

Dedico este trabalho
à meus pais e irmãos.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço a todos os que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho:

- ao Prof. Helion Vargas, pela atenção dispensada a mim, com seu dinamismo e dedicação, orientando-me durante a realização deste trabalho;
- ao Prof. L.C.M. Miranda, pela contribuição na análise dos resultados;
- ao Prof. F. Galembeck, pelas amostras cedidas;
- ao grupo do laboratório: Prof. Curt, Prof. Edson, Prof. Vladimir, Zé, Bento, Nélia, Vinha, Gilson, Marco, Dinah, Gláucio, Antônio, Valéria, pela convivência e amizade;
- ao Bento e Nélia pelo auxílio nas medidas;
- à Inez, pelas horas extras de datilografia;
- a todos meus parentes e amigos, que de alguma forma me ajudaram;
- ao CNPq, pelo apoio financeiro.

R E S U M O

Lâminas de polímeros, com espessuras entre 170 - 200 μm , são estudadas utilizando medidas de fase do sinal fotoacústico. A finalidade desse estudo, é determinar a difusividade térmica desses polímeros. É mostrado que a medida baseada na diferença de fase, entre os sinais fotoacústicos devidos às iluminações dianteira e traseira, é aplicável somente para baixas frequências (6-12 Hz). No intervalo de frequência 10-100 Hz, verificou-se que o mecanismo dominante, responsável pelo sinal fotoacústico, é a flexão termoelástica da amostra. Assim, a difusividade térmica é obtida através da dependência de fase dianteira com a frequência de modulação.

A B S T R A C T

The photoacoustic measurement of polymer foils, typically 170-200 μ m thick, is discussed. It is shown that the measurement based upon the phase lag between the front and rear illuminations is applicable only in a limited range of frequencies from 6 to 12 Hz. The dominant mechanism responsible for the photoacoustic signal, in almost the entire frequency range 10 - 100 Hz, is proven to be the thermoelastic bending of the foil samples. The thermal diffusivity is then obtained from the frequency dependence of the front - phase illumination data.

Í N D I C E

APRESENTAÇÃO	01
CAP. I - INTRODUÇÃO	03
I.1 - O Efeito Fotoacústico	03
I.2 - Teoria do Efeito Fotoacústico	04
I.2.1 - Conceitos Gerais	04
I.2.2 - Equação Geral	06
I.2.3 - Casos Limites	09
I.3 - Difusividade Térmica	09
I.3.1 - Introdução Histórica	09
I.3.2 - Alguns Métodos Fotoacústicos de Medida	13
CAP. II - TÉCNICA DA FASE DOS DOIS FEIXES (T2F)	17
II.1 - Teoria da T2F	17
II.2 - Uso da T2F em Materiais Transparentes	21
CAP. III - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	23
III.1 - Arranjo Experimental	23
III.2 - Material Utilizado no Experimento	24
III.3 - Preparação das Amostras	26
CAP. IV - MODELO TEÓRICO USADO	29
IV.1 - Limitação da (T2F)	29
IV.2 - Contribuição Termoelástica para o Efeito Fotoacústico	33
IV.2.1 - Introdução	33
IV.2.2 - Teoria	35
CAP. V - OBTENÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS	42
V.1 - Aquisição dos Dados	42
V.2 - Ajuste dos Dados por Método Numérico	44
V.3 - Resultados	47

CAP. VI	- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	49
CAP. VII	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
	ÍNDICE DE FIGURAS E DE TABELAS	54

A P R E S E N T A Ç Ã O

Apresentamos, nesse trabalho, uma maneira de medir a difusividade térmica de lâminas de polímeros da ordem de 200 μm de espessura.

O método fotoacústico com o qual iniciamos nossas medidas é a técnica da fase dos dois feixes (T2F), que consiste na medida das fases dos sinais fotoacústicos devidos a incidência, em sentidos opostos, de dois feixes de luz modulada. A (T2F) se baseia no modelo de difusão térmica, para o efeito fotoacústico. Como o modelo não é aplicável em nossa amostra, recorreremos a um modelo composto, onde além da difusão térmica são levadas em conta as contribuições termoelásticas. Assim, através do ajuste dos dados da fase do sinal com a frequência de modulação, pudemos obter resultados que concordam com os dados da literatura.

O efeito fotoacústico e o modelo de difusão térmica, desenvolvido por Rosencwaig-Gersho, são introduzidos no capítulo I. Nesse capítulo, também se apresenta uma discussão sobre difusividade térmica, com um breve histórico, e alguns métodos de medidas.

A (T2F) é discutida no capítulo II. Nesse método, uma condição que necessariamente é exigida é a de absorção superficial da radiação incidente. É descrito o modo com que agimos para satisfazer esta condição, pois nossas amostras são transparentes. Mesmo no modelo composto, que utilizamos, essa condição ainda é exigida.

No capítulo III é descrito o arranjo experimental, bem como os materiais utilizados e a preparação das amostras.

A limitação da (T2F) é mostrada no capítulo IV, quando apresentamos os resultados das medidas, que o modelo de difusão térmica já não explicava para todo o intervalo de frequência utilizado. Nesse mesmo capítulo, é introduzido o modelo onde as contribuições termoelásticas para o sinal fotoacústico são relevantes.

A obtenção da difusividade térmica dos polímeros analisados é apresentada no capítulo V, onde também mostramos os resultados obtidos.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões e perspectivas.

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

I.1 - O Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico, descoberto em 1880 por Alexandre Graham Bell (ref. 1), consiste, segundo Rosencwaig e Gersho (ref. 2), na absorção de uma radiação eletromagnética modulada, por uma amostra dentro de uma célula fechada como mostra a figura (1). Na amostra a energia absorvida é convertida em calor por processo de decaimento não radioativo. Esse calor é transferido ao gás que está em contato com a amostra, o qual irá se expandir e contrair numa pequena camada fronteira, devido a modulação, funcionando como um pistão vibratório no resto do gás, produzindo, assim, o sinal acústico detectado por um microfone acoplado à célula.

Baseado nesse efeito, pode-se incidir na amostra radiação eletromagnética, variando o seu comprimento de onda λ e obter o espectro de absorção da amostra, já que o sinal acústico tem uma dependência, indireta, com λ .

A espectroscopia fotoacústica (PAS) mede apenas a radiação absorvida que é convertida em calor, portanto não apresenta maiores dificuldades com amostras opacas, pouco absorvedoras, altamente espalhadoras, na forma de pó, ou amorfos. O que não acontece com as espectroscopias convencionais de transmissão ou reflexão, que possuem sérios problemas com amostras dos tipos descritos acima (ref. 3, cap.1). Outro detalhe é que na espectroscopia fotoacústica, o detetor de radiação eletromagnética é a própria amostra a ser analisada, o que

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

I.1 - O Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico, descoberto em 1880 por Alexandre Graham Bell (ref. 1), consiste, segundo Rosencwaig e Gersho (ref. 2), na absorção de uma radiação eletromagnética modulada, por uma amostra dentro de uma célula fechada como mostra a figura (1). Na amostra a energia absorvida é convertida em calor por processo de decaimento não radioativo. Esse calor é transferido ao gás que está em contato com a amostra, o qual irá se expandir e contrair numa pequena camada fronteira, devido a modulação, funcionando como um pistão vibratório no resto do gás, produzindo, assim, o sinal acústico detectado por um microfone acoplado à célula.

Baseado nesse efeito, pode-se incidir na amostra radiação eletromagnética, variando o seu comprimento de onda λ e obter o espectro de absorção da amostra, já que o sinal acústico tem uma dependência, indireta, com λ .

A espectroscopia fotoacústica (PAS) mede apenas a radiação absorvida que é convertida em calor, portanto não apresenta maiores dificuldades com amostras opacas, pouco absorvedoras, altamente espalhadoras, na forma de pó, ou amorfos. O que não acontece com as espectroscopias convencionais de transmissão ou reflexão, que possuem sérios problemas com amostras dos tipos descritos acima (ref. 3, cap.1). Outro detalhe é que na espectroscopia fotoacústica, o detetor de radiação eletromagnética é a própria amostra a ser analisada, o que

é uma vantagem, pois a técnica pode ser usada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Além disso, uma das mais importantes vantagens da espectroscopia fotoacústica sobre as convencionais, é que ela permite analisar o perfil de profundidade das propriedades ópticas e térmicas das amostras, ou seja, uma microscopia na amostra para analisar essas propriedades a diferentes profundidades.

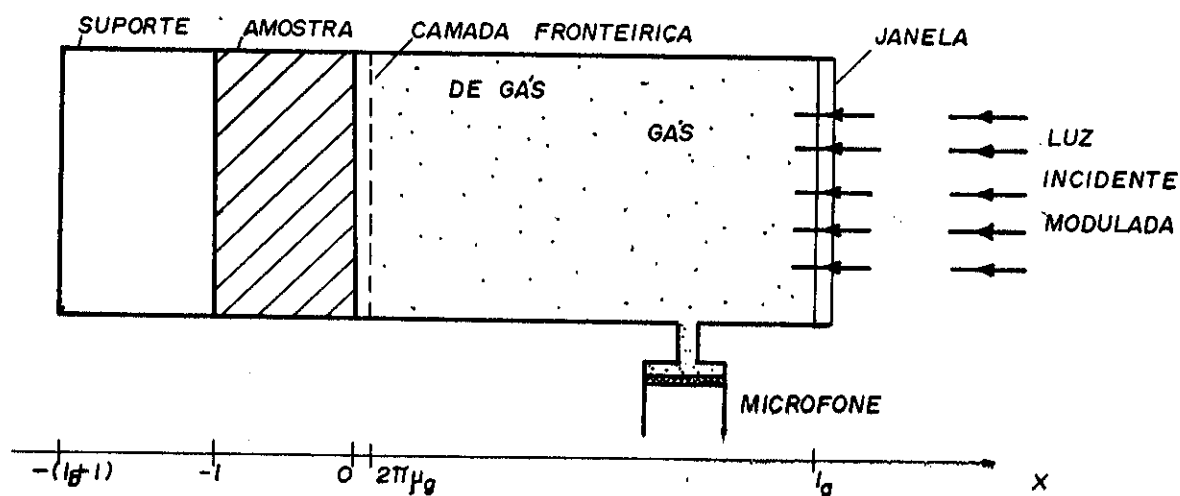


Fig. (1) - ESQUEMA DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA. Mostra-se as posições da amostra, do suporte e da coluna de gás.

I.2 - Teoria do Efeito Fotoacústico

I.2.1 - Conceitos Gerais

Um modelo unidimensional (modelo RG) que tem explicado a maioria dos resultados experimentais em fotoacústica, para amostras sólidas, foi desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (ref. 2).

Na amostra, ocorre a absorção da radiação incidente

que é especificada pelo coeficiente de absorção óptica β . Classifica-se as amostras comparando a espessura l da amostra com o comprimento de absorção óptica l_β , que é a distância percorrida pela radiação até atingir $\frac{1}{e}$ da intensidade incidente:

- se $l_\beta \ll l \rightarrow$ amostra opticamente opaca,
- se $l_\beta \sim l \rightarrow$ amostra absorvedora, e
- se $l_\beta > l \rightarrow$ amostra opticamente transparente.

Depois da absorção, ocorre a conversão de parte dessa energia em calor, que se propaga na amostra sendo especificado pela difusividade térmica da amostra, α_s . O calor gerado na amostra a uma distância maior do que $2\pi \mu_s$ da superfície, não contribui para o sinal acústico (ref. 4), onde μ_s é o comprimento de difusão térmica dada por:

$$\mu_s = \left(\frac{2\alpha_s}{\omega} \right)^{1/2},$$

com $\omega = 2\pi f$ que é a frequência angular da modulação.

Classifica-se também as amostras comparando μ_s com l :

- se $\mu_s > l \rightarrow$ amostra termicamente fina, e
- se $\mu_s < l \rightarrow$ amostra termicamente grossa

A dependência de μ_s com f possibilita a variação de μ_s variando-se f e, portanto, podendo uma amostra passar de termicamente fina para termicamente grossa mudando a frequência de modulação f . Denomina-se de frequência de corte

f_c (ou frequência característica) a frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a termicamente grossa, e é dada por:

$$\mu_s = \ell \rightarrow f_c = \frac{\alpha_s}{\pi \ell^2}$$

Define-se, usando os símbolos no modelo RG(ref.2) , para o material "i" ("g" - gás; "s" - amostra, "b" suporte):

K_i → condutividade térmica (cal/cm.s. °C)

ρ_i → densidade (g/cm³)

C_i → calor específico a pressão constante (cal/g.°C)

$\alpha_i = K_i / (\rho_i C_i)$ difusividade térmica (cm²/s)

$a_i = [\omega / (2\alpha_i)]^{1/2}$ coeficiente de difusão térmica (cm⁻¹)

$\sigma_i = (1 + j)a_i$ coeficiente complexo de difusão térmica (cm⁻¹)

$\mu_i = 1/a_i$ comprimento de difusão térmica (cm)

β_i → coeficiente de absorção óptica (cm⁻¹)

$\ell_{\beta_i} = 1/\beta_i$ comprimento de absorção óptica (cm)

I.2.2 - Equação Geral

Usando o esquema de uma célula fotoacústica mostrada na figura (1) e partindo das equações de difusão térmica, unidimensionais, na amostra, no gás e no suporte (ref.2), podemos chegar na equação geral para a temperatura na interface amostra-gás.

As equações de difusão são dadas por:

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

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad -(\ell_b + l) \leq x \leq -l \quad (3)$$

Nas equações acima, $T(x,t)$ é a temperatura e $f(x,t)$ representa as fontes de calor geradas na amostra.

Assume-se que a intensidade de radiação incidente na amostra com comprimento de onda λ é dada por

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad , \text{ onde } I_0 \text{ é o fluxo de luz monocromática incidente.}$$

A densidade de calor produzida em algum ponto x da amostra, devido a luz absorvida nesse ponto, é dada por:

$$f(x,t) = \frac{\beta I_0 \eta e^{\beta x}}{2K_s} \cdot [1 + e^{i\omega t}] \quad (4)$$

onde η é a eficiência na qual a luz absorvida no comprimento de onda λ , é convertida em calor por processo de decaimento não radioativo (no modelo RG é assumido $\eta = 1$).

Nas equações (2) e (3) não se tem o termo devido a fontes de calor, pois considera-se que não há absorção por parte do gás e do suporte.

Resolvendo-se as equações (1), (2) e (3) e aplicando as condições de contorno de Rosencwaig-Gersho, isto é, a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces

$$T_i = T_j$$

(5)

$$K_i \frac{dT_i}{dx} = K_j \frac{dT_j}{dx}$$

onde i e j são meios adjacentes,

pode-se obter a equação geral da temperatura na interface amostra-gás ($x=0$)

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{2K_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell} + 2(b-r)e^{-\beta \ell}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}} \right]$$

onde

(6)

$$b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}, \quad g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s} \quad e \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}$$

Pode-se, então, estimar o deslocamento da camada fronteira de gás (considerando que apenas a coluna de gás com $2\pi\mu_g$ de espessura, vai responder termicamente a variação periódica da temperatura na superfície da amostra), devido ao fluxo periódico de calor, considerando o gás ideal. Daí, assumindo que o resto do gás responde adiabaticamente a esse pistão, chega-se a variação de pressão dentro da célula:

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)}, \quad \text{onde}$$

(7)

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{\sqrt{2} \ell_g a_g T_0}, \quad \text{com}$$

$\gamma = C_p/C_v$ razão entre os calores específicos

T_0 → é a temperatura média na superfície da amostra

P_0 → é a pressão ambiente

I.2.3 - Casos Limites

A equação (7) fornece a expressão genérica para a variação de pressão. Mas, pode-se simplificar esta expressão para os casos especiais definidos por RG (ver tabela(1)).

I.3 - Difusividade Térmica

I.3.1 - Introdução Histórica

Os métodos experimentais para medir propriedades térmicas de transporte são divididos em três amplas categorias : métodos de temperatura no estado estacionário, métodos de temperatura transitória e métodos de temperatura periódica. A característica mais distinta nessas duas últimas categorias, de métodos de estado não estacionários de temperatura, é a distribuição de temperatura que varia com o tempo. Particularmente, para a determinação experimental da difusividade térmica, α , são comumente usados os métodos de fluxo de calor transitório e os métodos de fluxo de calor periódico. O primeiro tipo foi introduzido pelo método de Forbes (ref.5), onde uma amostra, na forma de uma barra, era aquecida em uma de suas extremidades por uma fonte de temperatura constante, e com as informações sobre o gradiente de temperatura produzida na barra, tanto pelo aquecimento quanto pelo resfriamento na temperatura ambiente, obtinha-se α . O segundo tipo foi introduzido por Angström (ref.6), que consiste basicamente em uma barra aquecida senoidalmente em uma das suas extremidades e medidas da temperatura em dois pontos quaisquer da barra fornece

Tab. (1) - CASOS ESPECIAIS DO EFEITO FOTOACÚSTICO.

PROPRIEDADES TÉRMICAS	TERMICAMENTE GROSSO $l \gg \mu_s$			TERMICAMENTE FINO $l \ll \mu_s$		
PROPRIEDADES ÓPTICAS	TRANSPARENTE	OPACO		TRANSPARENTE	OPACO	
	$l/\beta \gg l \gg \mu_s$	$l \gg l/\beta \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l/\beta$	$l \ll l/\beta \ll \mu_s$	$l \ll \mu_s \ll l/\beta$	$l/\beta \ll l \ll \mu_s$
REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA						
SINAL FOTOACÚSTICO	$S_F = \frac{-Y I_0 \beta \mu_s^2}{4 \sqrt{2} K_s W^{1/2}} (1+i)$		$S_F = \frac{-Y I_0 \mu_s \nu^2}{4 K_s W^{1/2}} i$	$S_F = \frac{-Y I_0 \beta l \mu_b \nu^2}{4 K_b W^{1/2}} i$		$S_F = \frac{-Y I_0 \mu_b \nu^2}{4 K_b W^{1/2}} i$
DEPENDÊNCIA COM W	$S_F \propto W^{-3/2}$		$S_F \propto W^{-1}$	$S_F \propto W^{-1}$		$S_F \propto W^{-1}$
FASE DO SINAL	$\phi = 45^\circ$		$\phi = 90^\circ$	$\phi = 90^\circ$		$\phi = 90^\circ$
DEFINIÇÃO DO ESPECTRO	RESOLVIDO		SATURADO	RESOLVIDO		SATURADO
SINAL PARA ABSORÇÃO ARBITRÁRIA	$S_F = \frac{Y \cdot e^{-i\pi/4}}{\sigma_s (\alpha + 1) W^{1/2}} \int_0^l \sigma_s^x f(x) \cdot dx$			$S_F = \frac{Y \cdot e^{-i\pi/4}}{\sigma_s (\alpha + b) W^{1/2}} \int_0^l f(x) \cdot dx$		
FASE	$\phi = \arctg(1 + \beta/\alpha_s)$			$\phi = 90^\circ$		

onde o sinal fotoacústico foi expresso como $S_F = (Y e^{-i\pi/4} \omega^{-1/2}) \theta(0)$

sendo

$$Y = \frac{\gamma P_0 (\alpha_g)^{1/2}}{T_0 l_g}$$

$$\delta P(t) = S_F e^{i\omega t} \quad \text{com} \quad S_F = S'_F e^{i\phi_F}$$

α , conhecendo-se a distância entre os dois pontos.

O método de Angström foi modificado por King(ref.7) que, para obter α , mediu a velocidade das oscilações de temperatura entre dois pontos da barra para dois diferentes períodos do aquecedor senoidal. Outra modificação foi feita por Starr (ref.8) que, também para dois diferentes períodos do aquecedor senoidal, mediu o decaimento das amplitudes correspondentes entre dois pontos e assim obteve-se α . Já Sidles e Danielson (ref.9), para evitar os erros e as dificuldades que se tinha na mudança do período do aquecedor senoidal, mediram num mesmo período, o decaimento da amplitude e a velocidade entre dois pontos da barra para obter α . A figura (2) mostra o esquema do método. Ainda, mais uma modificação no método foi feita por Abeles et al.(ref.10), diferindo do método de Sidles e Danielson por usarem frequências mais altas para o aquecedor senoidal (0,02 a 0,5 Hz) e por medirem com mais precisão a fase entre os dois sinais, sendo essa relacionada com a velocidade de oscilação da temperatura entre os dois pontos.

Dos métodos de fluxo de calor transiente o que mais se destaca é o método de flash, que foi introduzido por Parker et al.(ref.11) onde um pulso de alta intensidade e de pequena duração é absorvido pela superfície de uma amostra, de alguns milímetros de espessura, termicamente isolada. Com a ajuda de um termopar colocado na superfície traseira da amostra e mais um osciloscópio e uma câmara fotográfica pode-se registrar a variação de temperatura na amostra e daí obter α .

Touloukian et al. (ref.12) apresentam uma revisão dos métodos de medidas da difusividade térmica.

A medida da difusividade térmica, muitas vezes tem

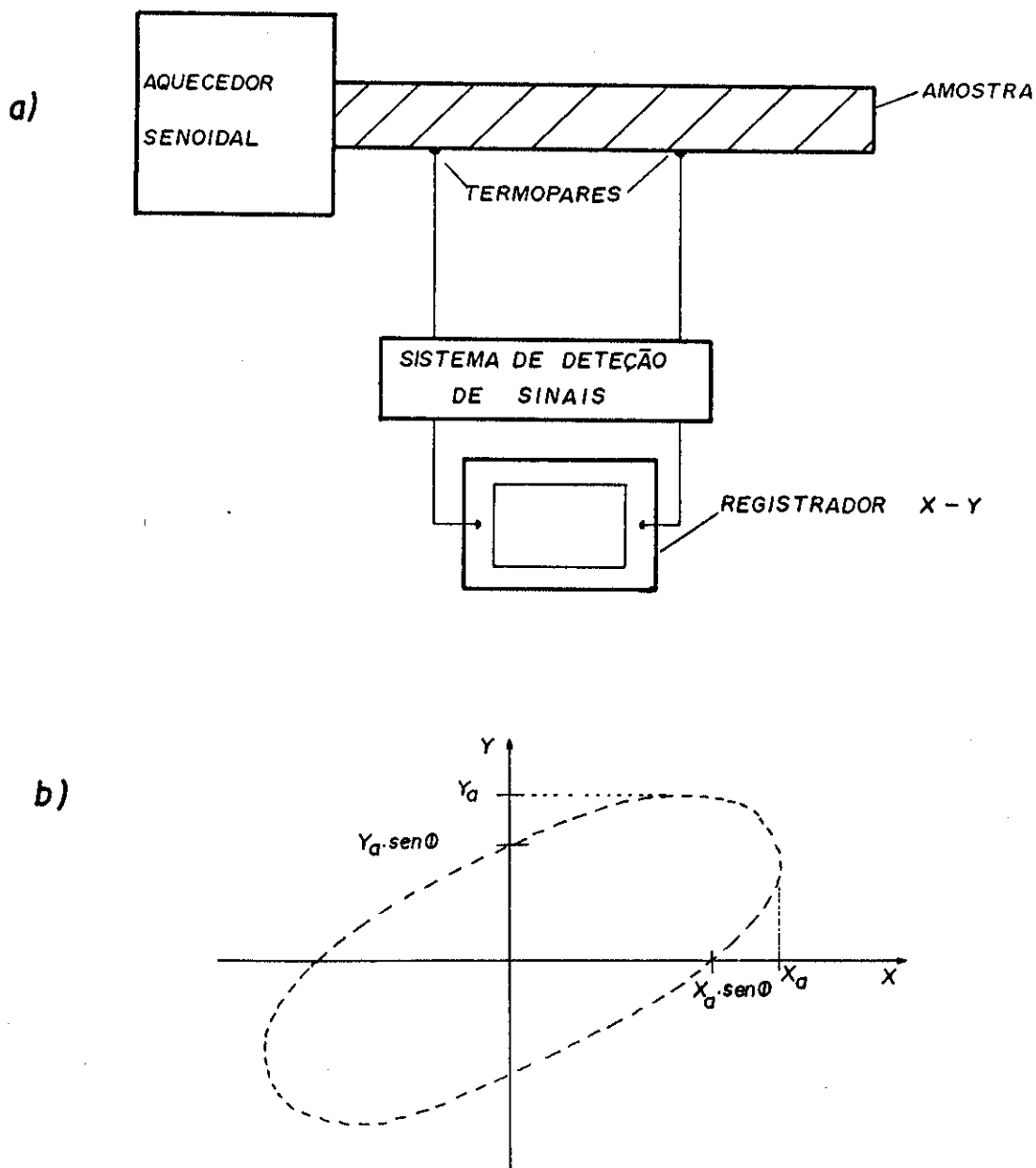


Fig. (2) - MÉTODO DE SIDLES E DANIELSON

a) Esquema do método usado por Sidles e Danielson , que é uma modificação do método usado por Angström, para medir a difusividade térmica.

b) Representação do registrador X-Y

$\alpha = \frac{\pi \ell^2}{T \phi \ln(X_a/Y_a)}$, onde ℓ é a distância entre os termopares; T é o período da fonte aquecedora.

sido usada para se obter a condutividade térmica, K , pois para se medir K , precisa-se de um fluxo térmico de estado estacionário e um gradiente de temperatura, que em princípio é mais difícil e mais impreciso medir do que intervalos de tempo e distâncias para o caso de uma medida de α . A dificuldade de se medir K aumenta quando cresce a temperatura.

A condutividade, K , e a difusividade, α , estão relacionadas por

$$\alpha = \frac{K}{\rho C}, \text{ onde } \rho \text{ é a densidade e } C \text{ é o calor específico a pressão constante.}$$

I.3.2 - Alguns Métodos Fotoacústicos de Medida

Os métodos fotoacústicos, para medir a difusividade térmica de materiais sólidos, são recentes em relação a outros métodos. Eles pertencem a categoria dos métodos de fluxo de calor periódico.

Adams e Kirkbright (ref.13) usaram o ângulo de fase, ϕ , do sinal fotoacústico traseiro para obter a difusividade térmica. Sendo A_1 a componente em quadratura da amplitude do sinal e A_2 a componente em fase, a fase ϕ do sinal resultante relativo ao sinal de referência é dado por:

$$\text{arctg } \phi = \frac{A_1}{A_2},$$

e a fase está relacionada com a frequência de modulação por:

$$\phi = d \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2}, \text{ onde } d \text{ é a espessura da amostra.}$$

Assim, para várias medidas de ϕ a diferentes frequências ω pode-se através da inclinação da reta, no gráfico de ϕ versus $\omega^{1/2}$, obter α .

Yun e Seo (ref.14) mediram a difusividade térmica para um sólido de várias camadas, onde a primeira camada é opaca, ver figura (3). Como o comprimento de difusão térmica está relacionado com a frequência de modulação, f , e com a difusividade térmica pela relação

$$\mu_j = (\alpha_j / \pi f)^{1/2}, \text{ onde } j \text{ indica a camada em estudo, pode-se, variando } f, \text{ obter } \alpha \text{ da camada } j. \text{ Cada camada contribui diferentemente para o sinal fotoacústico, então quando se varia a frequência é esperado que uma mudança abrupta ocorra na intensidade do sinal, e com a frequência onde essa mudança ocorre, conhecendo-se a espessura } l_j, \text{ obtém-se } \alpha_j.$$

Cada camada contribui diferentemente para o sinal fotoacústico, então quando se varia a frequência é esperado que uma mudança abrupta ocorra na intensidade do sinal, e com a frequência onde essa mudança ocorre, conhecendo-se a espessura l_j , obtém-se α_j .

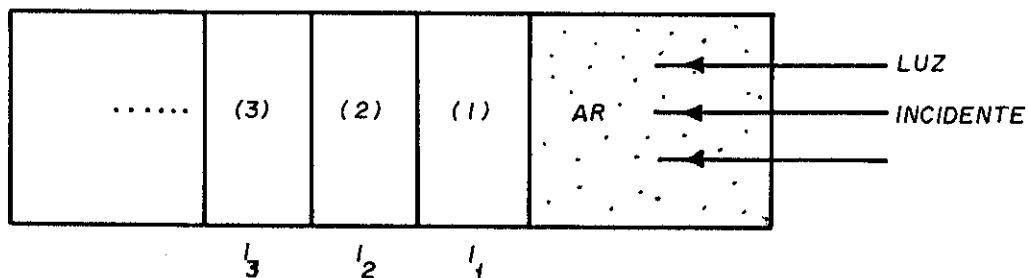


Fig.(3) - MÉTODO DE YUN E SEO.

Célula fotoacústica com uma amostra sólida de várias camadas.

Cesar et al. (ref.15) propuseram um método onde se incide um feixe de laser lateralmente na amostra, transparente e termicamente grossa, a uma distância x_0 da interface amostra-gás, figura (4). Mede-se a intensidade e a fase do sinal fotoacústico variando-se x_0 . A intensidade e a fase do sinal são dadas por:

$$|S| = S_0 e^{-x_0/\mu_s}$$

$$\phi = \phi_0 - x_0/\mu_s$$

Através do gráfico tanto de $|S|$ quanto de ϕ em função de x_0 , pode-se ajustar o dados experimentais e obter μ_s , e consequentemente α_s .

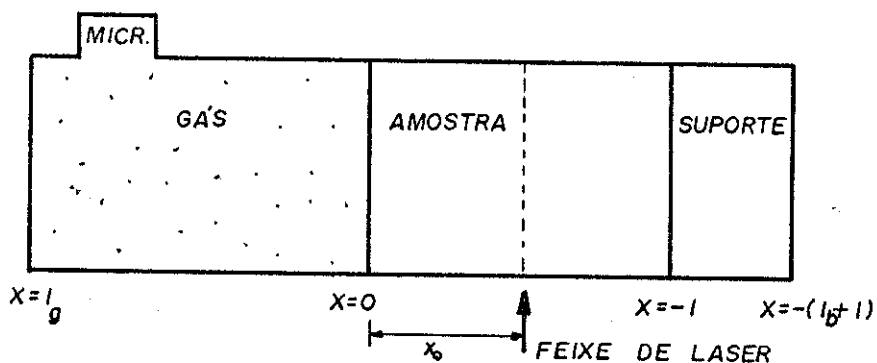


Fig. (4) - MÉTODO DE CÉSAR ET AL..

Geometria do método proposto por Cesar et al. para a medição da difusividade térmica.

Existem outros métodos fotoacústicos para medir a difusividade térmica (refs. 16-18) que se baseiam na medição da intensidade e ou fase do sinal fotoacústico em função da fre

quência de modulação. O que os diferenciam é a geometria usada. Os métodos fotoacústicos apresentam algumas vantagens em relação aos convencionais apresentados na seção anterior:

- A frequência de modulação usada é muito mais alta, diminuindo-se, assim, o tempo de medida e influências de variações externas.

- A detecção de temperatura é feita de maneira indireta, isto é, sem contato com a amostra, dispensando qualquer meio de prender detetores na amostra.

- As amostras podem ser de pequenas dimensões, pois os comprimentos envolvidos são da ordem de milímetros.

C A P Í T U L O II

TÉCNICA DA FASE DOS DOIS FEIXES (T2F)

II.1 - Teoria da T2F

Voltando ao modelo RG, discutido na seção I.2, e as sumindo que a temperatura possa ser escrita como;

$$T_s(x,t) = \theta_s(x) e^{i\omega t} \quad \text{e também as fontes de calor como}$$

$$f(x,t) = f(x) e^{i\omega t}, \quad \text{a equação (1) se reduz a:}$$

$$\frac{d^2 \theta_s(x)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta_s(x) + f(x) = 0 \quad (8)$$

A resolução pode ser feita aplicando-se o método das funções de Green (ref.19), sem especificar a natureza da ab sorção óptica contida em $f(x)$, e é apresentada por César (ref. 20).

A temperatura na interface amostra-gás, usando as condições de contorno de Rosencwaig-Gersho (equação 5), é por tanto dada na forma integral:

$$\theta_s(0) = -\frac{\sigma_s}{\Delta} \int_{-\ell}^0 [(b+1)e^{\sigma_s(\ell+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(\ell+x)}] f(x) dx \quad (9)$$

onde

$$\Delta = \sigma_s^2 [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell}]$$

com

$$g = \frac{K_g \sigma_g}{K_s \sigma_s} \quad \text{e} \quad b = \frac{K_b \sigma_b}{K_s \sigma_s}$$

Se a absorção for do tipo proposta por RG, então da equação (9) chega-se à equação geral de RG (equação (6)).

No caso de uma amostra ter uma absorção superficial da radiação incidente, isto é, se $\beta \gg a_s$ e $\beta l \gg 1$, pode-se representar essa absorção à uma profundidade x_0 por uma função delta " δ " tal que

$$f(x_0) = \frac{I_0 \beta_s}{K_s} \delta(x_0) \quad , \text{onde } \beta_s \text{ é um coeficiente adimensional de absorção superficial}$$

então substituindo em (9) temos:

$$\theta(o) = \frac{I_0 \beta_s}{K_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1)e^{\sigma_s(l+x_0)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+x_0)}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (10)$$

O. Pessoa et al. (ref.21) propuseram um método simples, a técnica da fase dos dois feixes (T2F), para a medida da difusividade térmica de amostras sólidas. Foi com esse método que começamos nossas medidas em polímeros. Os detalhes do arranjo experimental, bem como da célula fotoacústica usada, serão descritos no próximo capítulo.

Usando-se a configuração da célula fotoacústica mostrada na figura (1), e considerando o ar como suporte, ou seja, a amostra fecha a célula como se fosse uma janela, então pode-se ter incidência dianteira e traseira, da radiação eletromagnética modulada, onde se denomina dianteira a incidência pela qual a radiação atravessa a coluna de gás e depois é absorvida pela amostra(ref.22), ver figura (5).

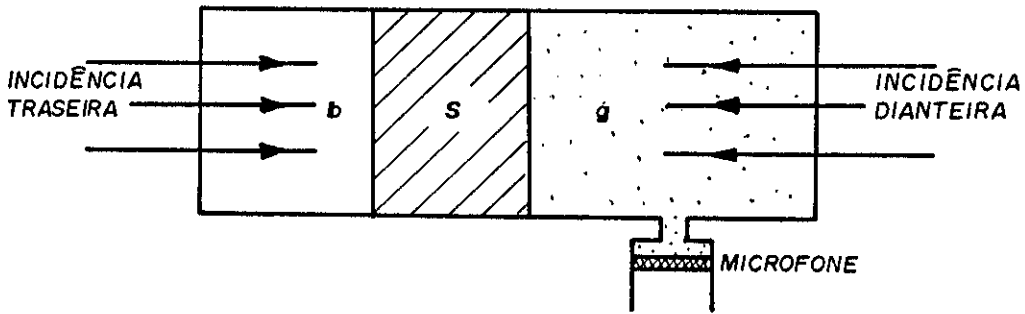


Fig. (5) - PRINCÍPIO DE DUAS EXCITAÇÕES.

b: suporte (ar); s: amostra; g: gás (ar).

Nesse método, a difusividade térmica é obtida pela medida da diferença de fase dos sinais fotoacústicos entre a iluminação dianteira e traseira, com uma única frequência de modulação. Como o suporte é o ar então tanto b quanto g são desprezíveis, pois $K_g \sigma_g \ll K_s \sigma_s$ (ref.22). Logo, para amostras com absorção superficial, da equação (10) temos:

para incidência dianteira

$$(x_0 = 0) \quad \theta(o) = \frac{I_D \beta_D}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s \ell)}{\sinh(\sigma_s \ell)} \quad (11)$$

para incidência traseira

$$(x_0 = -\ell) \quad \theta(o) = \frac{I_T \beta_T}{K_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s \ell)} \quad (12)$$

Portanto das equações (11) e (12), a razão entre as intensidades dos sinais dianteiro e traseiro e a diferença entre suas fases são dadas por:

$$\frac{S_D}{S_T} = \frac{I_D \beta_D}{I_T \beta_T} [\cosh^2(a_s \ell) - \text{sen}^2(a_s \ell)]^{1/2} \quad (13)$$

$$\text{tg}(\phi_D - \phi_T) = \text{tgh}(a_s \ell) \text{tg}(a_s \ell) \quad (14)$$

onde $I_D \beta_D$ ($I_T \beta_T$) é a intensidade de luz absorvida da iluminação dianteira (traseira).

Esse método foi baseado num trabalho feito por Yasa e Amer (ref.23) no qual foi medida a atenuação do sinal da iluminação traseira (S_T) em relação ao sinal da iluminação dianteira (S_D) para calcular a difusividade térmica. Mas vê-se que a equação (13) depende explicitamente da razão entre as intensidades de luz absorvida, sendo necessária as mesmas condições para as duas superfícies da amostra e mesma intensidade de luz incidente nas superfícies. Por outro lado, a equação (14) independe dessas condições, fazendo com que o método da diferença de fase seja mais preciso do que o da razão de intensidades, para a medida da difusividade térmica. Na verdade, o uso de medida de fase para medir a difusividade térmica já tem sido feito por vários autores (refs.24,25), só que de uma forma mais complicada. Portanto, para uma amostra, não necessariamente termicamente grossa, com absorção superficial pode-se com uma única frequência de modulação, obter o valor do coeficiente de difusão térmica a_s , (equação (14)) medindo-se a fase dos sinais e conhecendo a espessura da amostra. Obtêm-se, então o valor da difusividade térmica $\alpha_s = \frac{\omega}{2a_s^2}$. A técnica da fase dos dois feixes é apresentada por O. Pessoa (ref.26).

II.2 - Uso da T2F em Materiais Transparentes

Quando aplicamos a T2F para medir a difusividade térmica de materiais transparentes não atingimos esse objetivo, pois a condição de absorção superficial que está implícita na equação (14) não foi satisfeita. Para medir esses materiais é preciso, de alguma forma, satisfazer a condição acima.

O. Pessoa et al. (ref.21) utilizaram duas maneiras para medir a amostra de vidro BK-7. A primeira delas foi usar a deposição de uma fina camada de cobre ($\sim 3.800 \text{ \AA}$ de espessura), em ambas as faces. A segunda foi utilizar uma lâmina de alumínio ($\sim 20 \mu\text{m}$ de espessura) na forma de um disco de 3 mm de diâmetro aderida em ambas as faces do vidro, com uma fina camada de pasta térmica. Antes de terem sucesso com as mesmas, eles tentaram usar uma tinta "spray" comercial, esmalte preto fosco, mas não funcionou, pois a baixa condutividade térmica da tinta mascarava a diferença de fase do sinal fotoacústico e, assim, media-se um falso valor para a difusividade térmica do BK-7. Para materiais biológicos as duas maneiras acima foram aplicadas, sendo que a primeira delas é inviável, pois no processo de deposição pode ocorrer mudanças nas propriedades da amostra.

Como nossas amostras são polímeros transparentes, temos também que satisfazer a condição de absorção superficial da luz pela amostra. Assim como descrito acima, testamos várias maneiras possíveis de se conseguir um bom absorvedor para satisfazer essa condição de contorno. Iniciamos com a deposição de um filme fino de cobre, mas percebemos que a aderência era ruim e no manuseio da amostra o contato do filme com a amostra se rompia. Testamos com o esmalte preto fosco, mas

tivemos problemas com a diferença de fase como mencionado acima. Depois testamos vários metais fixados com pasta térmica. Nunca obtivemos um bom contato térmico. Só quando testamos uma folha de alumínio, com aproximadamente 20 μm de espessura, fixada com uma quantidade muito pequena de óleo, é que conseguimos um bom contato térmico. Neste caso não tivemos problemas com a diferença de fase, pois como o alumínio é um bom condutor térmico e a camada de óleo é muito fina, tanto o alumínio quanto o óleo serão termicamente finos, no intervalo de frequência utilizada. Isto faz com que o calor absorvido pelo alumínio seja imediatamente transmitido para o polímero, sendo desprezíveis suas contribuições tanto para a intensidade quanto para a fase do sinal fotoacústico.

Em Bento, A.C. (ref.27) pode-se ver a aplicação da T2F em vidros, quartzos naturais e sintéticos e vidros dopados com CoO , que são materiais transparentes.

CAPÍTULO III

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Arranjo Experimental

O arranjo experimental que nós utilizamos para medir a difusividade térmica dos polímeros é mostrado na figura (6).

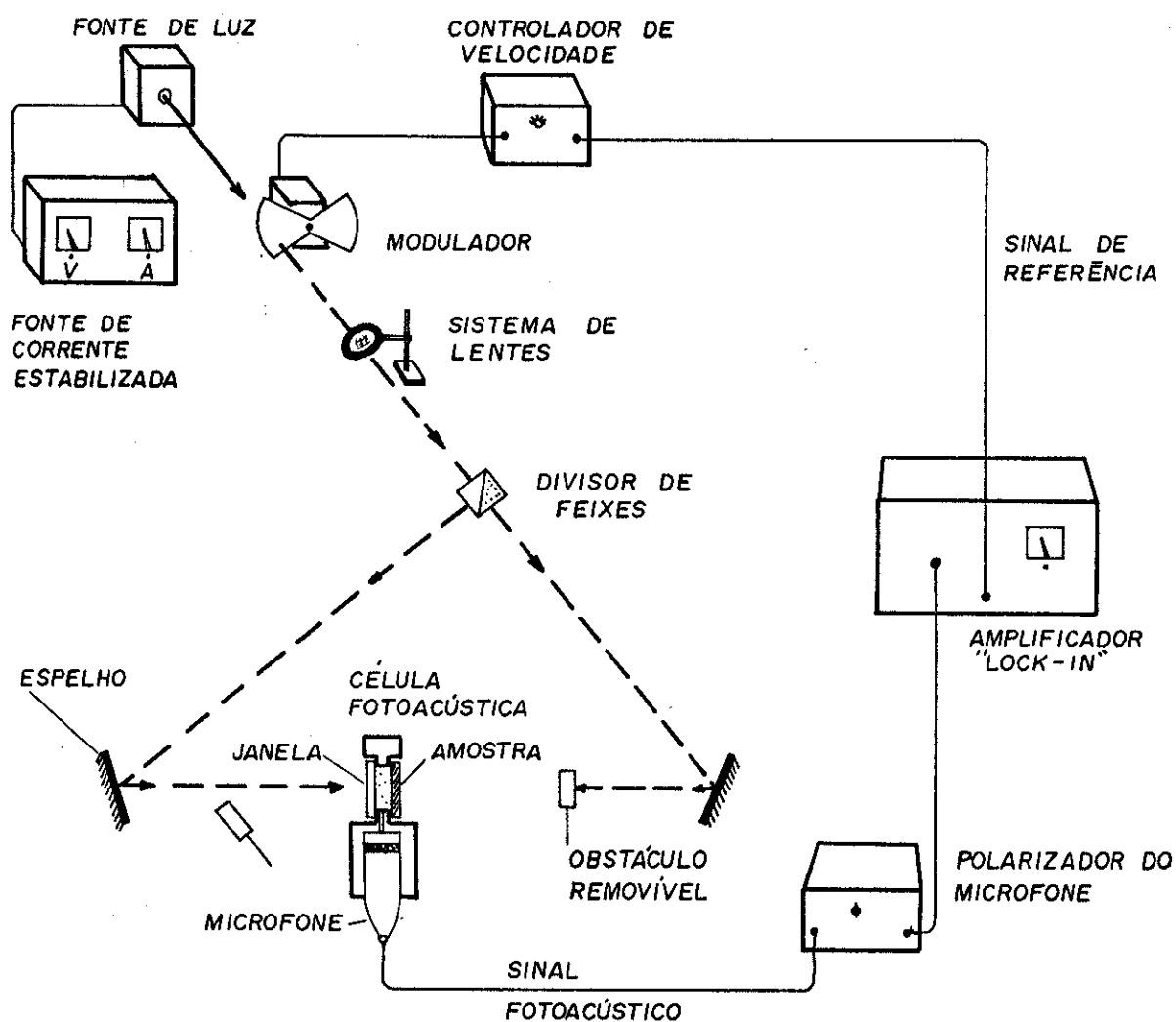


Fig. (6) - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A TÉCNICA DA FASE DOS DOIS FEIXES (T2F).

Temos uma fonte de luz da qual sai um feixe luminoso, que é interrompido por um modulador ("chopper") depois este é colimado por um sistema de lentes, e passando por um divisor de feixes, irá incidir na superfície dianteira e traseira da amostra que está na célula fotoacústica. A incidência se dá alternadamente usando-se os obstáculos removíveis. O sinal fotoacústico gerado é captado pelo microfone acoplado à célula e é levado ao amplificador "lock-in", onde será feita a leitura da intensidade e fase do mesmo. Então, com a diferença de fase entre o sinal dianteiro e traseiro pode-se obter a difusividade térmica da amostra analisada, como vimos no capítulo anterior.

III.2 - Material Utilizado no Experimento

A fonte de luz consiste numa lâmpada de filamento de tungstênio, da Flecta Halogen 24v/150w, colocada dentro de uma caixa metálica que possui um orifício para a saída do feixe luminoso.

O modulador possui uma pá giratória cuja velocidade é selecionada pelo controlador de velocidade, que varia de 2,5 a 100 rps de maneira estável, e a frequência de modulação é dada pela multiplicação da velocidade pelo número de pás. Este possui também uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador o sinal de referência da modulação, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico. Esse conjunto é fabricado pela Princeton Appl. Res., modelo 191.

A fonte de corrente estabilizada com potência máxima de 2.000 W (40V, 50A) é da TECTROL, modelo TCA 40-50A.

Os espelhos, as lentes e o divisor de feixes são fa

bricados pela FUNBEC.

A célula fotoacústica usada para as medidas é mostrada na figura (7). A coluna de gás tem a forma cilíndrica, com 8 mm de diâmetro e 2 mm de altura. Esta coluna de gás é fechada de um lado por uma janela de quartzo, que é transparente inclusive no ultravioleta, e do outro lado pela própria amostra. Desta câmara fechada saem dois dutos, um que leva o som até o microfone e outro que liga a um parafuso removível, a fim de evitar uma sobrepressão no condensador do microfone, quando se coloca a amostra na célula. Esta célula foi fabricada na UNICAMP.

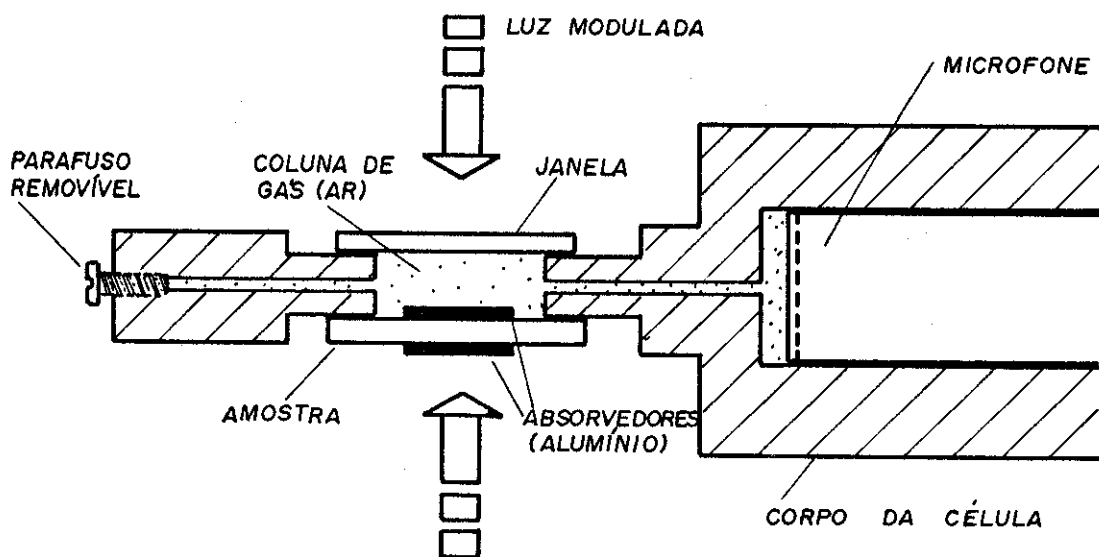


Fig. (7) - CÉLULA FOTOACÚSTICA USADA PARA AS MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA. Vemos um corte lateral da célula.

O microfone, acoplado à célula, é da Brüel & Kjaer, modelo 4166, de alta sensibilidade (50mV/Pa), cuja resposta

em frequência é dada na figura (8). Ele possui um polarizador que o alimenta com 200 volts.

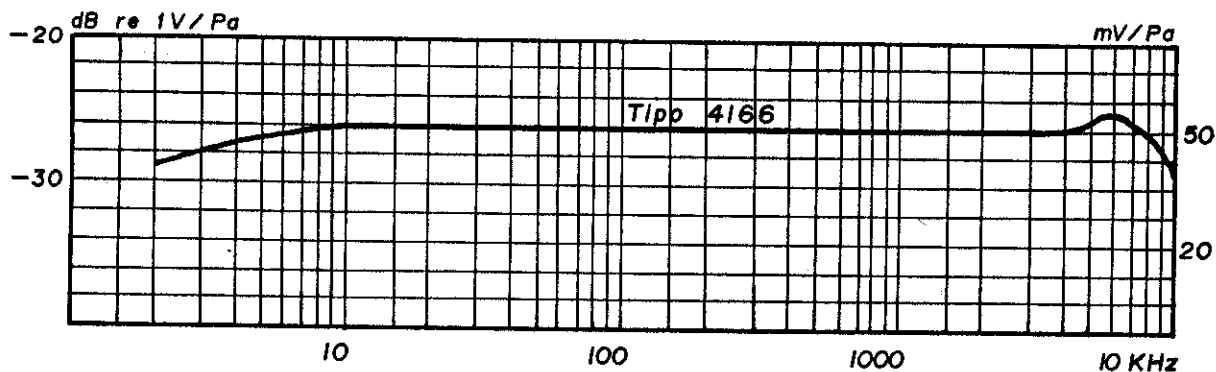


Fig. (8) - RESPOSTA DO MICROFONE USADO NAS MEDIDAS. Retirado do catálogo da Brüel & Kjaer.

O amplificador, da Princeton Appl. Res., modelo 124A, tem uma sensibilidade para medir sinais desde alguns nanovolts até 500 mV. Ele mede a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que vem do microfone.

III.3 - Preparação das Amostras

Como comentado, na técnica fotoacústica não se exige nenhum preparo especial da amostra. Aqui estamos nos referindo àquela condição de contorno que tivemos que satisfazer porque nossas amostras não possuem absorção superficial.

As amostras (polímero) foram cortadas na forma de um disco de 12 mm de diâmetro. A folha de alumínio também foi cortada na forma de um disco com 5 mm de diâmetro e 20 μ m de

espessura. Com a ajuda de uma camada fina de óleo (usado em microscópio fabricado pela E Merck Ag. Darmstadt) fixamos es se absorvedor em ambas as faces da amostra. Para se conseguir essa camada fina de óleo e garantir que ela seria homogênea, colocamos a amostra, já com os alumínios, entre duas lâminas de vidro, e entre cada lâmina e a amostra um pedaço de papel liso, para que quando comprimíssemos o conjunto, o excesso de óleo fosse absorvido pelo papel. Com esse procedimento conse guimos ter uma fina e homogênea camada de óleo e um melhor con tato térmico entre o alumínio e a amostra. A fixação da amos tra na célula foi feita através de uma graça de silicone para alto vácuo da Dow Corning (EEUU).

A figura (9) mostra esse procedimento.

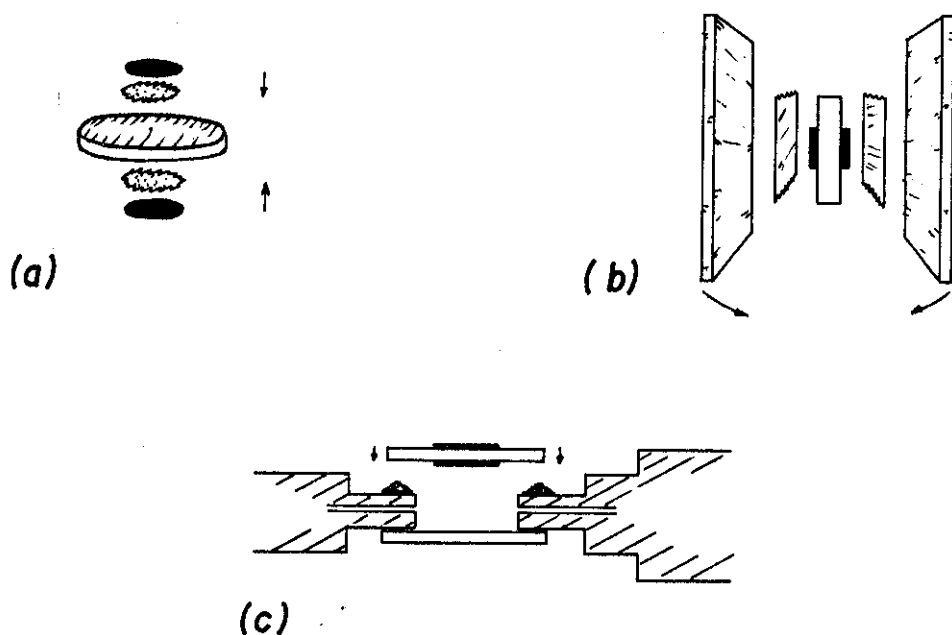


Fig. (9) - PREPARO DA AMOSTRA

(a) fixação do alumínio na amostra.

(b) compressão da amostra para retirar excesso de óleo.

(c) fixação da amostra na célula.

As amostras estudadas foram os polímeros, conseguidos junto ao Instituto de Química da Unicamp:

<u>Amostras</u>	<u>Espessura (μm)</u>
Teflon	180
PVC	180
Acetato de celulose	170
Polipropileno	200
Poliétileno de baixa densidade	190

C A P Í T U L O I V

MODELO TEÓRICO USADO

IV. 1 - Limitação da (T2F)

Começamos o estudo da difusividade térmica dos polímeros, usando a (T2F) descrita no capítulo II e com os aspectos experimentais descritos no capítulo III.

Nas primeiras medidas, percebemos que a difusividade térmica obtida dependia da frequência de modulação, ou seja, quando aumentávamos a frequência de modulação, o valor medido para a difusividade térmica também aumentava. Apenas para baixas frequências de modulação, o método era satisfatório. Pode-se perceber isso, observando uma medida feita para o acetato de celulose dada na tabela(2).

A princípio, pela equação (14), a difusividade térmica teria que ser a mesma, independente da frequência de modulação escolhida para a medida.

Na figura (10) é mostrado o gráfico mono-log da amplitude do sinal traseiro em função da raiz da frequência de modulação para as amostras: polietileno de baixa densidade (LDPE) e teflon (PTFE).

Nota-se que no intervalo de 6 a 12 Hz, o comportamento da intensidade do sinal traseiro é dominado por uma exponencial [$\sim \exp(-a\sqrt{f})$], como previsto pelo modelo de difusão térmica para uma amostra termicamente grossa. Entretanto, para frequência maiores que 15 Hz a intensidade do sinal traseiro comporta-se aproximadamente com $1/f$, como mostrado na figura (11). Esta dependência de $1/f$ para a intensidade do

sinal traseiro de uma amostra termicamente grossa (nossas amostras são todas termicamente grossas no intervalo de frequência usado) mostra que, nesse intervalo de frequência, o sinal observado certamente não é descrito pelo modelo de difusão térmica.

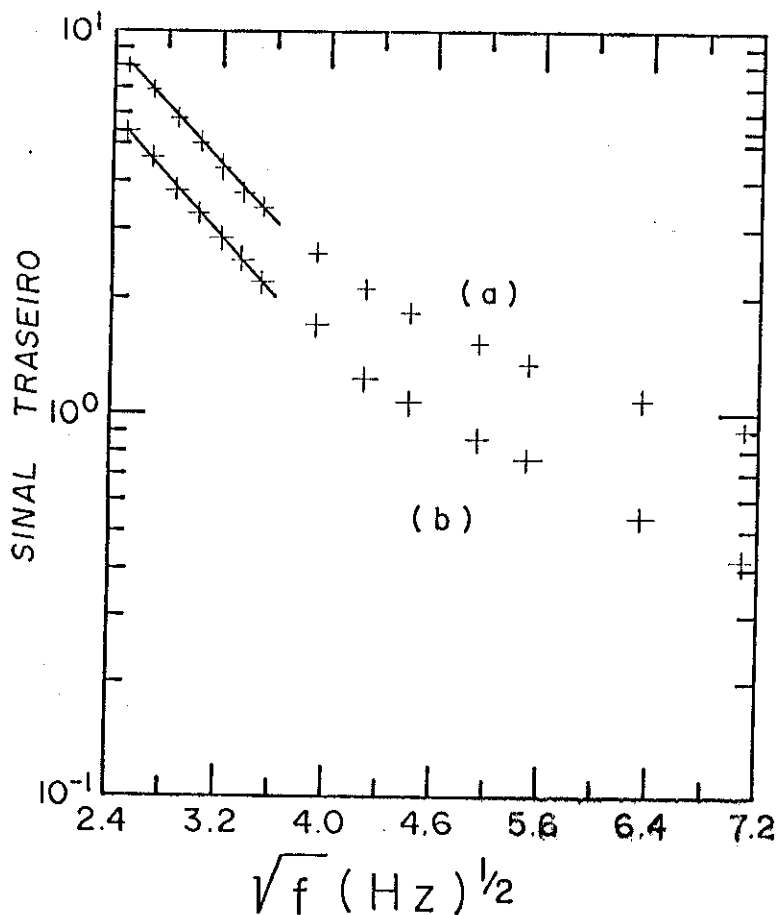


Fig. (10) - GRÁFICO MONO-LOG DO SINAL TRASEIRO VERSUS \sqrt{f} , para:
(a) LDPE e (b) PTFE.

A reta traçada mostra o intervalo de frequência onde o modelo de difusão é aplicável.

Embora a (T2F) seja aplicável para frequência de 6 a

12 Hz (onde os valores, mesmo que variando um pouco, estão próximos do valor da literatura), ele já não é aplicável para as frequências acima desse intervalo, então tivemos que procurar um outro modelo para explicar esse comportamento para o sinal e depois tentar obter a difusividade térmica.

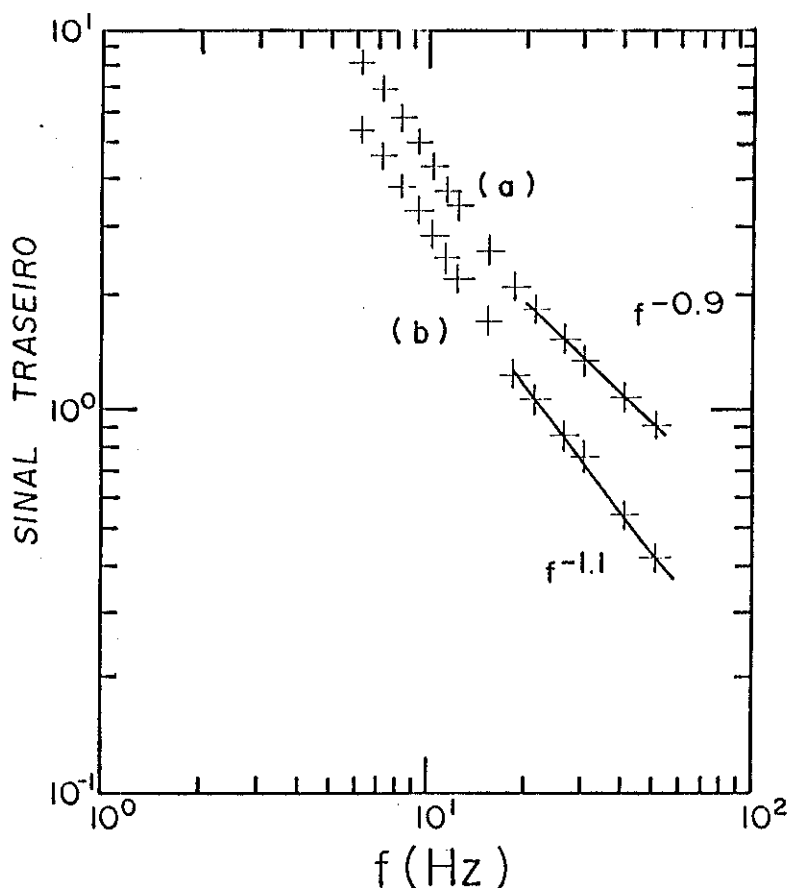


Fig. (11) - GRÁFICO LOG-LOG DO SINAL TRASEIRO VERSUS A FREQUÊN
CIA f , para: (a) LDPE e (b) PTFE.

A reta traçada mostra o intervalo de frequência onde o sinal traseiro não é descrito pelo modelo de difusão térmica.

Tab. (2) - DADOS DA (T2F) PARA O ACETADO DE CELULOSE.

A tabela mostra os dados obtidos pelo método da (T2F) para o acetato de celULOSE.

f (Hz)	S_d (mV)	S_t (mV)	ϕ_d (rad)	ϕ_t (rad)	$\Delta\phi = \phi_d - \phi_t$	λa_s	α (cm ² /s)
6	14,0	5,7	5,55	3,12	2,43	2,43	0,0009
7	12,2	5,0	5,38	2,86	2,52	2,51	0,0010
8	11,0	4,5	5,24	2,65	2,59	2,59	0,0011
9	10,2	3,95	5,14	2,48	2,66	2,66	0,0011
10	9,0	3,4	5,06	2,35	2,71	2,70	0,0012
11	8,2	3,0	4,99	2,25	2,74	2,74	0,0013
12	7,5	2,65	4,94	2,16	2,78	2,77	0,0014
15	5,8	2,0	4,82	2,03			
18	4,9	1,55	4,78	1,97			
21	3,95	1,36	4,73	1,94	2,79	2,79	0,0024
26	3,1	1,1	4,70	1,91			
30	2,65	0,96	4,68	1,89			
40	1,93	0,78	4,66	1,87			
50	1,55	0,66	4,67	1,84	2,83	2,83	0,0057

onde: $S_d(t)$ - sinal dianteiro (traseiro)

$\phi_d(t)$ - fase dianteira (traseira)

α - difusividade térmica

Para calcular α usamos a equação (14):

$$\text{tg}(\Delta\phi) = \text{tgh}(\lambda a_s) \cdot \text{tg}(\lambda a_s)$$

com

$$\alpha = \pi f \frac{\lambda^2}{(\lambda a_s)^2}$$

IV.2 - Contribuição Termoelástica para o Efeito Fotoacústico

IV.2.1 - Introdução

Até agora, sempre nos referimos ao modelo de Rosencwaig-Gersho para explicar o efeito fotoacústico em amostras sólidas. Mas Parker (ref.28) também desenvolveu uma teoria para explicar esse fenômeno, quando percebeu que luz modulada incidente dentro de uma célula de alta pressão produzia som, mesmo quando o gás não absorvia o infravermelho e, então, sugeriu que isso era devido à interação da luz com a janela da célula. Depois disso, Aamodt, Murphy e Parker (AMP) (ref.29) estenderam essa teoria para analisar as influências na sensibilidade do sinal fotoacústico, devido ao tamanho da coluna de gás da célula em comparação com o comprimento de difusão térmica do gás.

Em todos esses trabalhos, o efeito da vibração mecânica da amostra não tinha sido incluído nos cálculos para contribuir no sinal fotoacústico total. Com o trabalho da teoria generalizada para o efeito fotoacústico, de McDonald e Wetsel (MW) (ref.30), foi incluído essa vibração mecânica (dilatação térmica da amostra), que superposta com o pistão térmico se obtém o que é chamado de modelo de pistão composto. Charpentier et al. (ref. 22) sabendo desta contribuição para o sinal, fixaram suas amostras num suporte a fim de poder desprezar essa contribuição, que não era apenas o efeito da dilatação térmica da amostra, mas sim uma flexão da superfície da mesma (bending) que eles denominaram de "drum effect". Então, foi proposto por Rousset, Lepoutre e Bertrand (ref.31) um modelo no qual estão incluídas três contribuições para o sinal fotoa

cústico: (a) difusão térmica da amostra para o gás; (b) dilatação térmica da amostra; (c) flexão (bending) termoelástica da amostra (ver figura (12)).

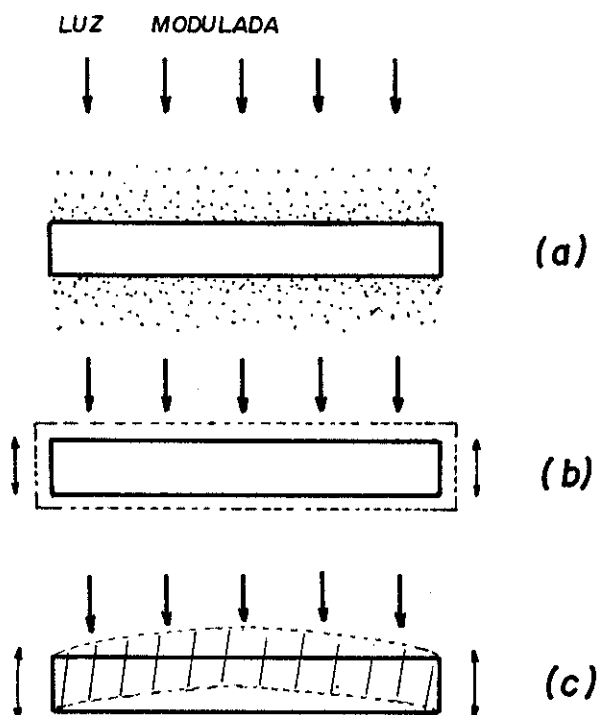


Fig. (12) - ESQUEMAS DAS TRÊS CONTRIBUIÇÕES PARA O SINAL FOTOACÚSTICO, devido a absorção de luz modulada, em amostras sólidas.

- (a) difusão térmica
- (b) dilatação térmica
- (c) flexão termoelástica

A partir deste último modelo é que conseguimos explicar nossos dados experimentais.

Na próxima seção trataremos com mais detalhes esse modelo, chegando às expressões para a pressão total dentro da

célula fotoacústica.

IV.2.2 - Teoria

Vamos usar uma configuração para a célula fotoacústica mostrada na figura (13).

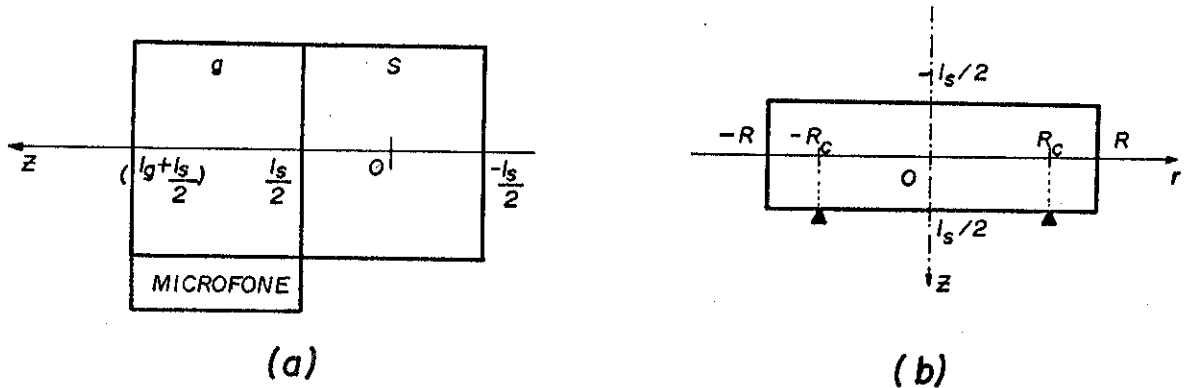


Fig. (13) - CONFIGURAÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA PARA DOIS FEIXES, usando o modelo de Rousset et al. (Ref. 31)

(a) célula: l_s é a espessura da amostra e l_g é a espessura da coluna de gás

(b) amostra: R é o raio da amostra e R_c é o raio da célula (da coluna de gás)

Segundo o modelo de Rousset et al., essa contribuição da flexão termoelástica da amostra é devido, essencialmente, ao gradiente da temperatura, dentro da amostra, perpendicular ao plano da amostra (eixo r). Devido a esse gradiente paralelo ao eixo z , a expansão térmica depende de z , e esta dependência do deslocamento ao longo do eixo r induz uma flexão da amostra na direção de z .

Usou-se o tratamento termoelástico na amostra, onde

assumiu-se, para simplificar os cálculos, que a temperatura θ_s dentro da amostra é dada pela equação clássica de difusão térmica sem termos dependentes do deslocamento, ou seja, as deformações termoelásticas na amostra, não modificam o perfil de temperatura devido à difusão térmica. Assim, a equação de difusão térmica pode ser resolvida independentemente das equações termoelásticas.

A sequência usada por Rousset et al., para se obter a expressão da pressão total na célula foi: Primeiramente, calcular o perfil de temperatura na célula usando as equações de difusão térmica na amostra e no gás; em seguida, calcular os deslocamentos da amostra usando as equações termoelásticas; e então, com o perfil de temperatura no gás e o deslocamento u_z da amostra, deduzir a pressão induzida usando a lei do gás adiabático (ref. 30).

Seguindo essa mesma sequência, já que a absorção está ocorrendo na superfície do material e que estamos considerando um regime de distribuição unidimensional de temperatura (ref.32), teremos o perfil de temperatura na amostra quando a incidência for:

$$\text{dianteira} \quad \theta_{s,D}(z) = \frac{I_D}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh[(z + \ell_s/2)\sigma_s]}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \quad (15)$$

$$\text{e} \\ \text{traseira} \quad \theta_{s,T}(z) = \frac{I_T}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh[(z - \ell_s/2)\sigma_s]}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \quad (16)$$

O perfil de temperatura no gás é dado por (ref.2):

indidência dianteira $\theta_{g,D}(z) = \theta_{s,D}(\ell_S/2) e^{-\sigma_g z}$ (17)

indidência traseira $\theta_{g,T}(z) = \theta_{s,T}(\ell_S/2) e^{-\sigma_g z}$, (18)

e lembrando que a notação usada aqui é a mesma que utilizamos nos capítulos I e II.

Resolvendo as equações termoelásticas, Rousset et al. obtiveram as seguintes expressões para os deslocamentos u_z e u_r

$$u_z(r, z) = a_T \left[\frac{6(R^2 - r^2)M_T}{\ell_S^3} + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_{\ell_S/2}^z \theta_s(z) dz - \frac{\nu}{1 - \nu} \left(\frac{12M_T}{\ell_S^3} \left(z^2 - \frac{\ell_S^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{\ell_S} \left(z - \frac{\ell_S}{2} \right) \right) \right] \quad (19)$$

$$u_r(r, z) = r a_T \left(\frac{12M_T z}{\ell_S^3} + \frac{N_T}{\ell_S} \right), \quad (20)$$

com

$$M_T = \int_{-\ell_S/2}^{\ell_S/2} z \theta_s(z) dz \quad e \quad (21)$$

$$N_T = \int_{-\ell_S/2}^{\ell_S/2} \theta_s(z) dz, \quad (22)$$

onde a_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra e ν é a razão de Poisson.

Usaremos somente a expressão para o deslocamento u_z , pois apenas esse deslocamento é que contribuirá para o sinal fotoacústico. Então, substituindo a equação (15) nas equações (21) e (22) e depois estas na equação (19), teremos:

para a incidência dianteira

$$M_D = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} z \cdot \left(\frac{I_D}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh[(z + \ell_s/2) \sigma_s]}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \right) \cdot dz \quad ,$$

$$N_D = \int_{-\ell_s/2}^{\ell_s/2} \frac{I_D}{K_s \sigma_s} \frac{\cosh[(z + \ell_s/2) \sigma_s]}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \cdot dz$$

e daí substituindo em u_z

$$\begin{aligned} u_z(r, z) = a_T & \left[\frac{6(R^2 - r^2)}{\ell_s^3} \frac{I_D}{K_s \sigma_s^3} \left(\frac{1 - \cosh(\ell_s \sigma_s) + \frac{\ell_s \sigma_s}{2} \sinh(\ell_s \sigma_s)}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \right) + \right. \\ & + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{I_D}{K_s \sigma_s \sinh(\ell_s \sigma_s)} \left(\cosh\left(\frac{\ell_s \sigma_s}{2}\right) (\sinh(z \sigma_s) - \sinh\left(\frac{\ell_s \sigma_s}{2}\right)) \frac{1}{\sigma_s} + \right. \\ & + \left. \sinh\left(\frac{\ell_s \sigma_s}{2}\right) (\cosh(z \sigma_s) - \cosh\left(\frac{\ell_s \sigma_s}{2}\right)) \frac{1}{\sigma_s} \right) - \\ & - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{12}{\ell_s^3} \frac{I_D}{K_s \sigma_s^3} \left(\frac{1 - \cosh(\ell_s \sigma_s) + \frac{\ell_s \sigma_s}{2} \sinh(\ell_s \sigma_s)}{\sinh(\ell_s \sigma_s)} \right) \left(z^2 - \frac{\ell_s^2}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{2}{\ell_s} \frac{I_D}{K_s \sigma_s^2} \left(z - \frac{\ell_s}{2} \right) \right) \quad (23) \end{aligned}$$

Agora, usando a equação (16) e seguindo o mesmo procedimento acima, teremos:

para a incidência traseira

$$\begin{aligned}
 u_z(r, z) = & a_T \left[\frac{6(R^2 - r^2)}{\lambda_s^3} \frac{I_T}{K_s \sigma_s^3} \left(\frac{\cosh(\lambda_s \sigma_s) - \frac{\lambda_s \sigma_s}{2} \sinh(\lambda_s \sigma_s) - 1}{\sinh(\lambda_s \sigma_s)} \right) + \right. \\
 & + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{I_T}{K_s \sigma_s^2} \frac{\sinh[(z - \lambda_s/2) \sigma_s]}{\sinh(\lambda_s \sigma_s)} - \\
 & - \frac{\nu}{1 - \nu} \left(\frac{12}{\lambda_s^3} \frac{I_T}{K_s \sigma_s^3} \left(\frac{\cosh(\lambda_s \sigma_s) - \frac{\lambda_s \sigma_s}{2} \sinh(\lambda_s \sigma_s) - 1}{\sinh(\lambda_s \sigma_s)} \right) \left(z^2 - \frac{\lambda_s^2}{4} \right) + \right. \\
 & \left. \left. + \frac{2}{\lambda_s} \frac{I_T}{K_s \sigma_s^2} \left(z - \frac{\lambda_s}{2} \right) \right) \right] \quad (24)
 \end{aligned}$$

Como o que nos interessa é o valor de u_z em $z = \lambda_s/2$, podemos obter das equações (23) e (24):

para incidência dianteira

$$u_z(r, \lambda_s/2) = \frac{6a_T(R^2 - r^2)I_D}{K_s \lambda_s^3 \sigma_s^3} \left(\frac{1 - \cosh(\lambda_s \sigma_s) + \frac{\lambda_s \sigma_s}{2} \sinh(\lambda_s \sigma_s)}{\sinh(\lambda_s \sigma_s)} \right) \quad (25)$$

e para incidência traseira

$$u_z(r, \lambda_s/2) = \frac{6a_T(R^2 - r^2)I_T}{K_s \lambda_s^3 \sigma_s^3} \left(\frac{\cosh(\lambda_s \sigma_s) - \frac{\lambda_s \sigma_s}{2} \sinh(\lambda_s \sigma_s) - 1}{\sinh(\lambda_s \sigma_s)} \right) \quad (26)$$

As duas expressões acima contêm o termo correspondente a deformações termoelásticas.

Considerando que o gás dentro da célula responda adiabaticamente, usando a lei do gás adiabático, $PV^\gamma = \text{cte}$ com $\gamma = C_p/C_v$, temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V \quad , \quad \gamma \text{ razão dos calores específicos do ar} \quad (27)$$

Usando o modelo do pistão composto (MW) (ref.30) teremos a contribuição, para a variação de pressão dentro da célula, causada pela difusão térmica (th) e pela deformação termoelástica da amostra (ac). Logo, a pressão total dentro da célula é dada por:

$$P_t = P_{th} + P_{ac} \quad (28)$$

onde, pela equação (27), cada parcela é obtida por:

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0}{T_0 \ell_g} \int_{\ell_s/2}^{\ell_s/2 + 2\pi\mu_g} \theta g(z) dz \quad (29)$$

e

$$P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^R 2\pi r u_z(r, +\ell_s/2) dr \quad , \quad (30)$$

sendo, P_0 , V_0 , T_0 , a pressão ambiente, volume do gás na célula e temperatura ambiente, respectivamente. Também, $V_0 = \pi R_c^2 \ell_g$.

O último passo agora é obter a pressão total na célula para a iluminação dianteira e para a iluminação traseira. Substituindo a equação (17) na equação (29) e depois substituindo a equação (25) na equação (30) e, então, os resultados

destas na equação (28), teremos a expressão para a pressão to tal quando a incidência for dianteira

$$P_D = \frac{\gamma P_O I_D}{T_O \lambda_g K_S \sigma_S \sigma_g} \left[\frac{\cosh(\lambda_S \sigma_S)}{\sinh(\lambda_S \sigma_S)} + \frac{3R^4 a_T T_O}{R_C^2 \lambda_S^3 \sigma_S} \left(\frac{\alpha_S}{\alpha_g}\right)^{1/2} \right. \\ \left. \cdot \left(\frac{\frac{\lambda_S \sigma_S}{2} \sinh(\lambda_S \sigma_S) - \cosh(\lambda_S \sigma_S) + 1}{\sinh(\lambda_S \sigma_S)} \right) \right] \quad (31)$$

e da mesma forma substituindo a equação (18) na (29), e a equação (26) na (30), e os resultados na equação (28), teremos pa ra a incidência traseira

$$P_T = \frac{\gamma P_O I_T}{T_O \lambda_g K_S \sigma_S \sigma_g} \left[\frac{1}{\sinh(\lambda_S \sigma_S)} + \frac{3R^4 a_T T_O}{R_C^2 \lambda_S^3 \sigma_S} \left(\frac{\alpha_S}{\alpha_g}\right)^{1/2} \right. \\ \left. \cdot \left(\frac{\cosh(\lambda_S \sigma_S) - \frac{\lambda_S \sigma_S}{2} \sinh(\lambda_S \sigma_S) - 1}{\sinh(\lambda_S \sigma_S)} \right) \right] \quad (32)$$

Nas equações (31) e (32) o primeiro termo corresponde à contribuição da difusão térmica (th) e o segundo à con tribuição da deformação termoelástica (ac).

CAPÍTULO V

OBTENÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS

V.1 - Aquisição dos dados

De posse das relações (31) e (32), podemos agora tentar explicar o comportamento do sinal fotoacústico das nossas medidas.

Como nossas amostras são termicamente grossas as expressões (31) e (32) se simplificam, ou seja, quando

$$\ell_s \sigma_s \gg 1$$

$$e^{-\ell_s \sigma_s} \rightarrow 0, \text{ logo } \cosh(\ell_s \sigma_s) = \frac{e^{\ell_s \sigma_s}}{2} \quad \text{e } \sinh(\ell_s \sigma_s) = \frac{e^{\ell_s \sigma_s}}{2}$$

e daí, substituindo em (31) e (32), teremos:

$$P_D = \frac{\gamma P_O I_D e^{-i\pi/2}}{T_O \ell_g K_s a_s a_g^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \frac{R^4 a_T T_O}{R_C^2 \ell_s^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g}\right)^{1/2} \left[\left(1 - \frac{1}{\ell_s a_s}\right)^2 + \left(\frac{1}{\ell_s a_s}\right)^2 \right]^{1/2} e^{i\phi} \right\} \quad (33)$$

$$P_T = \frac{\gamma P_O I_T e^{-i\pi/2}}{T_O \ell_g K_s a_s a_g^2} \left\{ \frac{2}{e^{\ell_s \sigma_s}} - \frac{3}{2} \frac{R^4 a_T T_O}{R_C^2 \ell_s^2} \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g}\right)^{1/2} \left[\left(1 - \frac{1}{\ell_s a_s}\right)^2 + \left(\frac{1}{\ell_s a_s}\right)^2 \right]^{1/2} e^{i\phi} \right\}, \quad (34)$$

onde usamos a relação $\sigma_s \sigma_g = 2a_s a_g e^{i\pi/2}$.

Podemos, com as relações (33) e (34), ver que o modelo de difusão térmica prevê um decaimento exponencial para o sinal traseiro e uma dependência com o inverso da frequência para o sinal dianteiro, isto é,

$$P_{T,th} \sim \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}} \quad , \quad P_{D,th} \sim \frac{1}{f} \quad ,$$

onde $a = \ell_s (\pi/\alpha_s)^{1/2}$. Por outro lado, a contribuição termoelástica prevê uma dependência com o inverso da frequência tanto para o sinal dianteiro, quanto para o sinal traseiro, ou seja,

$$P_{T,ac} \sim \frac{1}{f} \quad \text{e} \quad P_{D,ac} \sim \frac{1}{f} .$$

Pode-se ver que o termo da contribuição termoelástica depende das propriedades térmicas da amostra, a_T e α_s , bem como da geometria da mesma, $(R/\ell_s)^2$. Isso justifica que para uma amostra com um alto coeficiente de expansão térmica e uma geometria onde $R \gg \ell_s$, possa haver predominância deste termo a partir de uma certa frequência. Além do fato de que o termo correspondente à difusão térmica tem um decaimento exponencial com a frequência de modulação.

Portanto, vemos que nossas medidas com os polímeros são explicadas por esse modelo, e assim o comportamento do sinal traseiro, mostrado nas figuras (10) e (11) da seção IV.1, não é mais uma incógnita, pois para baixas frequências (6 a 12 Hz) predomina a contribuição do pistão térmico (th); e para frequências maiores que 15 Hz, predomina a contribuição do pistão acústico (ac) que é a deformação termoelástica.

Novamente, das relações (33) e (34) tem-se que a fase da contribuição termoelástica é dada por:

$$\phi_D = -\pi/2 + \phi \quad (35)$$

e

$$\phi_T = \pi/2 + \phi \quad (36)$$

onde $\phi = \arctg[1/(\ell_s a_s - 1)]$. Assim, quando a contribuição ter

moelástica predomina, o método da diferença de fases não é aplicável, pois a diferença de fase é constante.

Das relações (35) e (36), nota-se que a difusividade térmica pode ser obtida da dependência da fase com a frequência de modulação, lembrando que $a_s = (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$. Mas só teremos essa situação no intervalo da frequência em que a contribuição termoelástica predomina para o sinal fotoacústico. Logo, nas nossas medidas com os polímeros, utilizando o arranjo experimental da (T2F), para cada frequência de modulação anotamos o sinal e a fase para a incidência dianteira e para a traseira. Depois colocamos num gráfico di-log o sinal traseiro versus a frequência de modulação e na região onde a dependência for de $1/f$, podemos dizer que a contribuição termoelástica predomina. Usamos o sinal traseiro, pois é nele que há diferença entre as duas contribuições (th) e (ac). No sinal dianteiro não há diferença entre as contribuições (th) e (ac), teoricamente, mas se fizermos um gráfico di-log (figura (14)) pode-se perceber uma pequena diferença de inclinação das retas, o que nos indica, discretamente, a região onde a contribuição (ac) predomina, ajudando assim a localização da frequência a partir da qual faremos a dependência com a fase, para obter a difusividade térmica.

A precaução que se deve tomar, para se obter uma boa "resolução" desta frequência de "transição", é a de fazer as medidas não muito espaçadas na frequência nesse intervalo.

I.2 - Ajuste dos Dados por Método Numérico

Usamos um método numérico (mínimos quadrados) para ajustar a melhor curva da dependência entre a fase do sinal e

a frequência de modulação.

De acordo com as relações (35) e (36), a função por nós ajustada é do tipo:

$$\phi(I) = \text{ARCTG} \left(\frac{1}{A(1)\sqrt{f(I)} - 1} \right) + A(2) \quad (37)$$

onde $A(1)$ e $A(2)$ são os parâmetros a serem ajustados e $A(1) = \lambda_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s} \right)^{1/2}$. Portanto, conhecendo-se o valor de $A(1)$ teremos o valor da difusividade térmica, α_s , da amostra analisada.

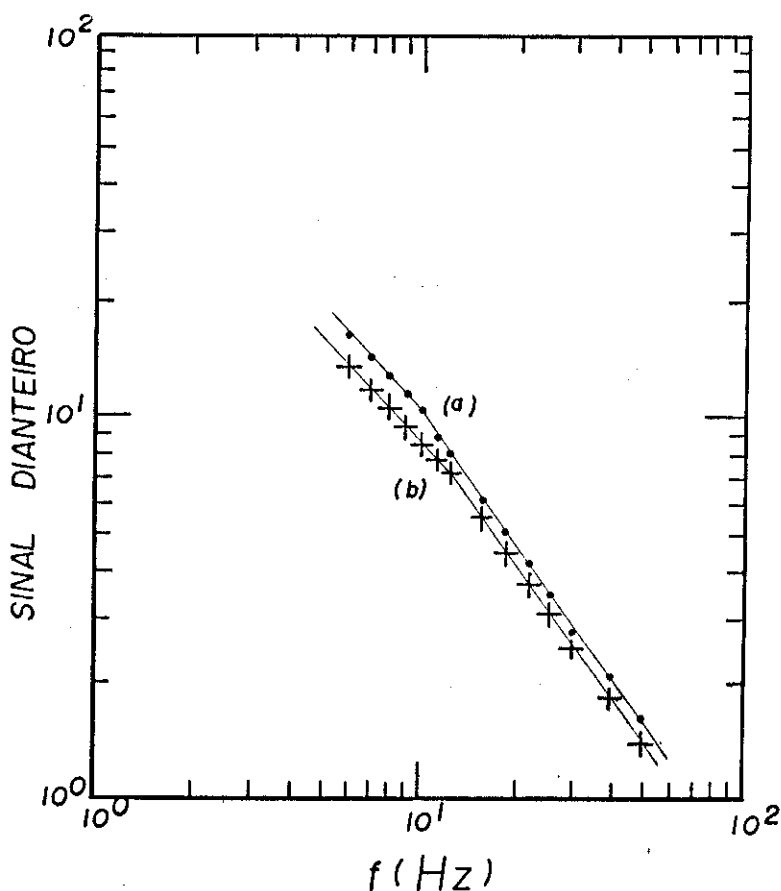


Fig. (14) - GRÁFICO DI-LOG DO SINAL DIANTEIRO VERSUS A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO. A intersecção das retas, tanto para (a) LDPE quanto para (b) PTFE, mostra discretamente a frequência a partir da qual a contribuição (ac) predomina no sinal fotoacústico.

Escolhemos a fase dianteira para ser ajustada, pois a medida desta é mais precisa no amplificador "lock-in" devido ao sinal pela iluminação dianteira ser mais intenso que o sinal pela iluminação traseira.

Os ajustes dos dados para todas as amostras foram feitos no computador VAX 11/780 do IFGW da UNICAMP. Nas figuras (15) e (16) mostramos a dependência da fase do sinal dianteiro com a frequência para a amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE) e teflon (PTFE) respectivamente, e também a curva resultante do ajuste, usando a equação (37).

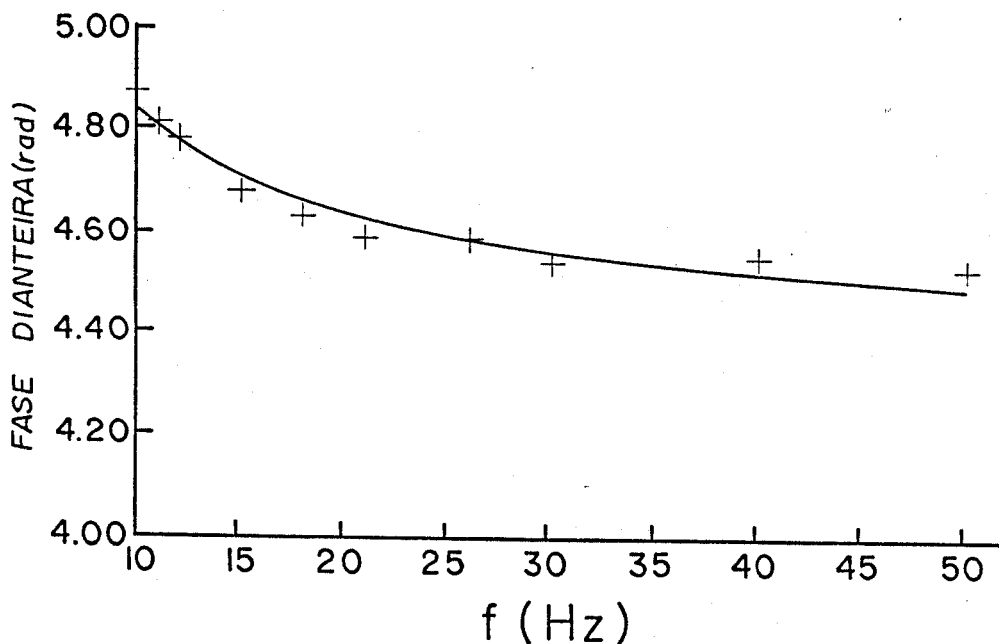


Fig. (15) - DEPENDÊNCIA DA FASE DO SINAL DIANTEIRO COM A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO, PARA A AMOSTRA LDPE.

A curva sólida é o resultado do ajuste dos dados para a contribuição termoelástica da fase dianteira.

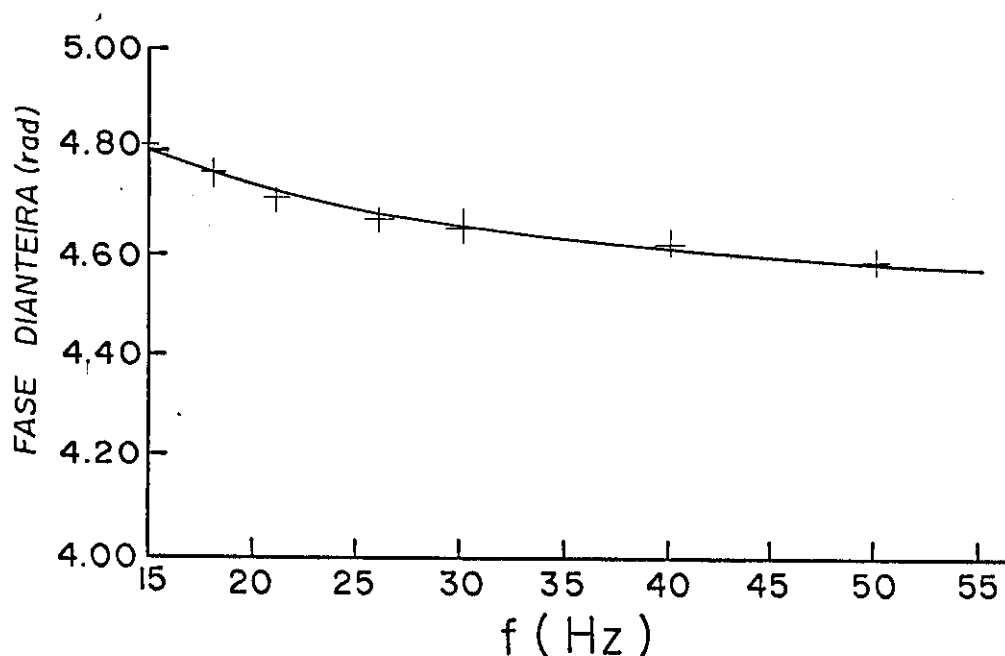


Fig. (16) - DEPENDÊNCIA DA FASE DO SINAL DIANTEIRO COM A FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO, PARA A AMOSTRA PTFE.

A curva sólida é o resultado do ajuste dos dados para a contribuição termoelástica da fase dianteira.

V.3 - Resultados

Com os valores de $A(1)$ para cada amostra, pudemos calcular a difusividade térmica dos polímeros analisados

$\alpha_s = \pi \left(\frac{\ell}{A(1)} \right)^2$. Os resultados obtidos e os respectivos valores da literatura (ref. 33) estão mostrados na tabela (3).

Tab. (3) - VALORES OBTIDOS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA PELO AJUSTE
DOS DADOS DA FASE DIANTEIRA.

Material	Valores do ajuste da fase dianteira (cm ² /s)	Valores da literatura (cm ² /s)
Teflon	0,0014	0,0011
PVC	0,0006	0,0008
Acetato de celulose	0,0008	0,0009
Polipropileno	0,0007	0,0008
Polietileno de baixa densidade	0,0016	0,0016

C A P Í T U L O V I

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Mostramos, nesse trabalho, que é possível medir a difusividade térmica de polímeros a partir de medidas da fase do sinal fotoacústico. Vimos que o método (T2F) só é aplicável para baixas frequências de modulação (6 a 12 Hz) onde o modelo de difusão térmica predomina. Mesmo assim, reconhecemos que o (T2F) é de alta potencialidade, pois com uma única frequência de modulação pode-se obter a difusividade térmica. Para frequências mais altas ($f > 15$ Hz) foi mostrado que, para nossas amostras, o mecanismo dominante responsável pelo sinal fotoacústico é a flexão termoelástica da amostra. A difusividade térmica é, então, obtida através do ajuste dos dados da fase dianteira correspondentes à expressão devido à contribuição termoelástica, e cujos resultados concordam muito bem com os existentes na literatura.

De posse desse método, pode-se tentar monitorar processos de interesses tecnológicos aplicados nos polímeros, como por exemplo a reticulação, e através da possível mudança nas propriedades térmicas do material, nesses processos, a difusividade térmica funcionaria como um parâmetro de controle de qualidade dos mesmos.

C A P Í T U L O V I I

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bell, A.G.: "On the Production and Reproduction of Sound by Light", Am. J. Sci., 120, 1880.
- (2) Rosencwaig, A.; Gersho, A.: "Theory of Photoacoustic Effect with Solids", J. Appl. Phys., 47, 64, 1976.
- (3) Rosencwaig, A.: "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons, N.Y., 1980.
- (4) McClelland, J.F.; Kniseley, R. N. : "Photoacoustic Spectroscopy with Condensed Samples", Appl. Opt., 15, 2658, 1976.
- (5) Forbes, J.D.: "Experimental Inquiry into the Laws of the Conduction of Heat in Bars, and into the Conducting Power of Wrought Iron", Trans. Roy. Soc. (Edinburgh), 23, 133, 1864.
- (6) Ångström, A.J., Annalen der Physik, 64, 513, 1861.
- (7) King, R.W.: "A Method of Measuring Heat Conductivities", Phys. Rev., 6 , 437, 1915.
- (8) Starr, C.: "An Improved Method for the Determination of Thermal Diffusivities", Rev. Sci. Inst., 8, 61, 1937.
- (9) Sidles, P.H.; Danielson, G.C.: "Thermal Diffusivity of Metals at High Temperatures", J. Appl. Phys., 25, 58, 1954.
- (10) Abeles, B.; Cody, G.D.; Beers, D.S.: "Apparatus for the Measurement of the Thermal Diffusivity of Solids at High Temperatures", J. Appl. Phys., 31, 1585, 1960.

- (11) Parker, W.J.; Jenkins, R.J.; Butler, C.P.; Abbott, G.L.: "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", J.Appl. Phys., 32, 1679, 1961.
- (12) Touloukian, Y.S.; Powell, R.W.; Ho, C.Y.; Nicolaou, M.C.: "Thermal Diffusivity", IFI/Plenum, N.Y., 1973.
- (13) Adams, M.J.; Kirkbright, G.F.: "Analytical Optoacoustic Spectrometry; Part III: The Optoacoustic Effect and Thermal Diffusivity", Analyst, 102, 281, 1977.
- (14) Yun, S.I.; Seo, H.J.: "Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity or thickness of Mult-Layer Solids", Journal de Physique, Colloque C6, supplément au n° 10, C6-459, 1983.
- (15) Cesar, C.L; Vargas, H.; Mendes Filho, J.; Miranda, L.C.M.: "Photoacoustic Determination of Thermal Diffusivity of Solids: Application to Cds", Appl. Phys. Lett., 43, 555, 1983.
- (16) Korpium, P.; Merté, B.; Fritsch, G.; Tilgner, R; Lüscher, E.: "Photoacoustic Method for the Measurement of the Thermal Diffusivity of drawn foils", Colloid & Polymer Science, 261, 312, 1983.
- (17) Swimm, R.T.: "Photoacoustic Determination of thin - film Thermal Properties", Appl. Phys. Lett., 42, 955, 1983.
- (18) Lachaine, A.; Poulet, P.: "Photoacoustic Measurement of Thermal Properties of a thin Polyester Film", Appl. Phys. Lett., 45, 953, 1984.
- (19) Butkov, E.: "Física Matemática", ed. Guanabara Dois, Rio

de Janeiro, pgs. 502-513, 1978.

- (20) Cesar, C.L.: "Aplicações do Efeito Fotoacústico", Tese de Doutorado apresentada no IFGW- UNICAMP, 1985.
- (21) Pessoa Jr., O.; Cesar, C.L.; Patel, N.A.; Vargas, H.; Ghizoni, C.C.; Miranda, L.C.M.: "Two-beam Photoacoustic Phase Measurement of the thermal Diffusivity of Solids, J. Appl. Phys., 59, 1316, 1986.
- (22) Charpentier, P.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.: "Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity Description of the 'Drum Effect' ", J. Appl. Phys., 53, 608, 1982.
- (23) Yasa, Z.; Amer, N.M.: "Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy", Ames, Iowa, paper WA5-1, 1979.
- (24) Hirschman, A.; Dennis, J.; Derksen, W.; Monahan, T. : "International Developments in Heat transfer", Part IV, ASME, N.Y., pg. 863, 1961.
- (25) Danielson, G.C.; Sidles, P.H.: "Thermal Conductivity" , editado por Tye, R.P., Academic Press, N.Y., pg.151, volume 2, 1969.
- (26) Pessoa Jr., O.: "Aplicações de Medidas de Fase do Efeito Fotoacústico", Tese de Mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP - em 1985.
- (27) Bento, A.C. : "Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes", Tese de Mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP - em 1987.
- (28) Parker, J.G.: "Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique", Appl. Opt., 12, 2974, 1973.

- (29) Aadmodt, L.C.; Murphy, J.C.; Parker, J.G.: "Size Considerations in the Design of Cells for Photoacoustic Spectroscopy", J. Appl. Phys., 48, 927, 1977.
- (30) McDonald, F.A.; Wetsel Jr., G.C.: "Generalized Theory of the Photoacoustic Effect", J. Appl. Phys., 49, 2313, 1978.
- (31) Rousset, G.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.: "Influence of Thermoelastic bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals", J. Appl. Phys., 54, 2383, 1983.
- (32) McDonald, F.A.: "Three - dimensional Heat Flow in the Photoacoustic Effect", Appl. Phys. Lett., 36, 123, 1980.
- (33) Grzegorzcyk, D.; Feineman, G.: "Handbook of Plastics in Electronics", Reston, Reston, VA, 1974.

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Esquema de uma Célula Fotoacústica.	04
2. Método de Sidles e Danielson.	12
3. Método de Yun e Seo.	14
4. Método de César et al.	15
5. Princípio de Duas Excitações.	19
6. Arranjo Experimental para a técnica da Fase dos dois Feixes (T2F).	23
7. Célula Fotoacústica Usada para as Medidas de Difusividade Térmica.	25
8. Resposta do Microfone Usado nas Medidas.	26
9. Preparo da Amostra.	27
10. Gráfico Mono-Log do Sinal Traseiro versus \sqrt{f}	30
11. Gráfico Log-Log do Sinal Traseiro versus a Frequência f .	31
12. Esquema das Três Contribuições para o Sinal Fotoacústico.	34
13. Configuração de uma Célula Fotoacústica para Dois Feixes.	35
14. Gráfico Di-Log do Sinal Dianteiro versus a Frequência de Modulação.	45
15. Dependência de Fase do Sinal Dianteiro com a Frequência de Modulação, para a amostra LDPE.	46
16. Dependência da Fase do Sinal Dianteiro com a Frequência de Modulação, para a Amostra PTFE.	47

ÍNDICE DE TABELAS

1. Casos Especiais do Efeito Fotacústico	10
2. Dados da (T2F) para o Acetato de Celulose	32
3. Valores Obtidos da Difusividade Térmica pelo Ajuste dos Dados da Fase Dianteira	48