encontradas, visto que nas moléculas que constituem os produtos alimentícios é comum encontrar grupos funcionais do tipo C - H, O - H,N - H etc., devido à presença de água e dos ácidos graxos que compõem as gorduras. A tabela da figura 5.1 mostra as bandas mais comuns, devido às vibrações por estiramentos ("stretching"), encontradas nos produtos alimentícios. Os nossos resul-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Observar que essa banda refere-se à situação de menor transmissão, na região considerada.





tados para as amostras M40, M80 e MT80, bem como para seus respectivos extratos no infravermelho próximo, são mostrados na figura 5.4. Nessa figura podem ser observadas diversas bandas para esses materiais. Em particular, destacamos as localizadas em 1760nm na amostra M40, em 1768nm na amostra M80 e em 1772nm na amostra MT80. Todas essas bandas também estão presentes nos respectivos extratos, o que nos leva a concluir que essas bandas podem ser identificadas como sendo devido às diversas gorduras presentes, visto que os extratos constituem-se, básicamente, de gorduras. Além disso, tais bandas, devem-se às vibrações do tipo estiramentos ("stretching") que ocorrem nas ligações C - H [46, 53]. Se observarmos a amostra M40, nota-se que a banda em 1760*nm* apresenta-se com pouca definição. Isso provavelmente ocorre devido ao baixo teor de gordura da mesma<sup>5</sup>. A banda em 1953nm, que está presente na amostra M40, e também encontrada na amostra MT80 (em 1952*nm*) e M80 (em 1972*nm*), devem-se a água contida nos glóbulos, visto que, uma das bandas de absorção mais forte da água pura nessa região do infravermelho encontra-se em 1940*nm*, que corresponde a combinações dos modos de vibração de estiramentos ("streching") e dobramentos ("bending") do grupo O - H [52]. No caso dos extratos, não é observada nenhuma banda de absorção devido à água, resultado esse que já era esperado, uma vez que os extratos não contém água. Pelas mesmas considerações anteriores, as bandas em 1468nm para amostra M40, 1464nm para amostra M80 e 1460*nm* para amostra MT80, também devem ser bandas de absorção de água. As

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Lembrando que mais da metade dessa amostra é composta por glóbulos de água.





124.

bandas localizadas em 2376*nm*, 2368*nm* e 2372*nm* para as amostras M40, M80 e MT80, respectivamente, devem-se também às gorduras presentes.

### 5.4 Óleo de buriti e óleo Nujol

Na seção 5.2 discutimos as diversas condições que poderiam conduzir a espectros de absorção ou espectros de transmissão. Para compreendermos melhor aquelas condições, estudamos dois materiais que apresentam características ópticas bem definidas, no que diz respeito a transmissão e absorção. Os materiais estudados foram o óleo de buriti e o óleo nujol. O óleo de buriti é um óleo orgânico de coloração amarelada, extraido da fruta buriti(Mauritia vinifera), muito usado na fabricação de sucos e doces nas regiões norte e nordeste do Brasil, enquanto o óleo nujol é um óleo mineral constituído somente de carbono e hidrogênio (hidrocarboneto)[53]. Os procedimentos experimentais adotados para essas amostras foram os mesmos adotados para as margarinas, de modo que os espectros obtidos foram de transmisão. Os espectros para o óleo de buriti nas regiões do visível e do infravermelho próximo são mostrados nas figuras 5.5 e 5.6, enquanto os espectros para o óleo nujol podem ser vistos na figura 5.7. Na figura 5.5a temos o espectro da lâmpada de xenônio(N)<sup>6</sup>, o espectro do filtro comercial(F) RG515 e o espectro não normalizado do óleo de buriti. Observa-se claramente da figura 5.5a que o buriti apresenta comportamento semelhante ao de um filtro comercial, absorvendo toda luz abaixo DE 525*nm*, sendo que acima desse com-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Esse espectro foi usado para normalizar o espectro do óleo de buriti.



Figura 5.5: *Espectro do buriti comparado ao espectro do filtro RG 515 na região do vísivel.* 

primento de onda, ele começa a transmitir muito intensamente. Esse comportamento pode ser também visto na figura 5.5b, onde o espectro do filtro e o espectro do óleo de buriti encontram-se normalizados. A forma crescente dos espectros normalizados, na região abaixo de 500*nm*, não ocorre devido a aumento do sinal, seja por absorção, seja por transmissão da luz, visto que o mesmo efeito ocorre no buriti e no filtro. Este (filtro), sabemos, nada transmite abaixo de 515nm e estava montado fisicamente afastado da célula fotopirelétrica. De fato, o calor gerado por absorção de luz no óleo de buriti não produziu sinal dado o regime de trabalho rigorosamente termicamente grosso adotado para esse material. Esse crescimento é um efeito devido exclusivamente à normalização, em região do espectro onde a intensidade da luz tende a zero, vale observar que as fases dos sinais PPE do óleo de buriti e do filtro comercial RG515 (Fig 5.5c), apresentam-se um pouco ruidosas, mas com um comportamento bem definido abaixo de 500nm, assumindo um valor médio aproximado de  $55^{\circ}$ . Esse fato indica a presença de um sinal de fundo, que com certeza não é de origem fotopirelétrica, e portanto sendo de origem externa. Acima de 500nm para o filtro, e acima de 525nm para o óleo de buriti, as fases assumem um valor bem definido e estável (125<sup>o</sup> para o buriti e 113<sup>o</sup> para o filtro), indicando claramente a mudança de regime óptico (nesse caso de opaco para transparente) confirmando as características de filtro para o óleo de buriti. Na figura 5.6 temos o espectro usado para normalização (espectro da lâmpada de xenônio), o espectro normalizado do óleo de buriti e a fase do sinal PPE, na região do infravermelho próximo (de 1200*nm* a 3200*nm*). Nessa região somente uma banda foi encontrada em 1780*nm*, banda essa que corresponde aos estiramen-



Figura 5.6: Espectro do óleo de buriti na região do infravermelho.

tos ("streching") do grupo C - H pertencentes aos lipídios. A fase manteve-se estável em 125° até 2250*nm*. A região acima de 2500*nm* foi mantida apenas para ilustrar o efeito que aparece devido à normalização<sup>7</sup> e o comportamento da fase, a qual indica novamente a presença do sinal de fundo<sup>8</sup>, como visto anteriormente na região abaixo de 500*nm*. Finalmente, na figura 5.7, temos o espectro do óleo nujol nas regiões do visível e do infravermelho. Nesse material somente foram definidas duas banda de absorção no infravermelho, em 1776*nm* e 2356*nm*, também devidas aos estiramentos no grupo C - H, que basicamente forma toda a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos. Nessa amostra a fase do sinal manteve-se sem alteração, em todas as regiões do espectro, indicando, portanto, que não há mudança de regime de trabalho. Nesse caso o óleo nujol manteve-se transmitindo o tempo todo.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Os dois picos que se encontram no espectro, justamente o efeito de normalização a que me refiro. <sup>8</sup>Acima de 2500*nm* a intensidade da luz emitida pela lâmpada é praticamente toda absorvida pela umidade do ar.



Figura 5.7: Espectro do óleo Nujol na região do visível e do infravermelho.
### Capítulo 6

## CONCLUSÕES

#### 6.1 Introdução

Nesse trabalho de tese estudamos a técnica fotopirelétrica em vários dos seus aspectos. O trabalho desenvolveu-se em duas etapas; 1) Desenvolvimento de uma nova metodologia para determinação de parâmetros térmicos (técnica de dois sensores) usando a PPE, 2) Aplicação da técnica de dois sensores, juntamente com a configuração convencional da PPE, para estudos dos parâmetros efusividade e difusividade térmicas, para várias amostras oleosas e pastosas.

O desenvolvimento da técnica de dois sensores foi feito com o objetivo principal de solucionar, ou pelo menos diminuir, os problemas encontrados quando medidas do parâmetro térmico efusividade era o desejado. Mostramos que o referido modelo nos permite determinar não só a efusividade térmica, mas também a difusividade térmica, ambas de forma simultânea, o que garante , em princípio, que os valores de tais grandezas sejam obtidos com maior fidelidade. Determinamos as condições de aplicabilidade da técnica enfatizando, principalmente, a efusividade, visto que esse parâmetro, para ser obtido através da metodologia anterior usando a configuração inversa, exigia um procedimento de calibração da célula, o que na técnica que desenvolvemos não é necessário. Mostramos que a técnica permite determinar o parâmetro efusividade para um intervalo bem amplo de valores. Para isso mostramos que o tipo de sensor usado deve ser escolhido com suas características bem definidas, como pode ser visto no capítulo 2. Em relação à difusividade, poucos comentários foram feitos, visto que a obtenção desse parâmetro, pelo método de dois sensores, não difere de forma substancial da metodologia usada pela configuração direta. Para os propósitos do nosso trabalho de tese, a técnica adaptou-se perfeitamente, dado que as amostras estudadas apresentavam conformação pastosa ou oleosa, condições essas ideais para a aplicabilidade da técnica<sup>1</sup>. Para completar a técnica de dois sensores, construímos, desenvolvemos e verificamos um sistema fotopirelétrico. No capítulo 3 todos os detalhes sobre a câmara e a célula fotopirelétrica, usadas em nossas medidas, são explicadas. O sistema foi verificado determinando-se os valores dos parâmetros efusividade e difusividade térmica para a água e o ar. Esses valores mostraram-se em bom acordo com os da literatura, dentro dos limites dos erros experimentais. Também verificamos o sistema quando usado em estudos de espectroscopia, comparando os espectros de absorção obtidos com espectroscopia fotopirelétrica aos obtidos através da espectroscopia fotoacústica. Verificamos que as duas técnicas apresentam resultados semelhantes. Finalmente, podemos concluir que o nosso modelo de dois sensores para

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>A técnica PPE pode ser usada para estudar amostras sólidas, entretanto, ela é mais eficiente quando as amostras apresentam-se na forma líquida ou pastosa, facilitando um bom contato térmico.

a configuração fotopirelétrica, bem como os dispositivos construidos para o referido modelo, mostraram-se funcionais na determinação de parâmetros térmicos.

Na segunda etapa do nosso trabalho estudamos diversas amostras de margarinas, usando a configuração convencional da PPE (SPPE), e a configuração de dois sensores da PPE (DSPPE)<sup>2</sup>. Com o uso da configuração convencional foi possível verificar o comportamento dos parâmetros térmicos da margarina, tanto em função da temperatura, como do tempo. Explicamos, qualitativamente, o comportamento da margarina para temperaturas acima de 36°C e, também, explicamos a transição que ocorreu nessa substância, quando foi mantida por um período de tempo muito longo em 35°C. Com respeito à transição temporal, não encontramos nenhuma referência ao fenômeno na literatura. Finalmente, estudamos diversas margarinas com percentuais de gorduras de 35, 40, 60, 72 e 80%, usando o método de dois sensores. Correlacionamos os parâmetros com os teores de gorduras e observamos que a efusividade e a difusividade térmica relacionam-se de forma inversa com os percentuais de gorduras das amostras. O método de dois sensores mostrou-se confiável, visto que os valores obtidos para a difusividade e efusividades térmicas para as margarinas, estão compatíveis com os que obtivemos usando a configuração direta da PPE (SPPE), e também com os fornecido pela literatura[49]. Estudos de espectroscopia mostraram que bandas ópticas podem ser definidas através da espectroscopia fotopirelétrica, como foi mostrado no capítulo 5. Determinamos bandas bem conhecidas, como a da água, e também bandas de

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Adotamos essa notação para nos referirmos à técnica de dois sensores, cujo o significado é : "Dual Sensor PhotoPyroElectric"

absorção das gorduras, nas amostras das margarinas estudadas, sendo que os valores obtidos estão compatíveis com os da literatura.

#### Conclusões sobre margarinas e óleo

Abaixo apresentamos nossas conclusões sobre margarinas e óleos:

- O método de dois sensores mostrou-se capaz de determinar os parâmetros térmicos efusividade e difusividade de forma simultânea, de amostras líquidas e pastosas de óleos e margarinas, com boa precisão e exatidão.
- Estudos dos parâmetros efusividade e difusividade térmica como função do percentual de gorduras, feitos usando o método de dois sensores, para diversas margarinas, mostraram que existe uma relação entre os valores desses parâmetros e a porcentagem de gordura, ou seja, maiores porcentagens de gorduras, menores os valores dos referidos parâmetros.
- Estudos do parâmetro difusividade térmica como função da temperatura, para manteiga e margarinas, feitos usando a configuração direta da PPE, mostraram um comportamento descontínuo para temperaturas acima de 36°*C*, o qual associamos como sendo devido à quebra da emulsão, quebra de cristalização das gorduras e destruição da fase micelar inversa (Fase L2).
- Os mesmos estudos realizados no item anterior, para os extratos das mesmas amostras, mostraram a mesma anomalia acima de 36°*C*, observadas na manteiga

e nas margarinas. Nesse caso, associamos o fenômeno somente à destruição da fase micelar inversa (Fase L2), visto que essa fase é comum tanto para as margarinas como para seus extratos.

- Estudo do parâmetro difusividade térmica com a evolução no tempo, na temperatura fixa de 35°C, mostrou um comportamento semelhante ao observado nas temperaturas acima de 36°C. Nesse caso, o fenômeno pode estar associado somente à quebra da emulsão, com a fase micelar inversa mantendo sua estrutura.
- Espectroscopia usando a técnica PPE mostrou que bandas ópticas, de materiais líquidos e pastosos, como margarinas e óleos, podem ser definidas. Isso mostra que a técnica pode ser usada para determinar, qualitativamente, os componentes que constituem esses tipos de materiais.

#### 6.2 Conclusões finais

- No trabalho desta tese desenvolvemos nova metodologia fotopirelétrica baseada na utilização de dois sensores.
- Ela é adequada para a medida simultânea dos parâmetros térmicos difusividade e efusividade.
- Um extenso modelo foi desenvolvido e particularizado para atender à configuração experimental utilizada.

- Um sistema completo foi construído permitindo variações de temperatura.
- O sistema foi inicialmente caracterizado com água e ar como referência.
- A aplicação da metodologia a óleos e margarinas demostrou a potencialidade da proposta desta tese : caracterização térmica e espectroscópica das amostras e detecção de mudanças estruturais (fases).

#### 6.3 Perspectivas futuras

Perspectivas de trabalhos futuros:

- Estudo sistemático do comportamento de margarinas e seus extratos oleosos, como função da temperatura e tempo de aquecimento, quando esses materiais passam de um estado de consistência pastosa para outro completamente fluido.
- Utilizar a metodologia para estudar, sistematicamente, outros materiais, tais como :
  - óleos vegetais do amazonas.
  - soluções coloidais.

 - quantificação de metais de transição extraídos de panela de pedra em processos simulados de cozimento.

- transições de fase em cristais líquidos.

### Bibliografia

- Proprietes Physiquee des Cristaux.
   J.F. Nye , Dunod Paris 1961.
- [2] H. S. Carslaw and J. C. Jaerger, Conduction of heat in solids.2nd ed. (Oxford University Press, London, 1959).
- [3] Hans J. Coufal, Robert K. Grygier, Donald E. Horne, And Jacob E. Fromm.J. Vac. Sci. Technol. A5(5), Sep/Oct 1987
- [4] A. Mandelis and M.M. Zver.J. Appl. Phys. 57 (9), 1 May 1985 .
- [5] M.Chirtoc and G. Mihailescu.Physical Review B 40(14), November 1989.
- [6] D.Dadarlat, M.Chirtoc, C.Nematu, R.M.Cândea and D.Bicanic.Phys. Stat. Sol. (a) 121, K231 (1990).
- [7] Photoacustic and photothermal Phenomena.edited by P.Hess and J.Pelzl (Springer, Heidelberg, 1988).
- [8] C.K.N. Patel and A.C.Tan .Rev. Mod. Phy. 53, 517 (1981).
- [9] Rosencwaig, Photoacustics and Photoacustic Spectroscopy.Wiley, New York, 1980.

[10] A.C.Tam.

Rev. Mod. Phy. 58, 381 (1986).

[11] H.J.Coufal.

Ferroelectrics, 1991, vol. 118 pp.379-409

- [12] D. Dadarlat, M. Bicazan, A. Frandas, V.V. Morariu, A. Pasca, H. Jalink, D. Bicanic. Instrumentation Science & Technology, 25(3), 235-243 (1997)
- [13] D. Dadarlat, V. Surducan, K. J. Riezebos, D. Bicanic.Instrumentation Science & Technology, 26(2&3), 125-131 (1998).
- [14] J. Gibkes, D. Bicanic, J. Cozijnsen, R.Frankuizen, R. Koehorst,<sup>o</sup> Dókar and K. Jalink.
   Photoacoustic and Photothermal Phenomena : 10th International Conference, p-670, edited by F. Scudieri and M. Berttoloti (1999).
- [15] M. Chirtoc, I. Chirtoc, D. Paris, J. S. Antoniow and M. Egée.
   Photoacoustic and Photothermal Phenomena : 10th International Conference, p-646, edited by F. Scudieri and M. Berttoloti (1999).
- [16] D. Dadarlat, K.J Riezebos, D. Bicanic, C. Van den Berg, E. Gerkema and V. Surducan.Adv. Food Sci. (CMTl) Vol. 20 N. 1/2, 27 33 (1998).
- [17] Angela Frandas, Rob Van Schoor, Dane Bicanic.Ver. Sci. Instrum. 67 (11) November (1996)
- [18] Dorin Dadarlat, Dane Bicanic, Henk Visser, Fulvio Mercuri and Angela Frandas.JAOCS, Vol.72, No 3, part I, (1995)
- [19] Dorin Dadarlat, Dane Bicanic, Henk Visser, Fulvio Mercuri and Angela Frandas.JAOCS, Vol.72, No 3, part II, (1995)

- [20] Jun Shen and Andrea Mandelis.Rev. Sci. Instrum. 66(10), October 1995.
- [21] F. Mercuri, M. Marinlli, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri.Journal de Physique IV. Colloque C7, suplément au Journal de Physique III, Volume 4, juilet 1994.
- [22] W.L. Melo, A.Pawlicka, R.Sanches, S.Mascarenhas and R.M.Farias.J.Apll.Phys. 74(2), 15 july 1993
- [23] M.Marinelli, U. Zammint, F. Mercuri and R. Pizzoferrato.J.Appl. Phys. 72 (3), 1 August 1992
- [24] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and Pizzoferrato. Appl. Phys. A 52, 115-118 (1991)
- [25] M.Chirtoc, V.Torsa, Dane Bicanic , P. Torfs.Phys. Chem. 95 (1991) no 7
- [26] Constantinos Christofides, Kamyar Ghandi and Andrea Mandelis Meas. Sci. Technol. 1 (1990)
- [27] Massimo Marinlli, F.Murtas, M.G.Mecozzi, U.Zammit, R.Pizzoferrato, F. Scudieri, S.Martelluccu, and Marco Marinelli.
   Appl. Phys. A 51, 387-393 (1990)
- [28] A. Mandelis, R.E. Wagner, K. Ghandi and R. Baltman.Physical Review B, Vol.39, No 08, 15 March 1989-I
- [29] L. Kocsányi, P. Richter and P. Deak, H.K. Lichtenthaler. Phys. Stat. Sol. (a) 121, K230 (1990).

- [30] P.K.John, L.C.M.Miranda, and A. C. Rastogi.Phsycal Review B. Vol. 34, No 06, 15 September 1986
- [31] C.C.Ghizoni and L.C.M. Miranda.Physical Review B, Vol. 32, No 12, 15 december 1985.
- [32] I.F.Farias, Jr., C.C.Ghizoni and L.C.M.Miranda Appl. Physi. Lett. 47(11), 1 December 1985.
- [33] H.Coufal.

Appl. Phys. Lett. 45(5), 1 September 1984.

[34] H.Coufal

Appl. Phys. Lett. 44(1), 1 january 1984

[35] Andrea Mandelis.

Chemical Physics Letters Vol. 108. No 04, 13 july 1984

[36] S.T. Liu .

Ferroelectrics 1976, Vol. 10, pp. 83 - 89.

- [37] W.R.Blevin and Jon Geist.Applied Optics, Vol. 13, No 05, May 1974.
- [38] C.B. Roundy and R.L. Byer.J.Appl. Phys. Vol. 44, No 2, February 1973.
- [39] B.R. Holeman, S.E.R.L. , Baldock, herts. , U.K. Infrared Physics, 1972, Vol. 12, pp. 125-135
- [40] Robert J. Phelan, Jr., Robert J. Mahler and Alan R. CookApplied Physics Lettes Vol. 19, No 09, 1 November 1971.

- [41] R.K Willardson and A.C.Beer, Eds. Academic , New York , 1970 chap 6.
- [42] D.P. Almond and P.M. Patel,Photothermal Science and Theoriques, Chapmam Hall, 1996.
- [43] Kenneth J. Lissant,Emulsion and Emulsion Technology, Part I, Marcel Dekker, Inc, 1996.
- [44] Henry G. Schwartzberg and W. Hartel,Physical Chemistry of Foods, Marcel Dekker, Inc, 1997.
- [45] Eric Dickinson and George Stainsby,Advances in Food Emulsions and Foams, Ensevier applied science, 1988.
- [46] J.B. Rossell and J.L.R. Pritchard,Analysis of seeds, Fats and Fatty Foods, Ensevier applied science, 1991.
- [47] AOCS. Official Methods and Recommended Pratices of the American Oil Chemist's Society. 3ed Champaign, 1988. v.1-2.
- [48] D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F.Mercuri, A. FrandasJ. Amer. Oil Chem. Soc., 72 (273-280), 1995
- [49] D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F.Mercuri, A. FrandasJ. Amer. Oil Chem. Soc., 72 (281-287), 1995
- [50] Enclyclopedia of Emulsion technology, edited by Paul Becher V.2 New York : Basel : M. Decker, c1983-88
- [51] Dorin Dadarlat, Henk Visser, Dane Bicanic Meas. Sci. Technol. 6 (1995) 1215-1219

- [52] Pratical NIR Spectroscopy : with applications in food and beverage analysis.B.G.Osborne, T.Fearn and P.H.Hindle.Longman Singapore publisher (pte) Ltd.
- [53] Near-Infrared Technology in the agricultural and Food industries.Edited by Phil Williams and Karl Norris.

### Apêndice A

# EQUACÕES COMPLETAS E DEFINIÇÕES

#### Equações gerais dos campos térmicos para os pirelétricos

Equação geral do campo térmico  $\theta_{p1}(\omega_0)$  para o pirelétrico 1, com as definições para os  $\Gamma_i$ .

$$\theta_{p1}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_1\sigma_1}\right] \times \frac{\left[\left(\Gamma_1 + \Gamma_2\right)\varsigma_1 + \Gamma_3 e^{-\beta_1 l_1}\varsigma_2 + \Gamma_4 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2}\varsigma_3\right]}{\Lambda}$$
(A.1)

onde,

$$\varsigma_1 = \frac{I_0 \beta_1 \eta_1}{2k_1 \left(\beta_1^2 - \sigma_1^2\right)}$$
(A.2)

$$\zeta_{2} = \frac{I_{0}\beta_{2}\eta_{2}}{2k_{2}\left(\beta_{2}^{2} - \sigma_{2}^{2}\right)}$$
(A.3)

$$\zeta_{3} = \frac{I_{0}\beta_{3}\eta_{3}}{2k_{3}\left(\beta_{3}^{3} - \sigma_{3}^{3}\right)}$$
(A.4)

$$\Gamma_{1} = \begin{cases} \left\{ \left(e^{\sigma_{1}l_{1}} - 1\right) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} + 1) \\ - (b_{g} + 1) (b_{21} - r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - (1 - e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} - 1) \\ + (b_{g} - 1) (b_{21} - r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ + \frac{1}{r_{1}} (e^{-\beta_{1}l_{1}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{g} + 1) (b_{21} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ - (b_{g} - 1) (b_{21} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} (b_{32} + 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{32} - 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \end{cases}$$
(A.5)

$$\Gamma_{2} = \begin{cases} \left\{ \left(e^{\sigma_{1}l_{1}} - 1\right) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} - 1) \\ - (b_{g} + 1) (b_{21} + r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - (1 - e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} + 1) \\ + (b_{g} - 1) (b_{21} + r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ + \frac{1}{r_{1}} (e^{-\beta_{1}l_{1}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{g} + 1) (b_{21} - 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ - (b_{g} - 1) (b_{21} + 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} (b_{32} - 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} \\ (b_{32} + 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \end{cases}$$
(A.6)

$$\Gamma_{3} = b_{21} \begin{cases} \begin{pmatrix} (b_{g} + 1) (e^{\sigma_{1}l_{1}} - 1) \\ - (b_{g} - 1) (1 - e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \end{bmatrix} \\ \times \begin{cases} (r_{2} - 1) \begin{bmatrix} (b_{b3} + 1) (b_{32} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{32} - 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} e^{\sigma_{2}l_{2}} \\ - (r_{2} + 1) \begin{bmatrix} (b_{b3} + 1) (b_{32} - 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{b3} - 1) (b_{32} + 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} e^{-\sigma_{2}l_{2}} \\ + 2 \begin{bmatrix} (b_{b3} + 1) (b_{32} - r_{2}) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{b3} - 1) (b_{32} + r_{2}) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} e^{-\beta_{2}l_{2}} \end{bmatrix} \end{cases}$$
(A.7)

$$\Gamma_{4} = 2b_{21}b_{32} \begin{cases} \left[ (b_{g}+1) (e^{\sigma_{1}l_{1}}-1) \\ - (b_{g}-1) (1-e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \\ + \left[ (b_{g}-1) (1-e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \\ - (b_{g}+1) (e^{\sigma_{1}l_{1}}-1) \\ - (b_{g}+1) (e^{\sigma_{1}l_{1}}-1) \\ + 2 \left[ (b_{g}+1) (e^{\sigma_{1}l_{1}}-1) \\ - (b_{g}-1) (1-e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \\ \end{array} \right] (b_{b3}-r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \end{cases}$$
(A.8)

Equação geral do campo térmico  $\theta_{p2}(\omega_0)$  para o pirelétrico 2, com as definições para os  $\Xi_i$ .

$$\theta_{p2}(\omega_0) = \left[\frac{1}{l_3\sigma_3}\right] \frac{\left[\Xi_1 p_1 + \Xi_2 e^{-\beta_1 l_1} p_2 + \Xi_3 e^{-\beta_1 l_1} e^{-\beta_2 l_2} p_3\right]}{\Lambda}$$
(A.9)

$$\Xi_{1} = \begin{cases} 2 \begin{bmatrix} (e^{\sigma_{3}l_{3}} - 1) (b_{b3} + 1) \\ - (1 - e^{-\sigma_{3}l_{3}}) (b_{b3} - 1) \end{bmatrix} \\ \times \begin{cases} 2 (b_{g} + r_{1}) \\ - \begin{bmatrix} (b_{g} + 1) (r_{1} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ - (b_{g} - 1) (r_{1} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{cases}$$
(A.10)

$$\Xi_{2} = \begin{cases}
\begin{pmatrix}
(e^{\sigma_{3}l_{3}} - 1) (b_{b_{3}} + 1) \\
- (1 - e^{-\sigma_{3}l_{3}}) (b_{b_{3}} - 1)
\end{pmatrix} \times \\
\begin{bmatrix}
(b_{g} + 1) (b_{21}r_{2} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\
- (b_{g} - 1) (b_{21}r_{2} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}}
\end{bmatrix} \\
- \begin{pmatrix}
(r_{2} + 1) \\
\times \begin{bmatrix}
(b_{21} + 1) (b_{g} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\
- (b_{21} - 1) (b_{g} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}}
\end{bmatrix} e^{\sigma_{2}l_{2}} \\
+ (r_{2} - 1) \\
\times \begin{bmatrix}
(b_{21} - 1) (b_{g} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\
- (b_{21} + 1) (b_{g} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}}
\end{bmatrix} e^{-\sigma_{2}l_{2}}
\end{bmatrix} e^{-\beta_{2}l_{2}}$$
(A.11)

$$\Xi_{3} = \begin{cases} \left[ \left(e^{\sigma_{3}l_{3}} - 1\right) \begin{bmatrix} (b_{b3} + 1) (b_{32}r_{3} + 1) \\ + (b_{32} + 1) (b_{b3} - r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \\ + (1 - e^{-\sigma_{3}l_{3}}) \begin{bmatrix} (b_{32} - 1) (b_{b3} - r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \\ - (b_{b3} - 1) (b_{32}r_{3} + 1) \end{bmatrix} \\ + \frac{1}{r_{3}} \left(e^{-\beta_{3}l_{3}} - 1\right) \begin{bmatrix} (b_{32} + 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{32} - 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} (b_{21} + 1) (b_{g} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ (b_{21} - 1) (b_{g} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} e^{\sigma_{2}l_{2}} \\ + \left\{ \begin{array}{c} (e^{\sigma_{3}l_{3}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{b3} + 1) (b_{32}r_{3} - 1) \\ (b_{21} - 1) (b_{b3} - r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \\ - (b_{b3} - 1) (b_{b3} - r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \\ + (1 - e^{-\sigma_{3}l_{3}}) \begin{bmatrix} (b_{32} + 1) (b_{b3} - r_{3}) e^{-\beta_{3}l_{3}} \\ - (b_{b3} - 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \\ \end{bmatrix} \right\} \\ + \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{r_{3}} (e^{-\beta_{3}l_{3}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{32} - 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} \\ (b_{32} + 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \\ (b_{32} + 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \\ \end{bmatrix} \right\} \\ \times \left[ \begin{array}{c} (b_{21} - 1) (b_{g} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ (b_{21} - 1) (b_{g} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \\ \end{array} \right] e^{-\sigma_{2}l_{2}} \end{array} \right] \end{cases}$$

Definições para os  $\Gamma_1'$  ,  $\Gamma_2'$  e  $\Xi_1'$  , nas condições de pirelétricos e amostra opacos.

$$\Gamma_{1}^{\prime} = \begin{cases} \left\{ \begin{pmatrix} (e^{\sigma_{1}l_{1}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} + 1) \\ - (b_{g} + 1) (b_{21} - r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - (1 - e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} - 1) \\ + (b_{g} - 1) (b_{21} - r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - \frac{1}{r_{1}} \begin{bmatrix} (b_{g} + 1) (b_{21} + 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ - (b_{g} - 1) (b_{21} - 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} (b_{32} + 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} + \\ (b_{32} - 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \end{cases} \end{cases}$$
(A.12)

$$\Gamma_{2}' = \begin{cases} \left\{ \begin{pmatrix} (e^{\sigma_{1}l_{1}} - 1) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} - 1) \\ - (b_{g} + 1) (b_{21} + r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - (1 - e^{-\sigma_{1}l_{1}}) \begin{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) (b_{21} + 1) \\ + (b_{g} - 1) (b_{21} + r_{1}) e^{-\beta_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ - \frac{1}{r_{1}} \begin{bmatrix} (b_{g} + 1) (b_{21} - 1) e^{\sigma_{1}l_{1}} \\ - (b_{g} - 1) (b_{21} + 1) e^{-\sigma_{1}l_{1}} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} (b_{32} - 1) (b_{b3} + 1) e^{\sigma_{3}l_{3}} \\ (b_{32} + 1) (b_{b3} - 1) e^{-\sigma_{3}l_{3}} \end{bmatrix} \end{cases} \end{cases}$$
(A.13)

$$\Xi_{1}' = \left\{ 4 \begin{bmatrix} (e^{\sigma_{3}l_{3}} - 1) (b_{b3} + 1) \\ - (1 - e^{-\sigma_{3}l_{3}}) (b_{b3} - 1) \end{bmatrix} (b_{g} + r_{1}) \right\}$$
(A.14)

### **Apêndice B**

#### **ELEMENTO PELTIER**

Nesse apêndice mostraremos, em linhas gerais, o princípio de funcionamento do refrigerador termoelétrico ou elemento Peltier. Um refrigerador termoelétrico ou elemento Peltier, é uma pequena bomba de calor, construido com dispositivos de estado sólido, e que tem a vantagem de não possuir nenhuma parte móvel, nem fluídos ou gases. São usados em várias aplicações onde limitações de espaço e segurança são requisitos desejados. Esses resfriadores operam com corrente direta e podem ser usados para aquecer ou resfriar, simplesmente invertendo o fluxo da corrente aplicada ao dispositivo. A eficiência na transferência de calor de um lado para o outro do dispositivo, depende do fluxo da corrente aplicada e das leis da termodinâmica. Um único estágio simples do refrigerador termoelétrico consiste de duas placas de cerâmicas, nas quais encontram-se materias semicondutores tipo-N e tipo-P como mostra a figura B.1. Para aumentar a eficiência do dispositivo, vários elementos de materiais semicondutores são conectados, de modo que figuem elétricamente em série e termicamente em paralelo. Quando uma voltagem positiva é aplicado ao termoelemento tipo-N, elétrons passam do elemento tipo-P para o elemento tipo-N e a temperatura do lado frio deverá diminuir devido à retirada de energia (calor). Isso ocorre, porque na junção



Figura B.1: Seção transversal de um módulo termoelétrico.

fria, energia é absorvida pelo elétrons fazendo com que eles passem de um nível de baixa energia, no elemento semicondutor tipo-P, para um nível de energia mais alto, no semicondutor tipo-N. Na junção quente a energia (calor) transportada pelo eletron é expelida para o reservatóriode calor (ou o ambiente). Esse ciclo então é mantido através de uma fonte DC, externa, que produz um fluxo contínuo de elétrons (corrente) no dispositivo. A retirada de calor, ou resfriamento, é proporcional à corrente aplicada e do número de termoelétricos (módulo) acoplados entre si. Em termos prático, as junções são combinadas em módulos (Figura B.2) onde elas são conectadas eletricamente em série, e termicamente em paralelo. Tais modulos são disponíveis comecialmente, numa larga variedade de tamanhos, formatos, correntes e voltagens de



Figura B.2: Seção transversal de vários módulos termoelétricos, conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo.

operação e capacidade de bombeamento de calor<sup>1</sup>. Esses dispositivos podem também ser construidos com vários módulos ligados termicamente em série, com os módulos colocados um em cima dos outros. O efeito dessa conexão em cascata é um aumento considerável da capacidade de bombeamento de calor por esses dispositivos. Em nosso sistema de temperatura o elemento peltier apresentava duas camadas desses módulos<sup>2</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bom sítio a repeito do assunto. http://www.melcor.com

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Para maiores informações técnicas, ver também o sítio http://www.marlow.com