



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Francine Baesso Guimarães Astrath

**Excitação óptica tipo degrau nas técnicas fototérmicas:
estudo de vidros ópticos e de materiais para produção
de energia**

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**

Co-orientadores: **Prof. Dr. Jun Shen**

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá, 15 de Julho de 2011



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Francine Baesso Guimarães Astrath

**Excitação óptica tipo degrau nas técnicas fototérmicas:
estudo de vidros ópticos e de materiais para produção
de energia**

Tese de doutorado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**
Co-orientadores: **Prof. Dr. Jun Shen**
Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá, 15 de Julho de 2011

Dedico este trabalho à minha família onde encontro paz e apoio: meu marido e amigo Nelson e aos meus anjinhos Guilherme e Caroline.

Também dedico este trabalho aos meus pais, Carlos e Neire, aos meus padrinhos, tio Mauro e vó Lúcia, e ao meu amigo e irmão Lucas que sempre estiveram ao meu lado desde criança me incentivando nos estudos.

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado é fruto de um trabalho com a preciosa colaboração de muitas pessoas. Em especial agradeço:

- ao meu orientador Professor Mauro Luciano Baesso, por quem tenho o maior respeito e admiração principalmente por sua competência e determinação. Sou muito grata pelos conhecimentos transmitidos, pelo incentivo durante todos esses anos e por sempre estar disposto a me ajudar;
- ao Professor Jun Shen do National Research Council - Vancouver, Canadá, pelos valiosos ensinamentos e co-orientação, pelas importantes discussões e conselhos e principalmente pela amizade e paciência ao longo dos dois anos que estudei lá;
- ao meu marido e amigo Nelson Guilherme Castelli Astrath, que me incentivou e ajudou muito em toda minha formação, por sua competência e seriedade. Agradeço a Deus todos os dias por tudo o que consegui ao seu lado;
- aos Professores Kirk Michaelian e Craig Fairbridge de Edmonton - Alberta Canadá, que colaboraram com várias medidas realizadas e publicadas ao longo desse trabalho;
- aos amigos do National Research Council, junto com os quais tenho guardadas maravilhosas experiências;
- ao National Research Council, pela imensa oportunidade por mais de dois anos com apoio financeiro, pelo trabalho realizado e pelos inúmeros conhecimentos adquiridos;
- a todos os funcionários do DFI-UEM e em especial à Akiko;
- à Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro;
- a Deus principalmente, por ser tão perfeito e maravilhoso em minha vida.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Resumo | 8 |
| Abstract | 9 |
| 1 Introdução | 12 |
| 1.1 Objetivos | 16 |
| 2 Materiais e Métodos | 17 |
| 2.1 Amostras | 17 |
| 2.1.1 Célula de hidrogênio combustível e seus componentes..... | 18 |
| 2.1.2 Propriedades dos óleos de areia..... | 20 |
| 2.2 Técnicas Fototérmicas | 21 |
| 2.2.1 Teoria de lente térmica com excitação com perfil Gaussiano..... | 21 |
| 2.2.2 Célula fotoacústica aberta (OPC)..... | 25 |
| 2.2.3 Espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS)..... | 33 |
| 2.3 Interferometria Óptica (IO)..... | 35 |
| 3 Excitação tipo degrau nas técnicas de lente térmica e de espelho térmico..... | 39 |
| 3.1 Introdução | 39 |
| 3.2 Teoria | 41 |
| 3.2.1 Criando um perfil de intensidade tipo degrau | 41 |
| 3.2.2 Gradiente de temperatura | 44 |
| 3.2.3 Sinal da LT e do ET..... | 55 |
| 3.3 Montagem experimental | 56 |
| 3.4 Medidas de ET e de LT em sólidos transparentes..... | 58 |
| 3.5 Medidas de ET em sólidos opacos | 63 |
| 3.6 Conclusão..... | 66 |
| 4 Caracterização de óleos combustíveis com a técnica de LT com excitação tipo degrau e gaussiana | 67 |
| 4.1 Introdução | 67 |
| 4.2 Medidas com a LT com excitação tipo degrau ou gaussiana..... | 68 |
| 4.3 Relação dos valores de difusividade térmica e de dn/dT com as propriedades químicas das amostras..... | 70 |
| 4.4 Conclusão..... | 72 |
| 5 Técnicas OPC e PDS na caracterização de camadas catalisadoras..... | 74 |
| 5.1 Introdução | 74 |
| 5.2 Medidas com as técnicas OPC e PDS | 75 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.3 | Resultados e discussão..... | 76 |
| 5.4 | Conclusão..... | 82 |
| 6 | Conclusões e perspectivas de estudos futuros | 83 |
| | Trabalhos publicados..... | 97 |
| | Bibliografia..... | 100 |

Resumo

Neste trabalho, quatro técnicas fototérmicas, Espectroscopia de Lente Térmica (LT), Espectroscopia de Espelho Térmico (ET), Deflexão Fototérmica (PDS) e Fotoacústica com célula aberta (OPC), foram empregadas na caracterização de diversos materiais utilizando-se feixes de excitação com perfil de intensidade tipo degrau. Os experimentos foram realizados em vidros ópticos e em materiais utilizados na produção de energia. Os modelos teóricos para este tipo de excitação foram desenvolvidos para as técnicas de LT e de ET. Medidas nas amostras de vidros transparentes foram feitas com as técnicas de LT e de ET realizadas numa mesma montagem experimental. Os resultados mostraram que é viável utilizar lasers não gaussianos de menor custo para medidas com estas técnicas. Da mesma forma, foi demonstrado que a técnica de ET com excitação tipo degrau pode ser empregada para o estudo de materiais opacos. As medidas foram feitas em placas de grafite cristalino e amorfo, as quais são utilizadas na construção de células de hidrogênio combustível. A viabilidade da técnica de lente térmica com excitação tipo degrau para o estudo de líquidos foi testada em amostras de óleo diesel derivadas de petróleo extraído de poços com grande quantidade de areia. Os resultados obtidos com os dois tipos de excitação, degrau e gaussiano, foram concordantes, e os valores da difusividade térmica e da variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) medidos foram correlacionados com o número de cetanos e com o conteúdo monocíclico aromáticos das amostras de combustíveis. Foram feitas ainda medidas em um sistema de duas camadas, chamadas de camadas catalisadoras, utilizando as técnicas fotoacústica com célula aberta e deflexão fototérmica. Essas camadas catalisadoras são também utilizadas na fabricação de células de hidrogênio combustível. Por fim, as técnicas fototérmicas apresentadas nesse trabalho com utilização de excitação do tipo degrau provaram ser aplicáveis no estudo de diversos materiais, sugerindo que possam ser utilizadas com menor custo quando comparadas com sistemas que utilizam lasers com perfil de intensidade gaussiano.

Abstract

In this work, four photothermal techniques, the Thermal Lens Spectroscopy (TL), the Thermal Mirror Spectroscopy (TM), the Photothermal Deflection (PDS), and the Open Photoacoustic Cell (OPC) have been employed to characterize several materials under tophat laser excitation. The experiments were performed on optical materials used for energy production. The theoretical models for the tophat laser excitation were developed for the TL and TM methods. Measurements on transparent optical glasses were performed concurrently with the TL and the TM techniques. The results have showed the feasibility of using less expensive non-Gaussian profile lasers for these techniques. Indeed, it has been showed that the TM tophat excitation can be used to study opaque solid materials. The measurements were performed on crystalline and polycrystalline graphite plates, which are materials used in hydrogen fuel cells. The feasibility of the TL under tophat excitation for the study of liquids was tested on diesel fuels extracted from Canadian oil sands. The results under tophat and also under Gaussian excitations were in good agreement and the values obtained for the thermal diffusivity and the temperature coefficient of the refractive index (dn/dT) were correlated with the cetane number and the monocyclic aromatics contents of the fuels. In addition, the OPC and PDS were used to characterize catalyst layers. Catalyst layers are materials also used in hydrogen fuel cells. In summary, the photothermal techniques under tophat laser excitation presented in this work have been proven to be applicable in studying several different materials, suggesting their applicability in less expensive setups compared to the Gaussian excitation.

Lista de símbolos

| Símbolo | Descrição |
|----------------|--|
| ds/dT | Coefficiente de variação do caminho óptico com a temperatura |
| η | Eficiência quântica de luminescência |
| D | Difusividade térmica |
| k | Condutividade térmica |
| A | Coefficiente de absorção óptica |
| Z_1 | Posição da amostra (LT e ET) |
| $Z_1 + Z_2$ | Plano do detector |
| ω_{1p} | Raio do laser de prova na amostra |
| ω_{0p} | Raio do laser de prova na cintura do feixe de prova |
| ω_{0c} | Raio do laser de excitação na cintura do feixe de excitação |
| t_c | Tempo característico de difusão térmica |
| ρ | Densidade de massa |
| P_c | Potência do feixe do laser de excitação |
| c_p | Calor específico |
| λ_{ex} | Comprimento de onda do laser de excitação |
| λ_{em} | Comprimento de onda médio de emissão |
| P_{abs} | Potência absorvida |
| θ_{LT} | Amplitude do sinal de lente térmica |
| $I(t)$ | Intensidade do feixe do laser de prova no detector |
| $U_p(t)$ | Amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector |
| m e v | Parâmetros geométricos |
| θ_T | Gradiente de temperatura na superfície da amostra |
| φ | Mudança de fase induzida pelo gradiente de temperatura na superfície |
| L | Espessura da amostra |
| α | Coefficiente de expansão térmico |
| dm | Número de franjas |
| β_s | Coefficiente de absorção óptica na técnica OPC |
| μ_i | Comprimento de difusão térmica (OPC) |
| P_0 | Pressão inicial |
| I_0 | Intensidade de luz inicial |
| T_0 | Temperatura inicial |
| f | Frequência de modulação |
| τ | Valor médio do gradiente de temperatura na amostra |
| T | Valor médio da temperatura na direção Z |
| P | Pressão total (OPC) |
| a_i | Coefficiente de difusão térmica |
| S | Sinal |
| ξ_i | Atraso da fase |
| ω | Frequência angular do modulador chopper |
| dn/dT | Coefficiente de temperatura do índice de refração (PDS) |
| a | Distância do centro do feixe de prova à superfície da amostra (PDS) |
| Z_D | Distância entre o detector e a região do miragem |
| d | Diâmetro do feixe de prova |
| Z_c | Distância confocal do feixe de prova Gaussiano |
| q_i | Parâmetros que descrevem o feixe de prova |
| ϕ | Ângulo de deflexão |

| | |
|--------------|---|
| L_p | Comprimento do caminho óptico |
| x_0 | Separação entre a máxima intensidade entre o laser de prova e excitação |
| n | Índice de refração (IO) |
| θ | Ângulo de incidência (IO) |
| Δs | Diferença de caminho óptico |
| α_T | Coefficiente de expansão térmica (IO) |
| $I_{TH}(r)$ | Intensidade do feixe de excitação degrau |
| $I_g(r)$ | Intensidade do feixe de excitação Gaussiano |
| $U(x)$ | Função degrau |
| h | Deformação superficial para o ET |
| $Q(r, z, t)$ | Termo de fonte |
| $J_r(x)$ | Função de Bessel |
| U_z | Deformação superficial |
| ν | Razão de Poisson |
| σ | Componentes de tensão normais |
| ψ | Potencial de deslocamento escalar |
| C_i | Calor específico |
| R_T | Resistência térmica |
| $V_{\rho c}$ | Capacidade calorífica |

Introdução

A invenção da máquina térmica no século XVII resultou na chamada revolução industrial iniciada na Inglaterra e foi um marco na história que transformou a sociedade contemporânea. Desde então a procura por novas fontes de energia se transformou em desafios constantes para todos os países. A invenção do automóvel no início do século passado acelerou este processo, de modo que nos dias de hoje a procura por novas fontes de energia e processos que satisfaçam as necessidades das gerações presentes, sem afetar as futuras, é considerada como regra dos povos para alcançarem o progresso do processo evolutivo social, econômico e cultural.

Neste contexto, há atualmente carros movidos a gasolina, álcool, gás natural, células solares, células de hidrogênio combustível, além daqueles com motor elétrico, entre outras fontes de energia. Uma área de interesse se refere não somente a procura por novos combustíveis, mas também a melhoria da qualidade dos mesmos e dos materiais empregados nos processos de produção de energia. Por exemplo, como interesse para este trabalho, é destacado a necessidade de estudos que resultem em melhor entendimento do funcionamento, resistência e eficiência das células de hidrogênio combustível. Como é conhecido atualmente, estas células poderiam ser parte importante da solução para a diminuição da poluição ambiental, haja vista que o subproduto da combustão nesta célula é a água [1]. No entanto, para se tornarem economicamente viáveis na substituição, em larga escala, dos motores à base de combustíveis fósseis, essas células precisariam ser melhoradas para se tornarem mais eficientes e, em especial, mais resistentes do que as disponíveis no mercado.

Entre os estudos necessários, destacam-se aqueles direcionados aos materiais utilizados nas células, como a camada catalítica e as placas de grafite [1]. Estes

componentes são submetidos a processos de variação de temperatura, umidade e corrente elétrica, que resultam em aquecimento, degradação e consequente interrupção de funcionamento. Isto implica que são necessários estudos destes materiais para obter as propriedades físicas e químicas, e assim, fornecer informações para que possam ser melhorados. Para realizar esses estudos há sempre a necessidade de desenvolvimento ou aplicação de técnicas sofisticadas ou adaptadas às medidas de quantidades físicas ou químicas de interesse específico do referido material. As propriedades térmicas são um exemplo. São importantes para caracterizar os referidos materiais e são difíceis de serem obtidas por métodos convencionais, uma vez que para suas determinações demandam a construção de aparatos isolados termicamente, em geral de alto custo. Além disso, como as variações de temperatura são significativas durante os processos de geração e conversão de energia nas células de hidrogênio, é essencial conhecer suas propriedades térmicas.

Outro exemplo de interesse para este trabalho se refere à caracterização de óleos combustíveis para certificação de qualidade em termos da correlação de sua composição com a eficiência energética [2]. Tratam-se de amostras de óleo diesel obtidas de petróleo extraídas de poços com grande quantidade de areia, da região de Edmonton no Canadá. Aqui também a utilização de novos métodos de investigação para se obter as propriedades físicas e químicas das amostras pode auxiliar na otimização do combustível pretendido.

A área de fototérmica vem se consolidando como sendo de muita importância quando se pretende realizar estudos voltados para a determinação quantitativa das propriedades térmicas e ópticas de materiais [3]-[5]. Desde a consolidação da Espectroscopia Fotoacústica (PAS) na década de 70 do século passado [6] como um método útil para o estudo de materiais seja na forma sólida (transparentes e opacos), semi-sólidas (pastosos), líquida ou gasosa, inúmeras configurações experimentais foram desenvolvidas. Isto sempre tem sido feito visando o estudo de um dado material ou de suas propriedades físicas, químicas e/ou funcionais. Embora atualmente o número de técnicas seja grande, é destacado como de valor histórico, além da PAS e suas inúmeras configurações, as técnicas de Efeito Miragem ou Deflexão Fototérmica (PDS) [7] e a Espectroscopia de Lente Térmica (TLS) [8].

Embora consolidados, as aplicações destes métodos em cada estudo realizado geralmente conduzem à necessidade de adaptação tanto nas configurações experimentais como nos modelos teóricos utilizados. De particular interesse para este trabalho é a utilização das técnicas de espelho térmico (ET) [9]-[10] e de lente térmica (LT). O método de ET permite o estudo de materiais opacos e transparentes e o de LT de materiais transparentes. A combinação das duas técnicas na mesma medida pode aumentar as possibilidades de estudo em se obter propriedades ópticas e térmicas pretendidas, de acordo com as características da amostra investigada.

Os modelos teóricos para descrever as medidas de LT receberam muita atenção desde a primeira observação do efeito em 1964 [11]. Desde o primeiro tratamento considerando a lente gerada como de natureza parabólica até aqueles que contemplam os efeitos de difração, obteve-se tratamentos teóricos para estudos quantitativos para as mais diversas configurações. Como exemplos, a de um único feixe laser [12], de dois feixes com diâmetros iguais ou diferentes na amostra (denominados de modos casado e descasado, respectivamente) [13] e até a configuração com os feixes perpendiculares entre eles na amostra [14].

A principal característica destes modelos foi a utilização da geometria cilíndrica na solução da equação de difusão de calor, de modo que pôde ser descrito o efeito de lente térmica induzido por lasers com perfil de intensidade gaussiano. Isto é justificado em razão dos primeiros lasers desenvolvidos terem este perfil, mas também porque até recentemente, foram os que apresentavam maior estabilidade e boa qualidade do feixe. Com estes modelos foi possível realizar medidas quantitativas em diversos sistemas nas formas líquida, sólida ou gasosa [15]-[17]. Nestas medidas pôde-se determinar as propriedades ópticas e térmicas, medindo-se quantidades como o coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT), eficiência quântica de luminescência (η), difusividade térmica (D), condutividade térmica (k), coeficiente de absorção óptica (A), além das constantes de reação e/ou de difusão de massa em amostras fotossensíveis e/ou de formulações com misturas de moléculas diferentes [18]-[20].

No caso da técnica de espelho térmico, seu primeiro arranjo experimental foi proposto na década de 90 [9]. No entanto, os primeiros modelos teóricos quantitativos só foram desenvolvidos, por nosso grupo, nos últimos anos [10],[21]. O método vem se mostrando muito útil para o estudo de amostras opacas. No caso de amostras transparentes, ele pode ser realizado no mesmo arranjo experimental para medida simultânea com a técnica de lente térmica. Como resultado, pode-se obter informações adicionais da amostra, como por exemplo, o coeficiente de expansão térmica.

Nos últimos anos, novos lasers comerciais foram desenvolvidos tanto para emitir em um maior número de comprimentos de onda como para apresentarem alta estabilidade de potência, coerência e modo. Entre eles, os lasers de diodo são considerados de baixo custo e podem emitir em uma ampla faixa espectral nas regiões do visível e do infravermelho. No entanto, entre suas limitações está o perfil de intensidade, que em geral não é gaussiano. Portanto, o desenvolvimento de modelos teóricos para as técnicas fototérmicas, em especial para a lente térmica e espelho térmico, com excitação não gaussiana permite ampliar as possibilidades de aplicação destes métodos. Outra vantagem seria se outras fontes como lâmpadas e LEDs também pudessem ser utilizadas.

É importante mencionar que parte significativa desta tese foi desenvolvida no "Institute for Fuel Cell Innovation", em Vancouver, no Canadá, no grupo do Prof. Dr.

Jun Shen. Isto explica a escolha das amostras para geração de energia estudadas, com a camada catalisadora, as placas de grafite e os óleos combustíveis. As amostras de vidros ópticos foram utilizadas para validação dos modelos e arranjos experimentais desenvolvidos, uma vez que foram medidas anteriormente com estas técnicas empregando-se lasers gaussianos como fonte de excitação.

A camada catalisadora e as placas de grafite são componentes essenciais no processo de funcionamento da célula de hidrogênio combustível. São materiais opacos e no caso da camada catalisadora, é um sistema multicamadas difícil de ser estudado com técnicas convencionais. Nesse tipo de sistema a técnica fotoacústica de célula aberta (OPC) tem mostrado ser eficiente para se determinar suas propriedades térmicas [22]. Aqui, a combinação da técnica OPC com a de deflexão fototérmica (PDS) parece ser promissora, uma vez que pode permitir uma melhor validação dos resultados. Isto porque ambas fornecem as propriedades térmicas como difusividade térmica e efusividade térmica.

1.1 Objetivos

Os principais objetivos desse trabalho são:

- Aplicar as técnicas fototérmicas de LT e de ET utilizando lasers de excitação com perfil tipo degrau para o estudo de vidros ópticos e amostras para produção de energia. Comparar os resultados com aqueles obtidos com lasers de perfil Gaussiano;
- Aplicar as técnicas OPC e PDS utilizando um mesmo arranjo experimental e com excitação tipo degrau para medidas das propriedades térmicas de camadas catalisadoras finas e porosas usadas em células de hidrogênio combustível, consideradas como um sistema de camadas;
- Correlacionar resultados obtidos com as técnicas Espectroscopia Raman (ER) e Interferometria Óptica (IO) com aqueles obtidos pela LT para se obter parâmetros que definam as características do óleo diesel, como por exemplo, a relação com o número de cetanos e com o conteúdo aromático monocíclico destes combustíveis.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Amostras

As amostras estudadas neste trabalho se dividem em três grupos:

1- Vidros ópticos: Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com 2 % em peso de Nd_2O_3 ; vidro ZBLAN dopado com 0,1% em peso de CoF_2 e vidro soda lime com 2 % em peso de Fe_2O_3 . Estes vidros foram escolhidos por já terem sido estudados anteriormente com as técnicas de LT e ET utilizando excitação com perfil de intensidade gaussiana. Portanto, são adequados para o uso como amostra padrão com o objetivo de validar os resultados deste trabalho obtidos com estes dois métodos utilizando excitação tipo degrau.

2 - Amostras utilizadas como componentes nas células de hidrogênio combustível: Estas amostras são: as placas de grafite, amorfo e policristalino (denominado bipolar plate BBP4), usadas na estrutura da célula; e a camada catalítica que neste estudo foi suportada em uma lâmina de alumínio simulando a condição que é adotada na construção da célula de hidrogênio.

3 - Óleos obtidos de petróleo extraído de poços com grande quantidade de areia da região de Edmonton no Canadá: Embora não tivessem sido estudadas anteriormente por estes métodos, essas amostras também foram utilizadas para validar a técnica de LT com excitação tipo degrau para o estudo de amostras líquidas.

2.1.1 Célula de hidrogênio combustível e seus componentes

A primeira célula combustível foi desenvolvida no século XIX por Sir. William Robert Grove que publicou um esboço do seu trabalho em 1843 [23]. As células combustíveis não tiveram aplicação prática até 1960 quando passaram a ser usadas no programa espacial americano para produzir eletricidade e água potável. Elas aqueciam rapidamente ao entrarem em funcionamento se tornando um problema para algumas atividades. Com a descoberta do polímero Nafion como eletrólito, e com a redução na quantidade necessária do catalisador de platina (de alto custo), tornou-se viável usar as referidas células para gerar energia para automóveis, computadores, etc.

A célula combustível é um conversor de energia eletroquímica, ou seja, a partir de uma reação química com o ar, converte elementos como o hidrogênio e o oxigênio em água, gerando eletricidade. A desvantagem principal das baterias em relação à célula de combustível é que elas precisam ser constantemente recarregadas ou descartadas, sendo uma fonte poluidora para o meio ambiente. Esta tem sido uma das principais limitações dos carros elétricos. Isto não ocorre com as células combustíveis porque os elementos químicos fluem constantemente na célula gerando eletricidade, sendo, portanto, de longa duração. Muito importante, a partir do uso de hidrogênio como combustível, elas podem gerar energia suficiente para motores elétricos, com a grande vantagem de ter a água como subproduto.

A célula funciona basicamente do mesmo modo que uma bateria comum. O anodo permite que os elétrons liberados das moléculas de hidrogênio sejam usados no circuito externo na forma de corrente elétrica, conforme ilustrado na Figura 2.1. Os canais dispersam o gás hidrogênio sobre a superfície do catalisador. Enquanto isso, o catodo no lado oposto, tem outros canais que distribuem o oxigênio por toda a superfície do catalisador.

O eletrólito é composto por uma placa de grafite recoberta por uma membrana polimérica (de nome comercial Nafion) trocadora de prótons e por uma camada catalisadora de platina. Esta membrana tem a propriedade de conduzir somente íons positivos, bloqueando os elétrons.

A camada catalisadora facilita a reação entre o oxigênio e o hidrogênio. Geralmente contém partículas finas de platina. A superfície catalisadora é rugosa e porosa, tornando possível que a área superficial com partículas de platina seja maximizada e assim ser mais eficiente quando expostas aos gases hidrogênio e oxigênio.

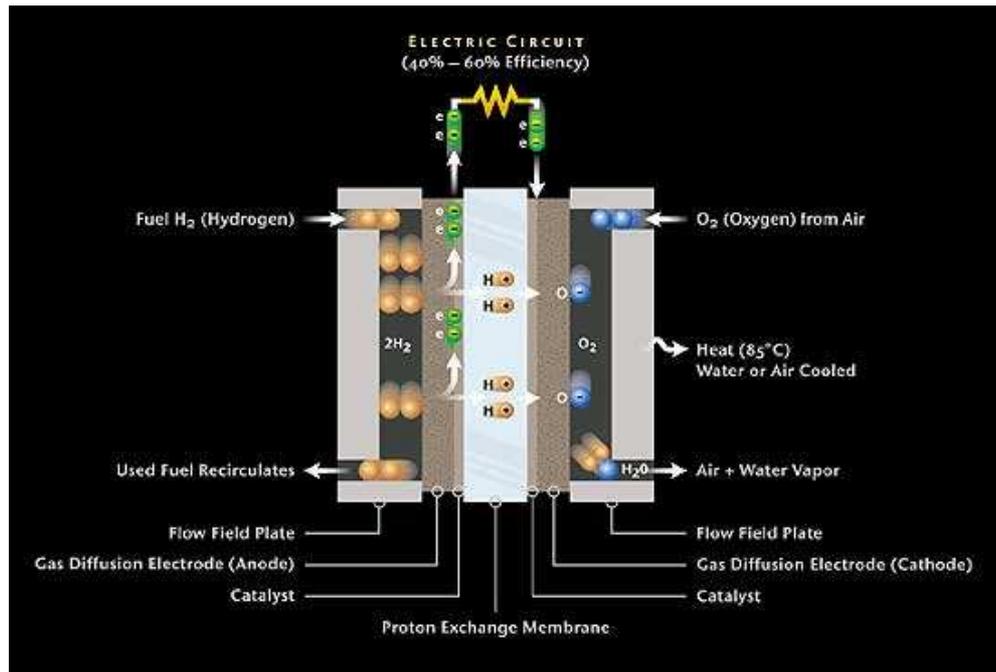


Figura 2.1 - Ilustração do funcionamento de uma célula de hidrogênio combustível.

O gás H_2 pressurizado entra na célula onde fica o anodo e o catalisador. Como resultado a molécula se divide em dois íons H^- e em dois elétrons. Gera-se assim uma corrente elétrica através do anodo via circuito externo até o catodo. Enquanto isso o gás oxigênio é pressionado no catalisador do lado oposto, formando dois átomos de oxigênio com carga negativa. Essas cargas atraem os íons H^- através da membrana formando uma molécula de água [24].

Com as dimensões das células atuais, esse processo tem sido usado para gerar, em apenas uma célula combustível, cerca de 0,7 volts. Para aumentar essa tensão, muitas células são combinadas ao mesmo tempo para formarem uma bateria de células combustíveis. As PEM (abreviação para do inglês de “Proton Exchange Membrane”) operam em temperaturas razoavelmente baixas, cerca de $80^\circ C$, o que não deixa de ser um problema, pois a membrana polimérica pode ser degradada nestas condições.

O Nafion que é usado na camada catalisadora é um fluoropolímero copolímero baseado em tetrafluoretileno sulfonado. Foi desenvolvido em 1960 por Walther Grot da empresa Dupont [25]. É considerado o primeiro de uma classe de polímeros sintéticos com propriedades iônicas, denominados atualmente de ionômeros.

O Nafion tem sido considerado como um condutor de prótons para a PEM em células combustíveis por conta da sua excelente estabilidade térmica e mecânica. A característica química de permitir a mobilidade de cátions e não conduzir ânions nem elétrons tem indicado este polímero como o mais adequado para uso nestas células.

As propriedades iônicas privilegiadas do Nafion foram obtidas a partir da adição de ácidos sulfônicos (com alta ionicidade) na matriz do polímero. Ou seja, trata-se da incorporação de éteres nos grupos tetrafluoretilenos (Teflon) [26],[27]. Assim, o Nafion mantém as propriedades físicas e químicas do Teflon, porém, permite a mobilidade de prótons. O Nafion apresenta as seguintes propriedades:

- é extremamente resistente a ataques químicos. De acordo com a Dupont, somente metais alcalinos (em particular o sódio) podem atacar a membrana diretamente. Isso significa que ele não libera fragmentos ou produtos degradáveis;
- pode resistir a temperaturas relativamente altas se comparado a outros tipos de polímeros, da ordem de 190°C;
- é um catalisador super-ácido. O grupo dos ácidos sulfônicos possui a característica de ser doador de prótons.
- é bastante permeável à água.

2.1.2 Propriedades dos óleos de areia

A natureza se encarregou de todo o processo na produção das reservas de petróleo existentes no planeta. A maioria delas é encontrada em jazidas depositadas no leito dos oceanos e são uma das mais valiosas e cobiçadas tecnologias do mundo atual. Há em especial uma alternativa na extração de petróleo muito promissora por poder sustentar em até 55 anos toda a demanda de combustíveis exigida pelo mundo contemporâneo, considerando apenas a produção fornecida pelas jazidas de Edmonton. Trata-se dos óleos de areia.

As areias são misturas naturais entre barro e areia, água e areia ou areia e uma densa e viscosa forma de petróleo chamada betumem. Muitos países ao redor do mundo possuem grandes depósitos de óleos de areia. No entanto, os maiores já encontrados até agora se localizam no Canadá e Venezuela, sendo que ambos possuem jazidas equivalentes ao total de reservas de petróleo convencionais no mundo todo. Esses óleos de areia representam dois terços do total das reservas de petróleo conhecidas, com ao menos 1,7 trilhões de barris.

As maiores reservas desses óleos de areia encontram-se em Alberta Canadá e Venezuela. A extração, transporte e refinação dos óleos extraídos em Alberta são destinados às indústrias localizadas próximas as mineradoras, e depois de purificadas e destiladas, amostras do óleo diesel produzido são enviadas ao NRCAN onde são estudadas minuciosamente baseando-se principalmente no número de cetanos para identificar qual é a mais eficiente

O número de cetanos é a medida da prontidão de um combustível para uma auto-ignição quando é injetado dentro de um motor a diesel. Está relacionado com o atraso entre o momento em que o combustível é injetado no cilindro e quando a igni-

ção acontece [28]. O número de cetanos é usualmente medido diretamente utilizando um motor ou máquina teste. O índice de cetanos é uma estimativa matemática do número de cetanos. Uma das formas de se avaliar a qualidade de óleo diesel é correlacionar suas propriedades com o número de cetanos.

2.2 Técnicas Fototérmicas

Nessa seção serão descritas as teorias conhecidas para as técnicas fototérmicas que foram utilizadas nas medidas realizadas nesse trabalho. Os modelos teóricos para as técnicas de LT e ET com excitação tipo degrau serão apresentados na seção de resultados e discussão. Uma vez que os arranjos experimentais utilizados não são muito comuns, mesmo para a área de fototérmica, para facilitar a leitura apresentaremos alguns deles na seção de resultados.

2.2.1 Teoria de lente térmica com excitação com perfil Gaussiano

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 [29] nos laboratórios da companhia Bell Telephone, nos (EUA). Entre os pesquisadores estavam os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. Cerqueira Leite. Eles observaram que a presença de amostras dentro da cavidade do laser de He-Ne induzia o aparecimento de transientes no detector provocados pela divergência ou convergência do feixe laser. Na década de 70 o efeito foi observado em amostras posicionadas fora da cavidade do laser [30]. A interpretação do fenômeno foi de que a energia do laser ao ser absorvida e convertida em calor provoca aumento local de temperatura na amostra, induzindo mudança no índice de refração com um perfil radial com formato de uma lente. Este efeito deu origem a técnica denominada de Espectroscopia de Lente Térmica (ELT ou LT).

Nos anos posteriores, vários arranjos experimentais foram desenvolvidos. Tem sido mostrado que a configuração denominada de descasada é a mais sensível já encontrada [31]. Ela demanda o uso de dois feixes lasers, um para gerar a lente térmica, denominado feixe de excitação, e outro para provar a lente, denominado feixe de prova. Eles são arranjos de modo a se obter dois lasers com diâmetros diferentes na posição $L/2$ da amostra, com L sendo a espessura da amostra.

O efeito de lente térmica depende do coeficiente de absorção óptica, da polarizabilidade eletrônica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado. O desenvolvimento da lente térmica ocorre em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, que é o período necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado.

Em 1992, Shen e colaboradores [32] propuseram a modelagem teórica para a configuração descasada. Este tratamento foi realizado considerando-se o laser de excitação com perfil de intensidade gaussiano. A seguir, esse modelo será brevemente apresentado, permitindo que a descrição do perfil tipo degrau mostrada no capítulo 3 possa ser a ele comparada.

No experimento de LT no modo descasado, esquematizado na Figura 2.2, um feixe laser (laser de excitação) de onda contínua, TEM₀₀ Gaussiano [29] incide em uma amostra fracamente absorvedora, criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de baixa intensidade e quase colinear com esse, também incide sobre a amostra (laser de prova). Toma-se a cintura do laser de prova como a origem de coordenadas, e o eixo óptico do laser de excitação como o eixo z . A amostra é colocada em z_1 , e o plano do detector em $z_1 + z_2$. Aqui ω_e é o raio do laser de prova na amostra, ou $\omega_{1p} = \omega_p(z_1)$, ω_{0p} é o raio do laser de prova na cintura do feixe de prova, ou $\omega_{0p} = \omega_p(0)$ e ω_e é o raio do laser de excitação na cintura do feixe de excitação, ou $\omega_{0e} = \omega_e(0)$, coincidente com o centro da amostra, em $L/2$.

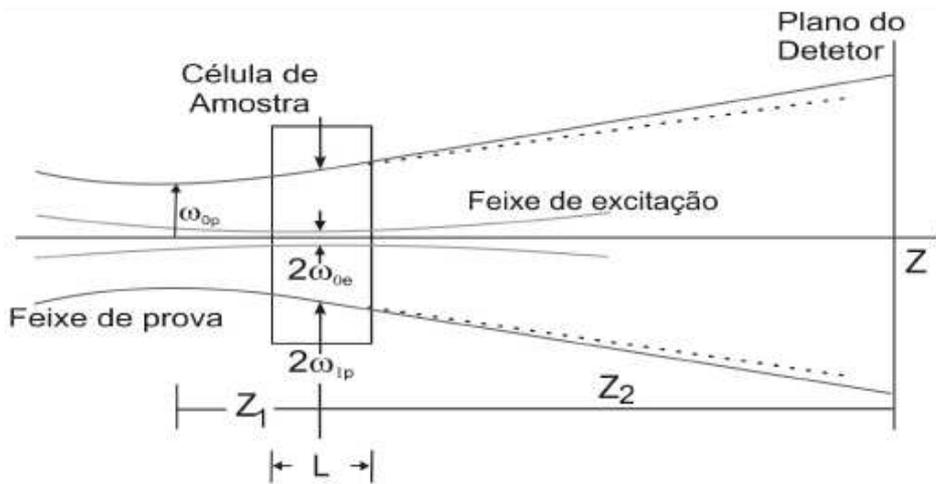


Figura 2.2 - Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de LT em modo descasado.

A dedução do modelo teórico de LT em duas dimensões ($2D$ por ser considerado apenas a direção ao decorrer do cilindro que o laser forma mais a direção radial da amostra) segue três passos básicos:

(1º) Encontrar uma expressão para o aumento local da temperatura induzido por um feixe laser de perfil gaussiano, a qual deve ter dependência explícita de r (raio) e t (tempo), ou seja, $\Delta T(r,t)$;

(2º) determinar a variação do índice de refração ou caminho óptico com a temperatura na região do aquecimento, respectivamente, para líquidos e sólidos (dn/dT ou ds/dT) a partir de $\Delta T(r, t)$;

(3º) Calcular a intensidade do campo elétrico do laser de prova no detector em função do tempo, após o feixe passar pela região da lente térmica. Para isto utiliza-se a teoria de difração de Fresnel.

Considerando o sistema em coordenadas cilíndricas, o perfil de temperatura dentro de uma amostra semi-infinita, é descrito como a solução da equação diferencial de condução de calor† que é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - \frac{k}{c\rho}\nabla^2T(r, z, t) = Q(r, z) \quad (2.1)$$

Sendo que sua solução é dada por:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c_p \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \right) \exp\left(\frac{-2r^2 / \omega_{0e}^2}{1 + (2t'/t_c)} \right) dt' \quad (2.2)$$

com

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad D = \frac{\kappa}{\rho c_p}. \quad (2.3)$$

t_c é um tempo característico relacionado com a formação da lente térmica, D é a difusividade térmica, ρ é a densidade de massa da amostra, k é a condutividade térmica, P_e é a potência do feixe do laser de excitação, A_e é o coeficiente de absorção óptica e c_p o calor específico da amostra.

A expressão (2.2) trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo do eixo z , e a amostra como um meio infinito em relação aos raios dos feixes de excitação, ω_{0e} e de prova, ω_{1p} . É suposto, também, que toda a energia absorvida é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer luminescência, deve-se acrescentar um fator $\phi = (\eta, \lambda_{em}, \lambda_{ex})$ à expressão (2.2). η é a eficiência quântica da luminescência e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão.

† A teoria para o cálculo do aumento local da temperatura na amostra, a conseqüente variação do índice de refração ou caminho óptico e as distorções provocadas na frente de onda do feixe de prova, induzidos pela lente térmica gerada, exige um tratamento teórico que já foi descrito em outras teses do grupo. Para maiores detalhes, veja [32]-[35].

As variações da temperatura, espacial e temporalmente, provocam uma distribuição do índice de refração no espaço e no tempo. A variação do índice de refração na amostra funciona como um elemento óptico provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova [33], com a forma:

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta_{LT}}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (2.4)$$

Aqui definido como

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)^* \phi. \quad (2.5)$$

λ_p é o comprimento de onda do feixe do laser de prova, (ds/dT) é o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico da amostra no comprimento de onda λ_p . $P_e A_e L = P_{ABS}$ é a potência absorvida.

O próximo passo é determinar que efeitos este deslocamento de fase devido à distribuição do índice de refração tem sobre a intensidade do feixe para pontos sobre o eixo distante da amostra. Usando a teoria de difração de Fresnel, a variação da intensidade do feixe do laser de prova no detector, após passar pela lente térmica, pode ser escrita como $I(t) = |U_p(z_1 + z_2, t)|^2$. Com $U_p(z_1 + z_2, t)$ sendo a amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector, definido como:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp^{i\phi} \exp(-(1+iV)g) dg. \quad (2.6)$$

Com $g = (r/\omega_p)^2$.

Em (2.6), C é uma constante, $V = z_1/z_c$ e z_c é a distância confocal do feixe de prova. Substituindo (2.4) em (2.6), resolvendo as integrais e fazendo o módulo ao quadrado, obtém-se a intensidade do feixe do laser de prova, após passar pela lente térmica, no detector, como

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_{LT}}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (2.7)$$

com $m = (\omega_p / \omega_{0e})^2$. Os parâmetros m e v são parâmetros geométricos do sistema e são determinados separadamente. Para maiores detalhes veja P. R. B. Pedreira (2005) [34].

A Equação (2.7) é a descrição analítica do efeito de lente térmica, que é utilizada para ajustar os dados experimentais. Trata-se de uma equação resolvida no tempo que fornece θ_{LT} e t_c como grandezas físicas da amostra. Esta equação será empregada na análise dos resultados para se fazer comparação com aquela obtida a partir do tratamento com perfil de intensidade tipo degrau.

2.2.2 Célula fotoacústica aberta (OPC)

Em 1880, o escocês e inventor do telefone Alexander Graham Bell descobriu o efeito fotoacústico na mesma montagem experimental que testava seu fonofone. O referido efeito foi observado a partir da incidência de luz solar, modulada por sua própria voz, em um sólido que tinha a forma de um diafragma e que estava em contato com um tubo. Ele observou que o então fonofone produzia um som audível [36]. Posteriormente, Graham Bell estudou o efeito fotoacústico em líquidos e em gases, observando que os efeitos sonoros induzidos dependiam da natureza das substâncias expostas à radiação e ainda do respectivo comprimento de onda absorvido pelo corpo [37].

Sabia-se no século XIX que o aquecimento de um gás via absorção de luz numa câmara fechada gerava mudanças de pressão e de volume. A partir deste conceito, Lord Rayleigh [38] afirmou em 1881 que “a fonte primeira do sinal fotoacústico em discos finos e flexíveis é dada por sua vibração mecânica como consequência do aquecimento desigual gerado ao ser iluminado periodicamente”.

Graham Bell sugeriu que quando a luz modulada era incidida em uma amostra porosa, suas partículas se expandiam provocando um ciclo de expulsão e absorção do ar nesses poros. Rayleigh e Graham Bell foram contestados por Preece [39], que após suas experiências sugeriu a contração e a expansão do gás dentro da célula fotoacústica como sendo as causadoras do efeito. Além disso, Mercadier [40] propôs que o aquecimento periódico fazia vibrar a camada de gás em contato com a amostra. Esses são os dois processos que mais se aproximam dos mecanismos de geração do efeito fotoacústico como ele é entendido atualmente.

Com a invenção do microfone, a pesquisa envolvendo o efeito fotoacústico foi então retomada, inicialmente no estudo de gases. No entanto, somente na década de 70 do século passado é que, com a melhoria dos microfones e com a descrição teórica do efeito fotoacústico em sólidos, o efeito passou a ser muito utilizado na pesquisa científica como uma ferramenta importante para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais.

Parker [41], Rosencwaig [42] e Gersho [43] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas que permitiu o desenvolvimento de toda a teoria que descreve o fenômeno [44]. Em seus experimentos, eles demonstraram que o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula era o responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico, tratando-se, portanto, de um efeito fototérmico. Assim, a técnica passou a ser empregada nas mais diversas aplicações [43].

O efeito fotoacústico é gerado a partir do processo de absorção óptica de uma amostra que pode estar inserida ou funcionando como parte da vedação de uma célula fechada contendo um gás. Ao converter a energia absorvida em calor, há uma variação de temperatura na amostra que resulta em variação de pressão no gás em contato com a referida amostra. Ao se utilizar excitação modulada, este processo resulta na geração do sinal fotoacústico. Trata-se então, de um processo de interação em que as propriedades ópticas e térmicas da amostra definem a natureza do sinal fotoacústico gerado. Atualmente, sabe-se que o sinal fotoacústico pode ser gerado por pelo menos quatro mecanismos principais, sendo eles: difusão térmica, expansão térmica, efeito termoelástico e efeito fotobárico ‡.

Na técnica utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC) o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto de volume mínimo [45], sendo que uma de suas principais vantagens está no baixo custo do microfone. A amostra é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletreto formando a célula fotoacústica [46]. A Figura 2.3 mostra o esquema da OPC.

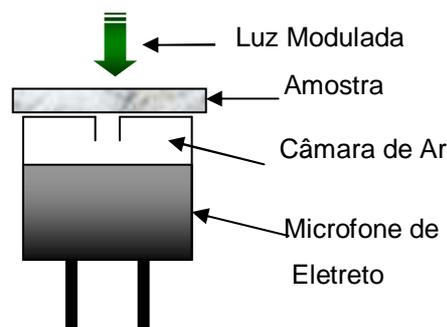


Figura 2.3 - Esquema da célula fotoacústica aberta (OPC) [47].

‡ O processo de interação que define a natureza da amostra, os quatro principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico e o modelo de difusão térmica proposto por RG já foram descritos em outras teses do grupo. Para maiores detalhes, veja [47]-[49].

A luz modulada pode ser tanto um laser como também uma lâmpada, entre outras fontes de radiação [50], uma vez que esta técnica é baseada na absorção superficial da luz na condição em que o coeficiente de absorção óptico é representado por uma função delta, denominada β_s . Como consequência, o sinal PA é induzido pelo calor gerado na superfície da amostra que, ou se propaga através da mesma até atingir e aquecer o gás via mecanismo de difusão térmica, ou induz flexão termoelástica em razão das bordas estarem presas ao suporte.

Aqui também o perfil de distribuição de intensidade da fonte de luz para excitação é importante. Deve-se garantir a condição de onda plana para se evitar a necessidade de se resolver a equação de difusão de calor em três dimensões. Portanto, o procedimento experimental a ser adotado nas medidas foi o de utilizar o feixe laser na configuração de perfil de intensidade tipo degrau.

O modelo teórico unidimensional para o mecanismo de difusão térmica para esta célula baseia-se no modelo de difusão de Rosencwaig-Gersho e determina as flutuações periódicas de pressão na célula fotoacústica a partir da solução das equações de difusão térmica. Sendo assim, a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG, na configuração de iluminação traseira na qual a absorção ocorre na superfície da amostra, é a parte não temporal da expressão da variação de pressão induzida pelo processo de excitação, como segue [42]:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (D_s D_g)^{1/2}}{2\pi L_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s L_s)} \quad (2.8)$$

Para uma amostra termicamente fina (TF), $\mu_s \gg L$ [43],[48], a equação se reduz a:

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (D_g)^{1/2} D_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 L_g k_s f^{3/2}} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad (2.9)$$

Em que P_0 é a pressão inicial, I_0 é a intensidade de luz incidente, D_i é a difusividade térmica, T_0 é a temperatura inicial antes da excitação e f é a frequência de modulação da luz, com $f = \omega / 2\pi$. L_g é o comprimento da coluna de gás, e γ é a razão do calor específico a pressão constante com o calor específico a volume constante. Os índices s e g representam amostra e gás, respectivamente. Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-3/2}$ quando a frequência de modulação aumenta. Para o caso termicamente grosso (TG) $\mu_s \ll 1$ a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (D_s D_g)^{1/2}}{\pi T_0 L_g k_s f} \exp \left[-L \left(\frac{\pi f}{D_s} \right)^{1/2} \right] e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - LD_s)} \quad (2.10)$$

Para a amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico (S) que decresce exponencialmente com $f^{1/2}$ é dada por:

$$S = \frac{B}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (2.11)$$

Sendo B uma constante que depende de δP , do tamanho da coluna de gás, entre outros parâmetros. Aqui:

$$b = \sqrt{\frac{\pi L^2}{D_s}} \quad (2.12)$$

A difusividade térmica D_s pode ser obtida por meio do ajuste do sinal fotoacústico para se obter o coeficiente b . Assim, com a espessura da amostra a Equação (2.12) pode ser utilizada para o cálculo da difusividade térmica.

A existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra causa o efeito de curvatura termoelástica e expansão térmica na direção do eixo z dessa amostra. Esse efeito, em geral é dominante em altas frequências de modulação. A Figura 2.4 mostra o esquema da contribuição termoelástica.

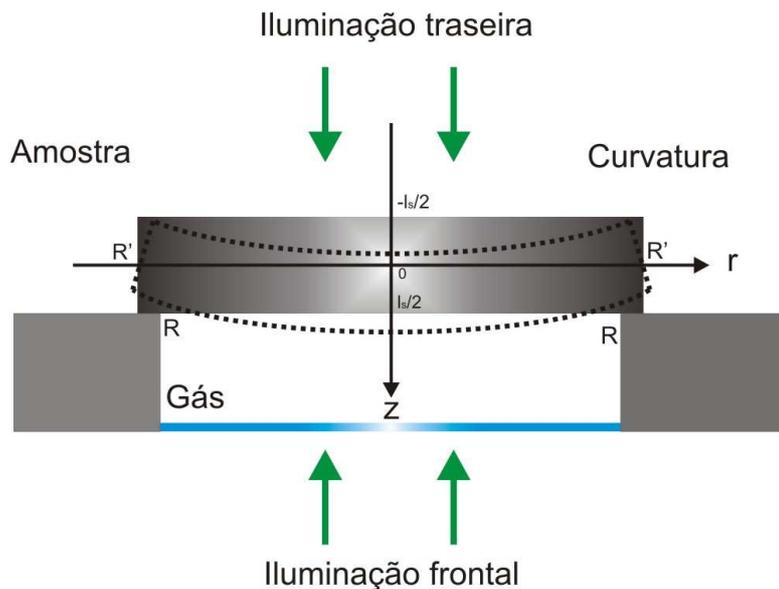


Figura 2.4 - Demonstração da contribuição termoelástica em uma amostra.

A contribuição termoelástica para o sinal fotoacústico foi demonstrada por Rousset e colaboradores [37][51]. O modelo teórico proposto sugere uma solução geral e prevê deslocamentos em duas direções distintas na amostra.

- u_r direção radial
- u_z direção normal ao plano da amostra

Rousset sugeriu que os deslocamentos da amostra nas direções radial e normal ao plano poderiam ser escritos como:

$$u_r(r, z) = r\alpha_T (\langle \tau \rangle + \langle T \rangle) \quad (2.13)$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left[\frac{R^2 - r^2}{2} \langle \tau \rangle + \frac{1+\nu}{1-\nu} L_s \langle T \rangle - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\left(z^2 - \frac{L_s^2}{4} \right) \langle \tau \rangle + 2 \left(z - \frac{L_s}{2} \right) \langle T \rangle \right) \right] \quad (2.14)$$

Sendo $\langle \tau \rangle$ o valor médio do gradiente de temperatura na amostra e $\langle T \rangle$ o valor médio da temperatura na direção z. As equações são escritas na forma:

$$\langle \tau \rangle = \frac{12}{L_s^3} \int_{-L_s/2}^{L_s/2} z \theta_s dz \quad (2.15)$$

$$\langle T \rangle = \frac{1}{L_s} \int_{-L_s/2}^{L_s/2} \theta_s dz \quad (2.16)$$

A solução geral na forma integral para a temperatura na superfície da amostra é dada por:

$$\theta_{opc} \left(\frac{L_s}{2}, t \right) = \frac{-1}{k_s \sigma_s} \int_{-L_s/2}^{L_s/2} \left[\frac{(b-1)e^{-\sigma_g \left(z + \frac{L_g}{2} \right)} - (b+1)e^{\sigma_g \left(z + \frac{L_g}{2} \right)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s L_g} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s L_g}} \right] f(z, t) dz \quad (2.17)$$

Sendo que: $b = k_b a_b / k_s a_s$ e $g = k_g a_g / k_s a_s$, com $a_s = (\pi f / D_s)^{1/2}$ e $a_g = (\pi f / D_g)^{1/2}$. A partir dessa equação, θ_s pode ser calculado considerando uma profundidade z_0 . O termo que representa a fonte de calor é dado por:

$$f(z_0) = -\beta_s I_0 \delta(z_0) \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) em (2.17) obtém-se:

$$\theta_s \left(\frac{L_s}{2} \right) = \frac{\beta_s I_0}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh \left[\sigma_s \left(z - \frac{L_g}{2} \right) \right]}{\sinh h(\sigma_s L_s)} \quad (2.19)$$

β_s é o coeficiente de absorção adimensional, “+” representa o sinal para uma incidência frontal e “-” para uma incidência traseira.

Como no estudo desse trabalho houve apenas a incidência traseira, as equações demonstradas a partir daqui serão somente para esse caso específico.

Substituindo a equação (2.19) na equação (2.15) e na equação (2.16), pode-se analisar o deslocamento $u_z = (r, z)$. Na região de frequência na qual a amostra é considerada termicamente grossa ($\mu_s \ll L_s$), o efeito de curvatura termoelástico por si mesmo é dominante quando $R > L_s$ e o valor de $u_z(r, z)$ em $z = L_s/2$ pode ser escrito como:

$$u_z \left(r, \frac{L_s}{2} \right) = \alpha_T \left[\frac{6(R^2 - r^2)}{L_g^3 \sigma_g^3 k_g} \beta I_0 \left(\frac{\cosh \sigma_s L_s - \frac{\sigma_s L_g}{2} \sinh \sigma_s L_s - 1}{\sinh \sigma_s L_s} \right) \right] \quad (2.20)$$

A contribuição deste deslocamento para a pressão na célula é dada por:

$$P_c = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^{R'} 2\pi \mu_g u_z \left(r, \frac{L_s}{2} \right) dr, \quad (2.21)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{3\gamma P_0 \beta I_0 R'^4}{R^2 L_s^3 \sigma_s^2 k_s L_g \sigma_g} \alpha_T \left(\frac{D_s}{D_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\cosh \sigma_s L_s - \frac{\sigma_s L_s}{2} \sinh \sigma_s L_s - 1}{\sinh \sigma_s L_s} \right) \\ &= C_1 C_2 \frac{1}{\sigma_s^2 \sigma_g} \left(\frac{\cosh(\sigma_s L_s) - \frac{\sigma_s L_s}{2} \sinh \sigma_s L_s - 1}{\sinh \sigma_s L_s} \right). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Em (2.22), $C_1 = \gamma P_0 \beta I_0 / T_0 k_s L_g$ e $C_2 = 3R'^4 T_0 \alpha_T \sqrt{D_s/D_g} / (R^2 L_s^3)$; V_0 é o volume inicial da célula, antes da incidência do feixe de luz.

O próximo passo, portanto, é somar as duas equações correspondentes ao mecanismo de difusão térmica e ao efeito termoelástico para a obtenção da equação completa que descreve o sinal fotoacústico para o método usando na célula aberta. Tomando a parte não temporal da equação (2.18), a pressão devida ao efeito de difusão do calor é dada por:

$$P_d = \frac{\gamma P_0}{T_0 L_g} \int_0^{2\pi\mu_s} \theta_s \left(\frac{L_s}{2} \right) e^{-\sigma_s z} dz \quad (2.23)$$

Usando $\theta_s (L_s / 2)$ dado na equação (2.19), tem-se:

$$P_d = \frac{\gamma P_0 \beta I_0}{T_0 k_s L_g \sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s L_s} \quad (2.24)$$

$$P_d = C_1 \frac{1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s L_s} \quad (2.25)$$

Assim, finalmente as equações (2.24) e (2.21) para os dois mecanismos de geração de sinal podem ser escritas em termos de exponenciais de tal forma que [49]:

$$P_c = C_1 C_2 \frac{1}{\sigma_s^2 \sigma_g} \left[\frac{\left(\frac{e^{-\sigma_s L_s}}{2} + \frac{e^{\sigma_s L_s}}{2} \right) - \frac{\sigma_s L_s}{2} \left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s L_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s L_s} \right) - 1}{\left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s L_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s L_s} \right)} \right] \quad (2.26)$$

$$P_d = C_1 \frac{1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s L_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s L_s} \right)} \quad (2.27)$$

Segundo McDonald e Wetzel [52], a pressão total na célula é dada por:

$$P = P_d + P_c \quad (2.28)$$

$\sigma_s = (1+i)a_s$, $\sigma_g = (1+i)a_g$ e também $a_s = 1/\mu$ e $\mu = \sqrt{D/\pi f}$. Assim, é possível obter o valor do coeficiente de difusão térmica $a_s = (\pi f / D_s)^{1/2}$ e $a_g = (\pi f / D_g)^{1/2}$. Sabendo ainda que o sinal é dado pela expressão

$$S = (P * P^*)^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

e substituindo a equação (2.28) na equação (2.29), obtém-se a equação geral para o sinal fotoacústico contendo a contribuição termoelástica mais a contribuição de difusão térmica. Assim, o modelo dado pela equação (2.29) é:

$$S = \frac{C_1}{4a_s a_s^2 (\text{Cos}(2a_s L) - \text{Cosh}(2a_s L))^{1/2}} \left\{ -4(2a_s^2 - 2a_s C_2 + C_2^2) + \right. \\ \left. + C_2^2 (-2 + a_s^2 L^2) \text{Cos}(2a_s L) + C_2 \left[-C_2 (2 + a_s^2 L^2) \text{Cosh}(2a_s L) - \right. \right. \\ \left. \left. + 2a_s C_2 L \text{Sin}(2a_s L) - 4a_s (-2a_s + C_2) L \text{Cos}(a_s L) + 2 \text{Sin}(a_s L) \right] \text{Sinh}(a_s L) \right. \\ \left. + 4 \text{Cosh}(a_s L) (2(-a_s + C_2) \text{Cos}(a_s L) + a_s C_2 L \text{Sin}(a_s L) + a_s C_2 L \text{Sinh}(a_s L)) \right\}^{1/2} \quad (2.30)$$

Embora a contribuição termoelástica normalmente se manifeste em altas frequências, alguns materiais podem apresentar esse efeito em frequências mais baixas. A Figura 2.5 mostra uma simulação realizada com a equação (2.30) variando-se os parâmetros referentes às contribuições de difusão térmica e termoelástica. Os parâmetros utilizados para a simulação estão indicados na figura.

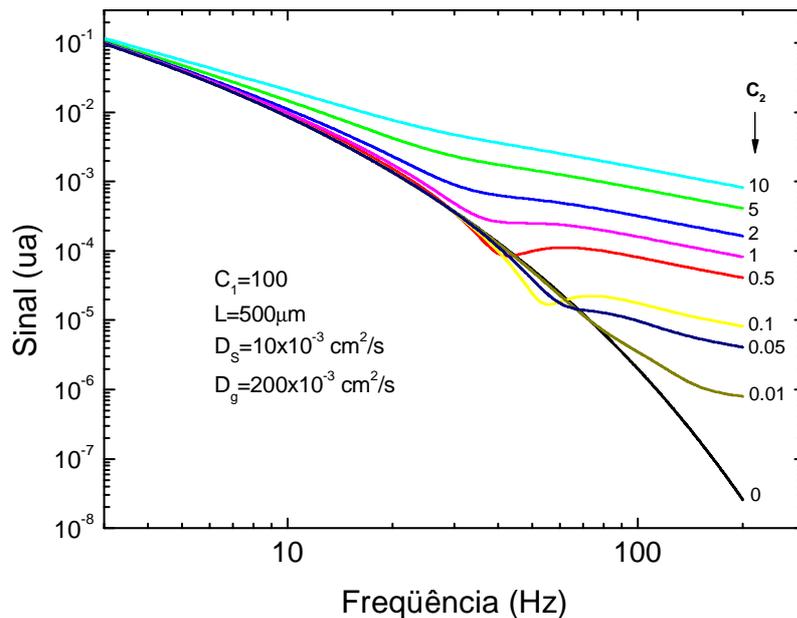


Figura 2.5 - Simulação da contribuição de difusão térmica juntamente com a contribuição termoelástica.

A curva para $C_2 = 0$ mostra apenas a contribuição de difusão térmica para a variação de pressão na célula. À medida que o parâmetro C_2 é considerado, há uma mudança na forma da curva do sinal que aumenta para a região de frequências mais altas e diminui para as mais baixas. Essa mudança na forma do sinal é referente à

contribuição termoelástica já que o parâmetro C_2 está conectado apenas com esse mecanismo de geração do sinal fotoacústico. A expressão 2.29 para os dois mecanismos será empregada na análise dos resultados obtidos nas amostras da camada catalisadora.

2.2.3 Espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS)

O método de deflexão fototérmica (PDS) tem como princípio a variação do índice de refração devido ao aquecimento da amostra por luz modulada, também conhecido como efeito miragem. Ou seja, a técnica PDS consiste de um feixe de excitação com intensidade modulada incidindo sobre a superfície de uma amostra, que ao absorver a radiação pode causar aquecimento periódico. O calor proveniente da amostra se dissipa gerando uma modulação do índice de refração do meio adjacente à superfície do material. Um segundo laser de menor potência (laser de prova) passa rasante à superfície da amostra, sofrendo uma deflexão periódica sincronizada à modulação do laser de excitação, proporcional ao gradiente de temperatura sofrida na superfície da amostra. A amplitude e a fase dessa deflexão pode ser medida por meio de um sensor de posição, como mostrado na Figura 2.6.

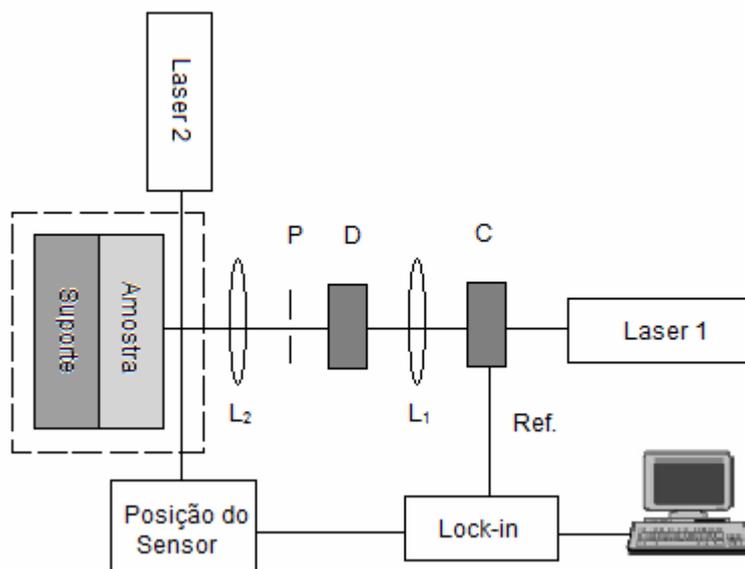


Figura 2.6 - Ilustração esquemática do aparato experimental das medidas de deflexão fototérmica. L_1 e L_2 são as lentes, C representa o chopper, D o difusor de luz e P a fenda.

O modelo teórico da técnica PDS pode ser descrito em quatro passos principais:

- (1°) Calcular o gradiente de temperatura na amostra devido à absorção óptica;
- (2°) avaliar a mudança no índice de refração do ar e depois a mudança de fase do feixe de prova causado pelo gradiente de temperatura;
- (3°) usar a teoria da difração de Fresnel para calcular a distribuição do campo do feixe de prova no plano do detector, expandindo o termo exponencial contendo a mudança de fase em série de Taylor;
- (4°) calcular a intensidade do padrão de distribuição e o sinal PD das respostas dos harmônicos fundamentais e secundários.

A integral da intensidade no plano do detector é independente da distância da deflexão [53]. O sinal da PDS é dado por:

$$S_{PD} \cong \varphi \mu_x = m_1 e^{-m_2 \sqrt{f}^*} \quad (2.31)$$

Sendo m_1 e m_2 dados por:

$$m_1 = \frac{1}{2} \varphi I_0 \frac{dn}{dT} z_D \frac{1}{\sqrt{\alpha_g}} \frac{1}{E_s} = \frac{C\varphi}{E_s} \quad (2.32)$$

$$m_2 = a \sqrt{\pi / \alpha_g} \quad (2.33)$$

Sendo φ o fator instrumental (sensor + lockin), α_g e dn/dT são as propriedades da deflexão média, sendo que α_g é o coeficiente de difusão térmica e dn/dT é o coeficiente de temperatura do índice de refração. a e z_D são os parâmetros experimentais, sendo que a é a distância do centro do feixe de prova à superfície da amostra e z_D é a distância entre o detector e a região do miragem. d e ω descrevem o feixe incidido onde d é o diâmetro do feixe de prova e ω é a frequência angular do modulador, chopper [54].

A primeira ordem do sinal PD é linearmente proporcional a intensidade do feixe incidente, enquanto que o segundo harmônico varia de forma quadrática da intensidade do feixe incidente.

O sinal dos harmônicos fundamental e secundário aumentam com o gradiente de temperatura na superfície, com a espessura da região do miragem (para um dado θ_T) e com a distância da região do miragem ao detector, z_D . O sinal da deflexão do segundo harmônico também depende da configuração do feixe de prova $q_r / q_i = (z_M z_D + z_M^2 + z_c^2) / (z_D z_c)$. Quando $z_M = 0$, o sinal de segunda ordem é proporcional a z_c / z_D ; quando $z_M \neq 0$, o sinal do segundo harmônico é proporcional principalmente a z_M / z_c , independente de z_D . Assim, a amplitude do sinal do segundo harmônico é 1% menor que o harmônico fundamental. Selecionando parâmetros configurados

apropriadamente, tais como q_r e q_i e um grande dn/dT pode-se aumentar o sinal do segundo harmônico.

No ajuste dos dados da PDS, m_1 e m_2 são fornecidos. Pela equação (2.33), é possível observar que os parâmetros nela contidos são conhecidos na literatura e, portanto, essa equação não fornece nenhum novo dado. Agora, analisando a equação (2.32), é possível obter o valor da efusividade térmica E_s calculando-se os valores das constantes C e φ medindo-se primeiramente uma amostra padrão com seus respectivos valores conhecidos na literatura, como foi o caso da amostra de carbono vítreo utilizado nas medidas como amostra padrão.

Uma vez encontrado os valores dessas constantes medindo-se o carbono vítreo, foi possível então medir as amostras da camada catalisadora para encontrar a efusividade térmica das mesmas.

2.3 Interferometria Óptica (IO)

Para tratar o fenômeno da interferência consideremos, por exemplo, uma placa plana paralela de material transparente, isotrópica, e com índice de refração uniforme, iluminada por um feixe de luz S monocromático, conforme mostra a Figura 2.7.

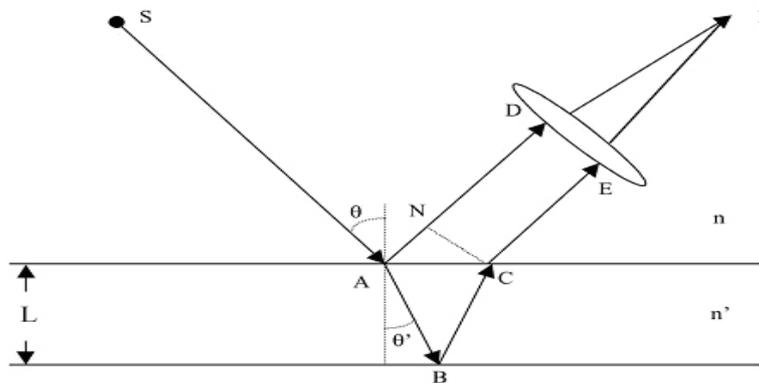


Figura 2.7 - Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão com formação de franjas de interferência em um ponto P.

n' e n representam os índices de refração da placa e da vizinhança do meio, respectivamente. L é a espessura da placa e θ e θ' são os ângulos de incidência e refração em relação à normal, respectivamente.

A diferença de caminho óptico ΔS entre dois feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da amostra é expressa por [58]:

$$\Delta S = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (2.34)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, pode-se escrever

$$\Delta S = 2nL = \lambda m . \quad (2.35)$$

Os máximos de interferência são obtidos quando esta diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro (m) de comprimentos de onda, ou seja,

$$\Delta S = 2nL = \lambda m \text{ ou } S = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (2.36)$$

Os mínimos são obtidos quando m é igual a um número semi-inteiro de comprimentos de onda. Diferenciando em relação à temperatura e dividindo por L tem-se:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha_r = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right), \quad (2.37)$$

em que $\alpha_r = (1/L)(dL/dT)$ é o coeficiente linear da expansão térmica, na direção do feixe incidente. Definindo,

$$\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad (2.38)$$

tem-se:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (2.39)$$

Como para as medidas dos combustíveis a amostra líquida é colocada em uma cubeta de quartzo, cujo coeficiente de expansão térmica é muito pequeno ($6.10^{-7} K^{-1}$) se comparado ao coeficiente térmico do índice de refração da amostra, pode-se desprezar a expansão na direção de propagação do feixe, e assim escrever:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (2.40)$$

Em que λ é o comprimento de onda do laser utilizado, α é o coeficiente térmico da expansão linear e dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de

temperatura dT . Esta é a equação de ajuste dos dados experimentais. Uma descrição mais detalhada do experimento e das considerações teóricas pode ser encontrada na referência [58].

O arranjo experimental para as medidas interferométricas está mostrado na Figura 2.8.

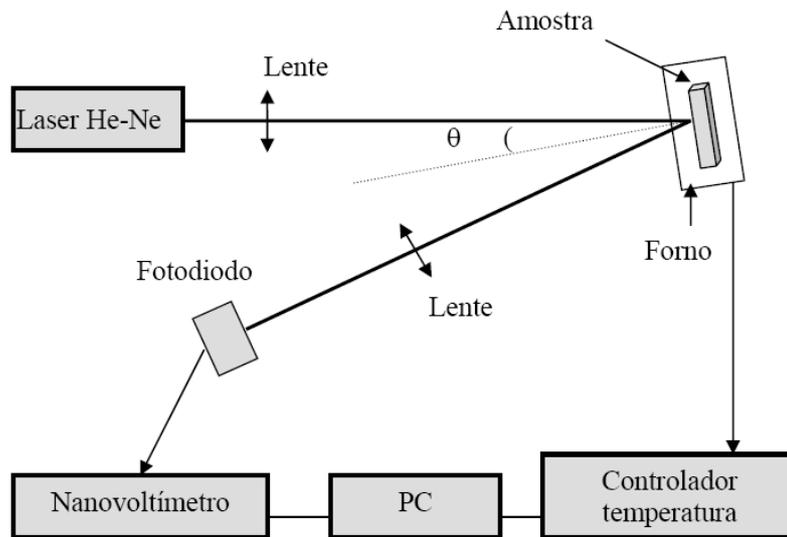


Figura 2.8 - Arranjo experimental da técnica de interferometria óptica utilizada para determinação do coeficiente térmico da diferença do índice de refração (dn/dT).

Um laser de He-Ne ($\lambda=543,7$ nm) passa por uma lente divergente e é refletido pelas superfícies da amostra, incidindo com um ângulo de aproximadamente $\theta \approx 0,8^\circ$, como mostra a Figura 2.8.

As amostras foram inseridas em cubetas de espessura $L=5\text{mm}$, as quais atuam como um interferômetro de Fabri-Perot. As múltiplas reflexões sofridas pelo feixe laser irão formar franjas de interferência.

Nessa condição, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é da ordem de 5mm , o qual tem um diâmetro de 3mm . A amostra é colocada em um forno resistivo, aquecido por um controlador de temperatura (Lake-Shore, 340) usando um sensor calibrado $PT-100$. Os experimentos foram feitos de 15°C a 50°C , com uma taxa de variação de temperatura de $0,3^\circ\text{C}$ por minuto. O aquecimento da amostra causa uma mudança no padrão das franjas, e essa mudança na intensidade é detectada pelo fotodiodo. A variação do sinal é medida por um nano-voltímetro (Keithley, 2182) e armazenada em um microcomputador para análise.

Na Figura 2.9 um exemplo de um interferograma é mostrado em função da temperatura. Ele foi feito em uma amostra do combustível diesel ($F6-418$).

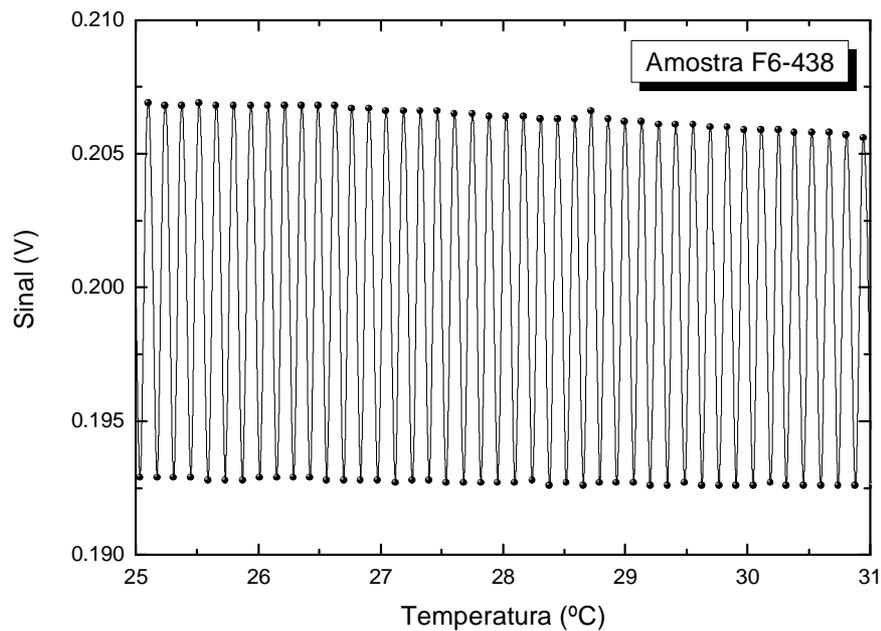


Figura 2.9 - Interferograma típico de uma amostra do combustível diesel.

A variação do número de franjas em função da temperatura, dm/dT , está relacionada com o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico (dn/dT) por meio da equação (2.39). É importante ressaltar que o (ds/dT) só depende do espaçamento entre as franjas e não da intensidade das mesmas [58]. Um fato importante de ser mencionado, é que embora as intensidades se apresentem de maneiras diferentes, por exemplo, em feixes de intensidades iguais, ou com múltiplos feixes, a posição dos máximos e mínimos em relação à fase é constante, conforme mostra a Figura 2.9. A medida do dn/dT é dependente deste fato, uma vez que as medidas de ds/dT dependem da posição dos máximos e mínimos em função da temperatura [59].

Capítulo 3

Excitação tipo degrau nas técnicas de lente térmica e de espelho térmico

Esse capítulo descreve os modelos teóricos para as espectroscopias de lente térmica e de espelho térmico no modo descasado resolvido no tempo utilizando a descrição para o caso no qual o laser de excitação seja contínuo (cw), e com perfil de intensidade tipo degrau.

3.1 Introdução

Embora as técnicas PT tenham sido aplicadas em várias áreas, o alto custo e o número limitado de comprimentos de onda dos lasers com perfil de intensidade gaussiano TEM_{00} , dificulta a disseminação de montagens experimentais nos laboratórios de pesquisa. Assim, seria desejável o uso de fontes de excitação com perfil de intensidade não gaussiano.

Recentemente, B.C. Li e colaboradores apresentaram uma configuração experimental para a técnica de LT pulsada [60],[61] utilizando-se um laser de excitação com perfil de intensidade tipo degrau. No entanto, os referidos autores não desenvolveram um modelo teórico analítico para o método, de modo que pudessem determinar as propriedades físicas das amostras medidas de forma quantitativa.

Nesse capítulo, está descrito os modelos teóricos para as espectroscopias de lente térmica e de espelho térmico no modo descasado utilizando a descrição para o

caso no qual o laser de excitação seja contínuo, cw, e com perfil de intensidade tipo degrau.

Para as duas técnicas, o procedimento adotado segue essencialmente três passos principais, a saber: solução da equação de difusão de calor para o cálculo da distribuição radial e temporal da temperatura na amostra; determinação da variação do índice de refração na amostra induzida pela referida variação de temperatura; determinação da intensidade do laser de prova no detector, após o mesmo adquirir distorção na sua frente de onda induzida pela lente térmica ou pelo espelho térmico. A teoria de difração de Fresnel será empregada em razão da natureza aberrante dos efeitos de lente térmica e do espelho térmico, e o tratamento será feito para a condição experimental resolvida no tempo, ou seja, com dependência temporal explícita nas equações.

Iniciando para o caso da técnica de lente térmica. A Figura 3.1 mostra novamente o esquema do experimento de LT no modo descasado. Um laser de excitação cw com perfil de intensidade tipo degrau excita uma amostra de espessura L , causando o efeito de lente térmica. Um laser de prova gaussiano TEM₀₀ de baixa intensidade, quase colinear com o feixe de excitação, é refratado na amostra e prova a LT. Nessa configuração é assumido que: i) as dimensões radiais da amostra em relação ao plano de incidência dos lasers são grandes comparadas com o raio do feixe de excitação e de prova, para se evitar efeitos de borda, ii) a intensidade do laser de excitação deve ser escolhida de modo a se garantir que o raio do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra, e que o mesmo seja uniforme ao longo da direção z . É importante lembrar que o efeito de LT só pode ser induzido em amostras transparentes ou semi-transparentes aos dois feixes.

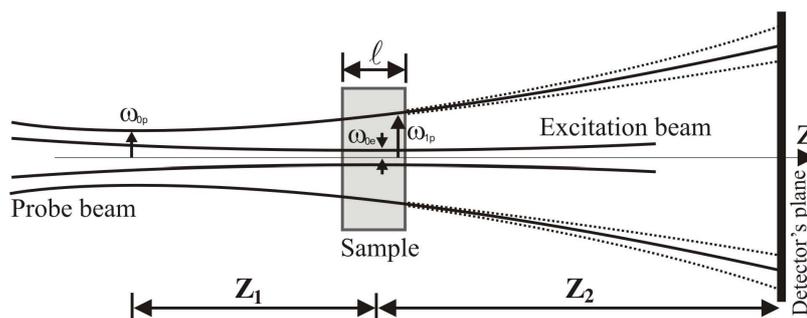


Figura 3.1 - Esquema do efeito de lente térmica na configuração de dois feixes descasados [31].

A Figura 3.2 mostra o esquema do experimento para a técnica de ET, utilizando-se também a configuração no modo descasado. Neste caso, o aquecimento causado pelo feixe de excitação desloca a superfície da amostra fazendo com que parte do feixe de prova seja refletido com sua frente de onda deformada. Esta distor-

ção é detectada no detector. Diferente do caso da LT, este efeito pode ser detectado tanto em amostras transparentes como em opacas.

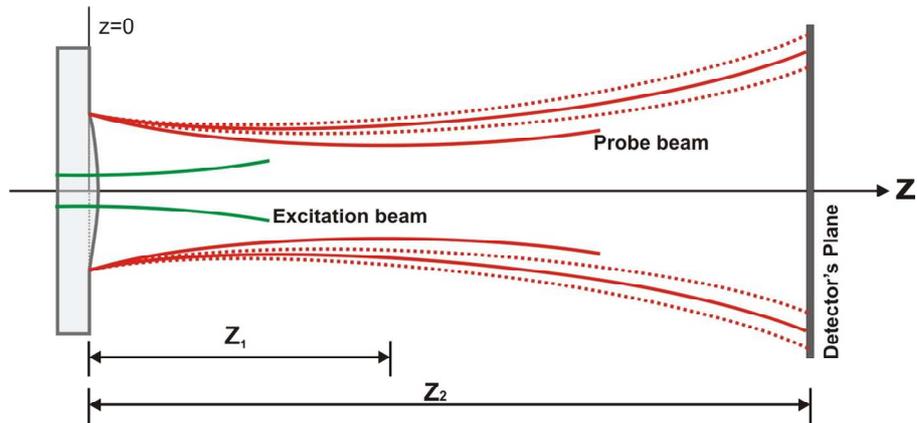


Figura 3.2 - Esquema do efeito de espelho térmico na configuração desfasada.

3.2 Teoria

3.2.1 Criando um perfil de intensidade tipo degrau

As intensidades dos feixes de excitação tipo degrau $I_{TH}(r)$ e do feixe Gaussiano $I_G(r)$ podem ser expressas por [21],[62]

$$\begin{aligned}
 I_{TH}(r) &= \frac{P_e}{\pi\omega_{0e}^2} U(\omega_{0e} - r) \\
 I_G(r) &= \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e})
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

no qual P_e é a potência do laser e ω_{0e} o raio do feixe. A função degrau $U(r)$ é zero para um argumento negativo. A Figura 3.3 mostra a simulação da diferença entre a distribuição de intensidade para os perfis tipo degrau ou Gaussiano.

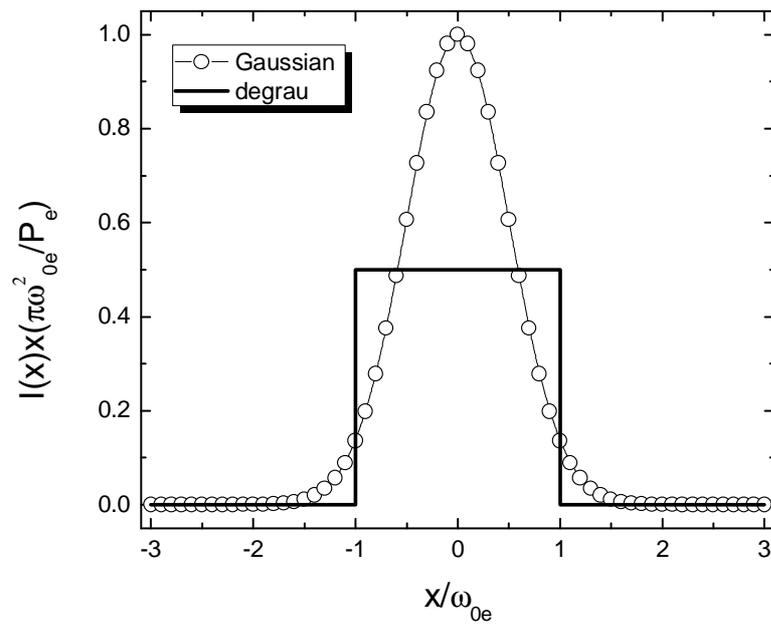


Figura 3.3 – Ilustração da distribuição da intensidade de um corte transversal para os perfis tipo degrau e Gaussiano com $y = 0$.

No caso de um laser multi-modo, o perfil não é definido podendo conter diferentes distribuições de intensidade, como mostrado na Figura 3.4.

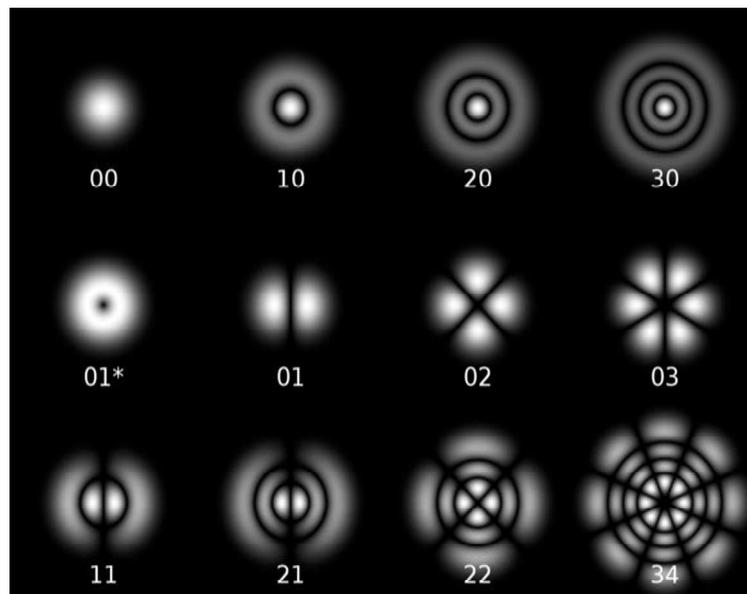


Figura 3.4 - Demonstração de alguns perfis de intensidade de lasers. O Gaussiano, TEM_{00} , tem sido o mais usado, em especial na técnica de LT e é identificado pelo índice 00. Os demais índices são reconhecidos pelos seus respectivos perfis [63].

Para tornar um laser multi-modo em um com perfil tipo degrau, é necessário expandir o feixe com uma lente de tal forma a permitir a seleção da região mais homogênea, conforme mostrado na Figura 3.5. Com a utilização de uma fenda (íris), ocorrerá difração no feixe com geração de diferença de fase [64]. Com deslocamentos verticais na posição da fenda pode-se escolher a posição onde o feixe é mais homogêneo. A segunda lente, assim como a câmera CCD, é movida horizontalmente para se encontrar o ponto em que o objeto, no caso o feixe na íris, seja focado na posição da câmera, onde não haverá difração (ou seja, a segunda lente recompõe a frente de onda que sofreu variação de fase ao passar pela íris), como ilustrado na Figura 3.5. Em outras palavras, somente no foco da segunda lente que o objeto projetado não sofrerá efeitos de difração. Desta forma o feixe apresentará distribuição homogênea de intensidade, com um perfil tipo degrau.

Como um laser multi-modo pode conter vários perfis misturados, é necessário que o feixe seja expandido de tal forma que possibilite a obtenção de uma região homogênea. No arranjo para as duas técnicas, ao usar uma lente com foco de aproximadamente 2 cm para expandir o feixe, uma íris com diâmetro de aproximadamente $d \sim 1mm$ e uma lente de distância focal de $f \sim 25cm$, foi observado que o objeto na câmera CCD localizado no campo distante, ou seja, na posição da amostra, apresentava perfil de intensidade tipo degrau, como será visto mais adiante. A foto da Figura 3.5 foi obtida com a câmera CCD, ou seja, é a foto real da condição experimental utilizada nas medidas.

Para o desenvolvimento dos modelos teóricos é necessário seguir três passos:

- 1) Determinar o aumento local da temperatura induzido pelo feixe de excitação tipo degrau $\Delta T(r,t)$;
- 2) determinar a variação do caminho óptico ds/dT para a LT e a deformação superficial h para o espelho térmico, ambas induzidas pela variação de temperatura $\Delta T(r,t)$ na amostra, gerando uma diferença de fase na frente de onda do laser de prova (com perfil de intensidade gaussiano);
- 3) determinar a intensidade $I(t)$ do laser de prova na posição do detector (fotodiodo).

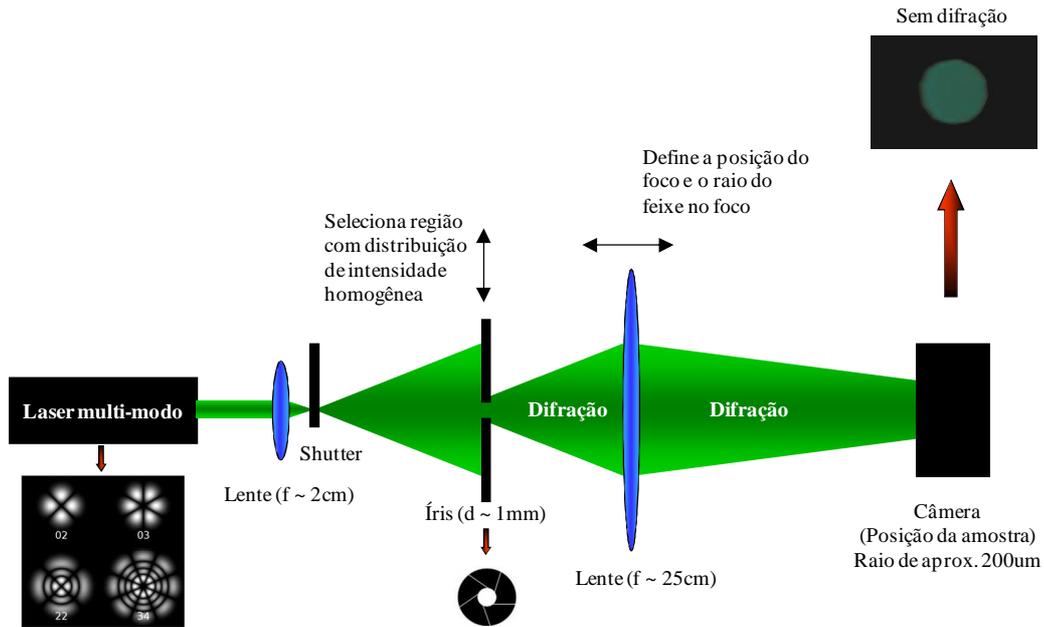


Figura 3.5 - Aparato experimental para se obter perfil tipo degrau a partir de um laser multi-modo. A figura mostra a região onde há difração do feixe após o mesmo passar por uma íris. O laser multi-modo é representado na figura por possíveis sobreposições ou misturas de perfis. A câmera CCD posicionada no lugar da amostra captou o feixe expandido mostrando ser homogêneo.

3.2.2 Gradiente de temperatura

Para prosseguir com o primeiro passo e encontrar o aumento local da temperatura na amostra considera-se um laser de excitação com perfil de intensidade tipo degrau, ou seja, pode ser descrito pela função degrau $U(\omega_0 - r)$.

A distribuição do gradiente de temperatura, $T(r, z, t)$, numa amostra isotrópica é dada pela solução da equação diferencial de difusão de calor [62],[65]

$$c\rho \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - k\nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z), \quad (3.2)$$

com a condição inicial $T(r, z, 0) = 0$ e com as condições de contorno $T(\infty, z, t) = 0$ e $\partial T(r, z, t) / \partial z |_{z=0} = 0$. ρ é a densidade de massa, c o calor específico e k a condutividade térmica da amostra. $Q(r, z, t)$ é o termo de fonte que pode ser escrito apenas como $Q(r, z)$, pois $t = 1$ para um laser não pulsado.

A fonte de calor para o perfil tipo degrau pode ser expressa como [62]

$$Q(r, z) = Q_0 U(\omega_0 - r) Q(z), \quad (3.3)$$

com $Q_0 = P_e A_e \phi / \rho c \pi \omega_{0e}^2$ e $U(w_{0e} - r)$ sendo a função degrau que caracteriza o perfil de intensidade do feixe. As nomenclaturas são as mesmas descritas anteriormente, ou seja, A_e é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do laser de excitação, λ_e , e $\phi = 1 - \eta \lambda_e / \langle \lambda_{em} \rangle$ é a fração da energia absorvida que é convertida em calor. $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio da emissão luminescente, η é a eficiência quântica de luminescência. Para amostras não luminescentes, $\phi = 1$.

Usando a Lei de Beer, a dependência em z do termo de fonte pode ser usada para descrever a absorção óptica na amostra $Q(z) = \exp(-A_e z)$. Esse tratamento denominado modelo da Lei de Beer, é representado por BLM. Trata-se do modelo completo, ou seja, pode ser usado para qualquer tipo de amostra que obedece a Lei de Beer. Para amostras com coeficiente de absorção óptica pequeno denominamos o modelo de LAM [62] e para grande de HAM. Esses dois últimos modelos demandam aproximações, e serão abordados posteriormente.

Usando o método das transformadas de integrais [10],[62],[65], a solução da equação diferencial da difusão de calor para o BLM é dada por

$$T_{BLM}(r, z, t) = \frac{T_0 A_e \omega_{0e}}{2} \int_0^\infty f_{BLM}(a, z, t) J_0(r\alpha) J_1(\omega_{0e}\alpha) d\alpha, \quad (3.4)$$

com

$$f_{BLM}(\alpha, z, t) = \int_0^t \left\{ \exp \left[\frac{(A_e - \alpha)(A_e + \alpha)\tau \omega_{0e}^2}{4t_c} - zA_e \right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \operatorname{Erf} \left(\frac{z - A_e \tau \omega_{0e}^2 / 2t_c}{\omega_{0e} \sqrt{\tau/t_c}} \right) + \exp(2zA_e) \operatorname{Erfc} \left(\frac{z + A_e \tau \omega_{0e}^2 / 2t_c}{\omega_{0e} \sqrt{\tau/t_c}} \right) \right] \right\} d\tau, \quad (3.5)$$

com $T_0 = P_e \phi / (4\pi k t_c)$. $\operatorname{Erfc}(x)$ é a função complementar de erro e $J_n(x)$ é a função de Bessel de ordem n do primeiro tipo. $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$ é a constante de tempo característica de formação dos efeitos de LT ou ET, com a difusividade térmica $D = k / \rho c$. α representa a coordenada r no espaço da Transformada de Hankel.

É importante lembrar que tratamento semelhante já foi realizado para o caso de feixe de excitação com perfil gaussiano e os modelos obtidos, inclusive para a técnica de ET, mostraram ser adequados para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de diversos materiais [10],[66].

Como ilustração, a Figura 3.6 mostra a comparação entre os perfis dos gradientes de temperatura na superfície de incidência do feixe em uma amostra ($z=0$) produzidos por um feixe tipo degrau e por um feixe gaussiano, calculados para diferentes intervalos de tempo de excitação. Foi usada a Equação (3.4) para um feixe de

excitação tipo degrau e a Equação (1) da Ref. [21] para um feixe gaussiano, ambos normalizados por T_0 , $A_e = 1000\text{ m}^{-1}$ e $\omega_{0e} = 300\mu\text{m}$.

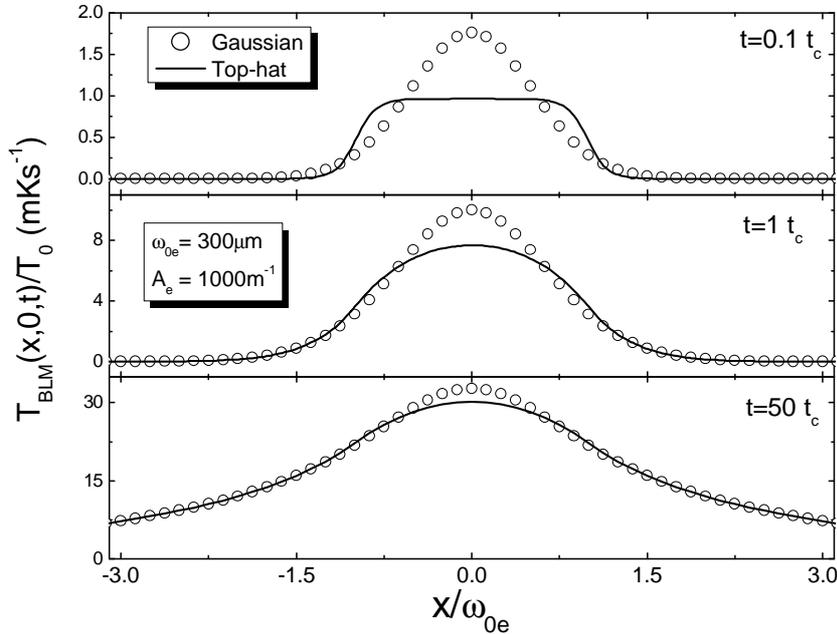


Figura 3.6 - Perfis dos gradientes de temperatura de um corte transversal, normalizados em $y = 0$, usando um feixe de excitação tipo degrau (linha contínua) e um gaussiano (círculos abertos) para $t = 0.1t_c$, $t = 1t_c$ e $t = 50t_c$.

Nota-se que para um tempo de duração do efeito menor que t_c , o perfil de temperatura segue o perfil de intensidade do feixe e o gradiente de temperatura máximo causado pelo laser de excitação gaussiano, no centro do feixe, é maior que o causado por um feixe tipo degrau. Para $t = 50t_c$, os perfis de temperatura para ambos os feixes de excitação, tipo degrau e gaussiano, são aproximadamente os mesmos. No centro do feixe, o aumento de temperatura causado pelo feixe de excitação gaussiano ainda é ligeiramente maior do que o causado por um feixe tipo degrau.

Vale reforçar que a ilustração da Figura 3.6 foi feita para $z = 0$, ou seja, mostra o aumento de temperatura na superfície da amostra. No caso de amostras transparentes ou semitransparentes, considera-se o perfil de temperatura induzido pelo laser de excitação como o mesmo ao longo da espessura, formando um cilindro de calor. Assim, para a técnica de lente térmica o feixe de prova ao passar por esta região do cilindro de calor tem sua frente de onda modificada em razão da variação do caminho óptico, ds/dT . Já no efeito de espelho térmico é a deformação superficial no plano de incidência do feixe que influencia a mudança da frente de onda do laser de

prova. Esta deformação também pode ser influenciada pelas camadas mais internas da amostra dependendo do coeficiente de absorção óptica e das propriedades térmicas da amostra.

Embora o modelo BLM descreva o comportamento da temperatura para um intervalo amplo de coeficientes de absorção óptica, a simplicidade matemática dos dois casos extremos é de interesse para um cálculo matemático mais rápido. As nomenclaturas utilizadas são: LAM para o modelo de baixa absorção óptica [67] e HAM para o de alta absorção óptica. A partir da expansão da exponencial da lei de Beer:

$$Q(z) = e^{-A_e z} = 1 - zA_e + \frac{1}{2} z^2 A_e^2 - \dots \rightarrow BLM, \quad (3.6)$$

tem-se os caso limites

$$Q(z) = 1 \rightarrow LAM, \quad (3.7)$$

$$Q(z) = (2/A_e) \delta(z) \rightarrow HAM, \quad (3.8)$$

Para o modelo da técnica de ET de alta absorção, HAM, a temperatura é obtida assumindo a dependência em z do termo de fonte. Usando o método das transformadas, a solução da equação de difusão de calor na superfície da amostra ($z=0$) fornece:

$$T_{HAM}(r, z, t) = T_0 \int_0^{\infty} f_{HAM}(a, t) J_0(r\alpha) J_1(\omega_{0e}\alpha) d\alpha, \quad (3.9)$$

com

$$f_{HAM}(\alpha, t) = 2\sqrt{t_c/\pi} \int_0^t \tau^{-1/2} \exp\left(\frac{-\alpha^2 \omega_{0e}^2 \tau}{4t_c}\right) d\tau = \frac{4t_c}{\alpha \omega_{0e}} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/\tau}}\right). \quad (3.10)$$

Para o LAM, a solução da equação de difusão de calor na superfície da amostra é expressa como:

$$T_{LAM}(r, z, t) = 4T_0 \int_0^{\infty} \left(\frac{1 - e^{-\alpha^2 \omega_{0e}^2 / 4t_c}}{\alpha^2 \omega_{0e}}\right) J_0(r\alpha) J_1(\omega_{0e}\alpha) d\alpha \quad (3.11)$$

No intuito de analisar a aplicabilidade dos dois casos extremos, a Figura 3.7 mostra a comparação numérica entre o LAM e o BLM assim como entre o HAM e o BLM, em termos do gradiente de temperatura (normalizado) em função do coeficien-

te de absorção óptica. Pode-se observar que para $A_e < 200 m^{-1}$ os modelos LAM e BLM apresentam uma diferença menor que 5%. Da mesma forma, para $A_e > 10^5 m^{-1}$ a diferença entre os modelos HAM e BLM é menor do que 6%. Ou seja, no intervalo $200 m^{-1} < A_e < 10^5 m^{-1}$ o modelo completo BLM deve ser usado.

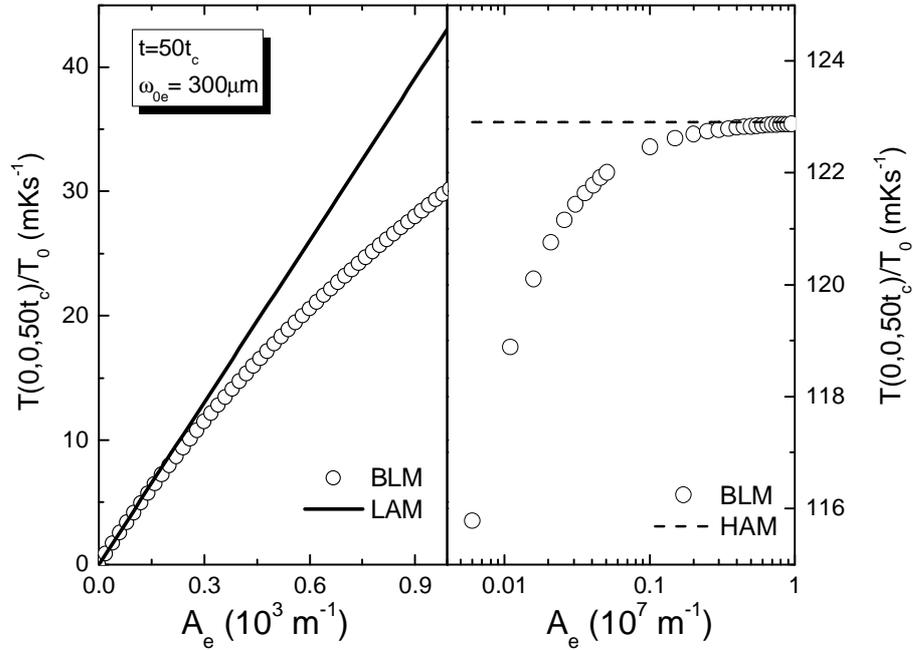


Figura 3.7 - Gradiente de temperatura na superfície da amostra normalizado em $x = y = z = 0$ como função do coeficiente de absorção A_e . Os parâmetros usados para as simulações estão indicados na Figura. LAM foi numericamente calculado usando a Equação (3.11), e ainda o BLM e o HAM usando as Equações (3.4) e (3.9), respectivamente.

Uma vez determinada as três equações para o aumento de temperatura na amostra para os modelos BLM, HAM e LAM, é necessário considerar as equações da diferença de fase para as técnicas de LT e ET [68] como sendo o segundo passo a ser seguido. A diferença de fase para a LT é dada a seguir,

$$\Phi_{LT} = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} \int_0^L [T(r, z, t) - T(0, z, t)] dz \quad (3.12)$$

Observa-se que na equação da diferença de fase para a LT está contida a solução da temperatura, que por sua vez, deve ser selecionada para os ajustes pelas equações (3.4) para o BLM, (3.9) para o HAM e (3.11) para o LAM, de acordo com a amostra em questão, obtendo-se diretamente o valor da diferença de fase da LT.

A Figura 3.8 ilustra a diferença de caminho óptico $(ds/dT)(1/L)$ em função da espessura e da variação do índice de refração sofridos pelo feixe de excitação ao incidir na amostra, com a formação das calotas. Esta é a região de prova a ser considerada na técnica de LT, uma vez que o feixe de prova passa pela amostra na região excitada.

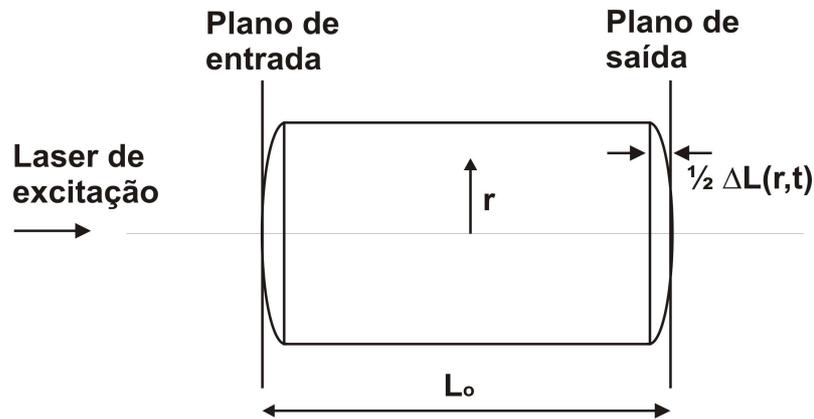


Figura 3.8 - Diferença do caminho óptico sofrido pelo laser de excitação ao passar pela amostra, no experimento de LT.

Inicialmente a amostra tem uma espessura L_0 e após a passagem do feixe de excitação que gera um gradiente de temperatura mudando o índice de refração, sofre uma deformação superficial em ambos os lados gerando uma diferença no caminho óptico na amostra.

Já para o experimento de ET a diferença de fase é dada pela equação [10],[62]

$$\Phi_{ET} = \frac{2\pi}{\lambda_p} 2u_z(r, 0, t) \quad (3.13)$$

A equação da diferença de fase para o ET conta com u_z que é a deformação sofrida na superfície da amostra após o feixe de excitação incidir sobre a mesma gerando um gradiente de temperatura, conforme mostrado na Figura 3.9. É u_z quem contém o aumento de temperatura para cada aproximação em termos do coeficiente de absorção óptica.

Portanto, é necessário calcular u_z , o que foi feito a partir da equação termoelástica [62]. Isto é, a incidência do laser de excitação tipo degrau causa um gradiente de temperatura e um deslocamento na superfície da amostra (deformação termoelástica). Considerando essa deformação na aproximação quasi-estática, o que significa que ela ocorre num intervalo de tempo muito mais curto do que o intervalo de tempo de difu-

são térmica e de detecção, a equação termoelástica para uma deformação na superfície causada pela distribuição de temperatura induzida por uma excitação local é dada por [69]

$$(1-2\nu)\nabla^2\mathbf{u}+\nabla(\nabla\cdot\mathbf{u})=2(1+\nu)\alpha_T\nabla T(r,z,t) \quad (3.14)$$

No caso do ET, o feixe de prova incide sobre a superfície da amostra na região excitada, e é refletido até o fotodiodo, como ilustra a Figura 3.9.

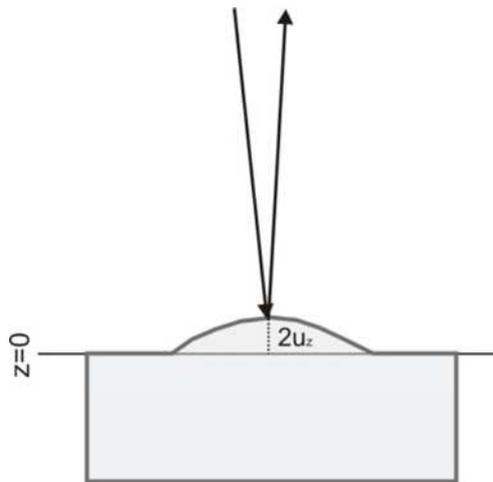


Figura 3.9 - Deformação sofrida na superfície da amostra u_z após o feixe de excitação gerar um gradiente de temperatura.

As condições de contorno na superfície são $\sigma_{rz}|_{z=0}=0$ e $\sigma_{zz}|_{z=0}=0$ [69]. Na Equação (3.14), \mathbf{u} é o vetor deslocamento, α_T é o coeficiente linear de expansão térmica, ν é a razão de Poisson, e σ_{rz} e σ_{zz} são os componentes de tensão normais.

A solução da Equação (3.14) pode ser expressa pela introdução de um potencial de deslocamento escalar Ψ e pela função Love ψ como em [69] (ver apêndice).

$$\mathbf{u}(r,t)=\nabla\Psi(r,t)-\nabla\times\left[\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial r}e_\theta\right] \quad (3.15)$$

Ψ e ψ são governados pela equação de Poisson

$$\nabla^2\Psi(r,z,t)=\chi T(r,z,t), \quad (3.16)$$

com $\chi=\alpha_T(1+\nu)/(1-\nu)$, e pela equação biarmônica

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0. \quad (3.17)$$

Das soluções das Equações (3.16) e (3.17), e da avaliação dos componentes de tensão [69], o deslocamento pode ser calculado usando a distribuição de temperatura.

Usando as Equações (3.4) e (3.5) para o BLM e as Equações (3.9) e (3.10) para o HAM, o componente z do deslocamento na superfície da amostra ($z=0$) pode ser escrito como [69].

$$u_z(r, 0, t) = \frac{-u_0}{4\omega_0 t_c} \int_0^\infty h(\alpha, t) J_0(r\alpha) J_1(\omega_0 \alpha) d\alpha. \quad (3.18)$$

Note que α representa a coordenada r no espaço da transformada de Hankel. Para o LAM, u_z pode ser escrito como

$$u_z(r, 0, t) = -(1+\nu)\alpha_T T_0 \int_0^\infty \alpha^2 f_{LAM}(\alpha, t) J_0(r\alpha) d\alpha. \quad (3.19)$$

O termo $h(\alpha, t)$ em (3.18) é

$$\begin{aligned} h_{BLM}(\alpha, t) = & \frac{tA_e^2 \omega_0^2}{A_e^2 - \alpha^2} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c/t}}\right) + \\ & + \frac{2\sqrt{t_c t} / \pi \omega_0 A_e^2}{(\alpha^3 - \alpha A_e^2)} \exp\left(-\frac{t\alpha^2 \omega_0^2}{4t_c}\right) + \\ & + \frac{2A_e t_c}{\alpha^2 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \left\{ (A_e^3 - 3\alpha^2 A_e) \operatorname{Erf}\left(\frac{\alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c/t}}\right) + \right. \\ & \left. + 2\alpha^3 \left[1 - \exp\left(\frac{(A_e^2 - \alpha^2) \omega_0^2}{4t_c/t}\right) \operatorname{Erfc}\left(\frac{A_e \omega_0}{2\sqrt{t_c/t}}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

para o BLM e

$$\begin{aligned} h_{HAM}(\alpha, t) = & t\omega_0^2 \operatorname{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c/t}}\right) - \\ & \frac{2\sqrt{t_c t} \omega_0}{\sqrt{\pi \alpha}} \exp\left(\frac{-\alpha^2 \omega_0^2}{4t_c/t}\right) + \frac{2t_c}{\alpha^2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\alpha \omega_0}{2\sqrt{t_c/t}}\right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

para o HAM. Ainda, para o LAM,

$$f_{LAM}(\alpha, t) = (4/\alpha^5 \omega_{0e}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t\alpha^2 \omega_{0e}^2}{4t_c}\right) \right] J_1(\alpha \omega_{0e}) \quad (3.22)$$

$u_0 = 2P_e \alpha_T (1+\nu) \phi / (\pi k)$, e $\text{Erf}(x)$ e $\text{Erfc}(x)$ são a função de erro e a função de erro complementar, respectivamente. O vetor deslocamento u na superfície da amostra ($z=0$) para o LAM expresso pela Equação (3.22) pode também ser encontrado na Ref. [62].

Do mesmo modo como previamente discutido para o perfil do gradiente de temperatura, foi comparada a deformação normalizada na superfície da amostra ($z=0$) induzida por um laser de excitação com perfil tipo degrau com o produzido por um laser Gaussiano, como mostrado na Figura 3.10.

Foram usadas as Equações (3.18) e (3.20) para o feixe de excitação com perfil tipo degrau e as Equações 2 e 3 da Ref. [21] para o laser com perfil gaussiano, com simulações numéricas realizadas para o modelo BLM.

Similar aos perfis dos gradientes de temperatura para um tempo de geração do efeito menor do que t_c , o perfil de deformação segue os perfis dos lasers de excitação. A deformação máxima causada por um laser de excitação com perfil gaussiano, no centro do feixe, é maior do que a causada por um com perfil tipo degrau. Para $t = 50t_c$, o perfil de deformação para ambos os perfis de excitação tipo degrau e gaussiano são aproximadamente os mesmos.

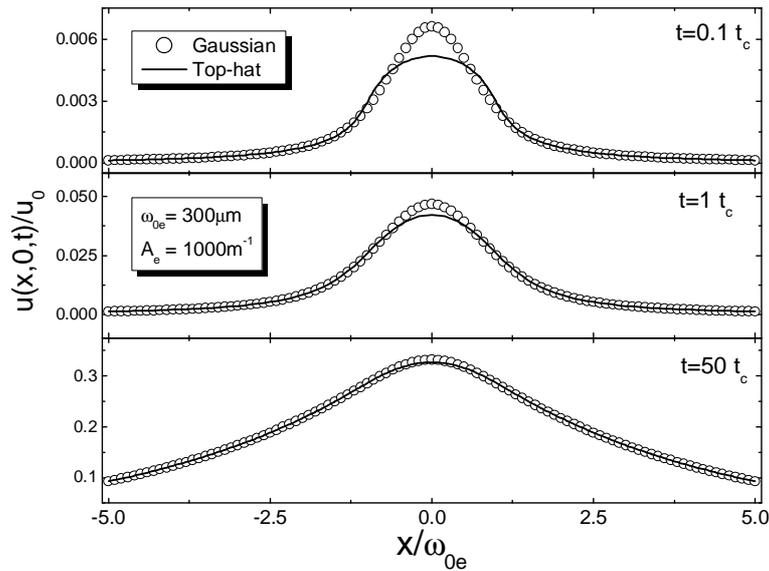


Figura 3.10 – Corte transversal das deformações superficiais, com $y = z = 0$ usando lasers de excitação com perfil tipo degrau (linha contínua) e gaussiano (círculos abertos) para $t = 0.1t_c$, $t = 1t_c$, e $t = 50t_c$ ($A_e = 1000\text{ m}^{-1}$ e $\omega_{0e} = 300\mu\text{m}$).

A Figura 3.11 mostra as deformações máximas no centro do feixe de prova causada por um feixe de excitação tipo degrau (linha contínua) e um gaussiano (círculos abertos). Isto foi feito em função do raio do laser de excitação. Com $\omega_{0e} = 300\mu\text{m}$ a deformação máxima causada por um laser de excitação com perfil tipo degrau é cerca de 2% menor do que o que foi produzido por um com perfil gaussiano. A diferença decresce rapidamente com o decréscimo do raio do laser. Um cálculo numérico do gradiente de temperatura (Figura 3.6) e da deformação superficial (Figura 3.10) indica que a técnica de ET com excitação laser tipo degrau tem sensibilidade comparável com a que se obtém com excitação Gaussiana.

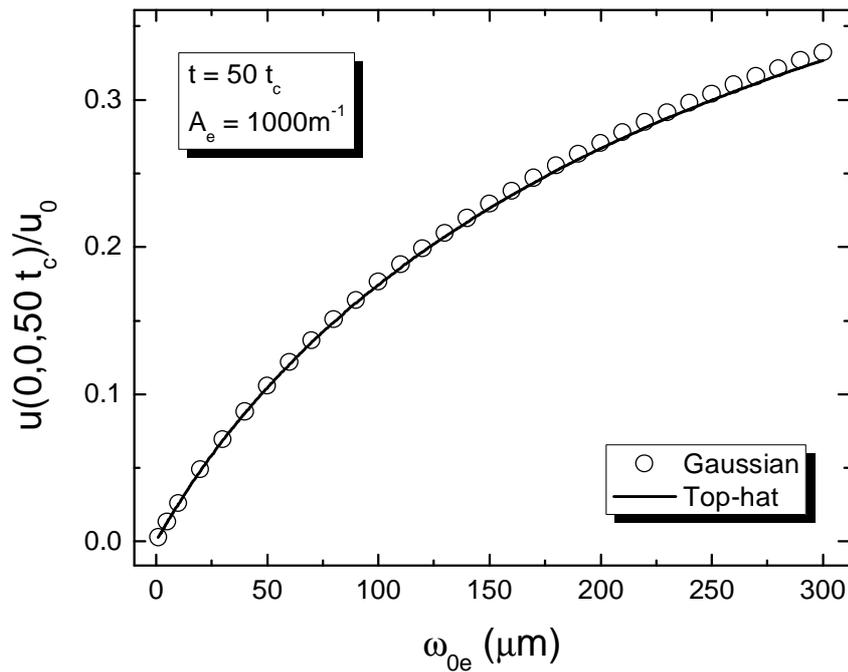


Figura 3.11 - Deformações superficiais calculadas em $x = y = z = 0$ usando lasers de excitação com perfil tipo degrau ou Gaussiano para $t = 50t_c$ e $A_e = 1000m^{-1}$.

Preocupando-se com os casos limites, a principal vantagem de usar o LAM ou o HAM é a simplificação da solução das equações e dos cálculos numéricos em u_z . A Figura 3.12 mostra o cálculo para as deformações superficiais usando o modelo BLM completo comparado com o LAM e HAM, como função do coeficiente de absorção óptica. Para $A_e < 150m^{-1}$, LAM e BLM estão em bom acordo para uma diferença entre eles menor do que 10%. Para $A_e > 10^5 m^{-1}$, o HAM pode ser usado para descrever a deformação superficial e a diferença é menor do que 1%.

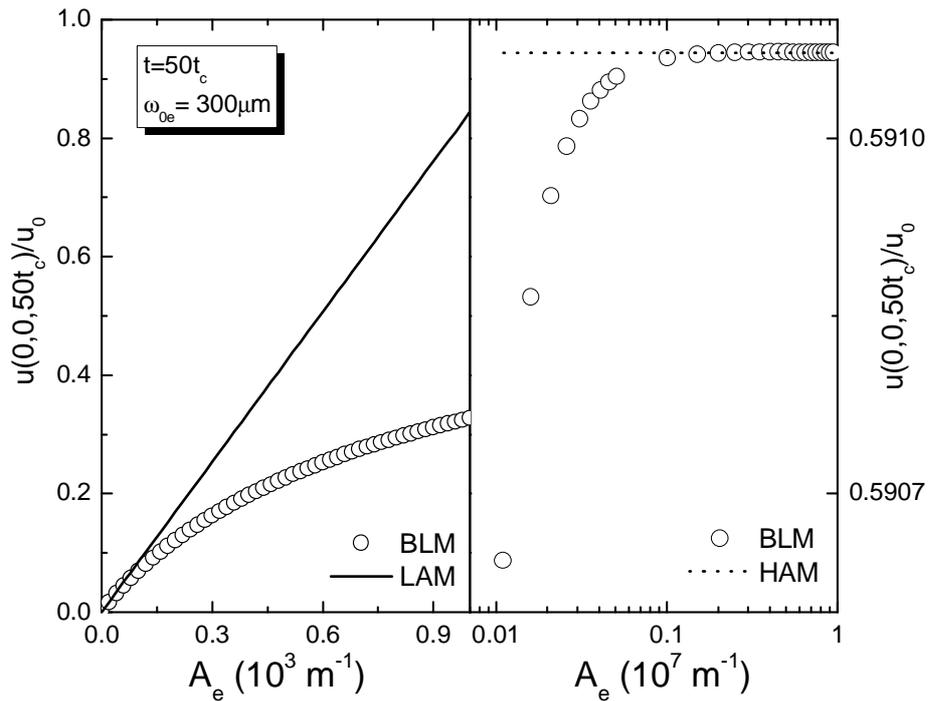


Figura 3.12 - Deformações superficiais calculadas em $x = y = z = 0$ como função do coeficiente de absorção óptica ($t = 50t_c$). O LAM foi numericamente calculado usando as Equações (3.1) e (3.3) da Ref. [62], e o BLM e HAM foi calculado usando as Equações (3.18) e (3.20) assim como as (3.18) e (3.21), respectivamente.

3.2.3 Sinal da LT e do ET

O último passo após encontrar a diferença de fase para ambas as técnicas é o cálculo da intensidade. No caso do ET, a deformação produzida na superfície da amostra, como visto anteriormente, age como um elemento óptico, causando a mudança de fase no campo elétrico no feixe de prova refletido.

Com a mudança de fase, o feixe de prova gaussiano TEM_{00} refletido pela deformação/deslocamento se propaga até o detector. Usando a teoria de difração de Fresnel, o ponto central do campo elétrico complexo pode ser encontrado num detector posicionado no campo distante [10],[62],[14].

$$U(Z_1 + Z_2, t) = B \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g - i\Phi(g, t)] dg, \quad (3.23)$$

no qual B é uma constante [62], $g = (r / \omega_p)^2$ e $v = Z_1 / Z_c$ [14]. Para o BLM, HAM e LAM [62] $\Phi(g, t)$ pode ser expressa como,

$$\Phi_{BLM}(g, t) = \frac{\theta_{TM}}{\omega_{0e} t_c} \int_0^{\infty} h_{BLM}(\alpha, t) J_0(\omega_{0e} \alpha \sqrt{mg}) J_1(\omega_{0e} \alpha) d\alpha, \quad (3.24)$$

$$\Phi_{HAM}(g, t) = \frac{\theta_{TM}}{\omega_{0e} t_c A_e} \int_0^{\infty} h_{HAM}(\alpha, t) J_0(\omega_{0e} \alpha \sqrt{mg}) J_1(\omega_{0e} \alpha) d\alpha, \quad (3.25)$$

$$\Phi_{LAM}(g, t) = \theta_{TM} \int_0^{\infty} \alpha^2 f_{LAM}(\alpha, t) J_0(\sqrt{mg} \omega_{0e} \alpha) d\alpha. \quad (3.26)$$

no qual

$$\theta_{LAM} = -\frac{2A_e P_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p k} \phi. \quad (3.27)$$

Aqui, $m = \omega_{Tp}^2 / \omega_{0e}^2$. O parâmetro m é obtido medindo-se os raios dos dois feixes na posição da amostra.

Substituindo as Equações (3.24) com (3.20), (3.25) com (3.21) e (3.22) com (3.26) para $\Phi_{BLM}(g, t)$, $\Phi_{HAM}(g, t)$ e $\Phi_{LAM}(g, t)$, respectivamente, na Equação (3.23) e realizando a integração numérica de g , a intensidade $I(t)$ pode ser calculada a partir de [10],[62],[70].

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad (3.28)$$

A evolução temporal do sinal do ET é então obtida e pode ser utilizada para a medida das propriedades termo-óptica-mecânicas da amostra.

Para a LT térmica, o procedimento é o mesmo, e a diferença fica por conta da mudança de fase.

$$\Phi_{LT} = \frac{2\pi}{\lambda_p} \frac{ds}{dT} \int_0^L [T(r, z, t) - T(0, z, t)] dz \quad (3.29)$$

que ao ser calculada fornece $\theta_{LT} = -P_e A_e L (ds/dT) \phi / \lambda_p k$.

Para a LT $I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2$ também precisa ser obtido numericamente para cada caso, dependendo dos valores do coeficiente de absorção óptica da amostra, ou seja, obedecendo as condições de alta ou baixa absorção.

3.3 Montagem experimental

A Figura 3.13 mostra a distribuição de intensidade do feixe na posição da amostra. Nota-se o perfil tipo degrau no plano $x-y$. Os diâmetros dos feixes ao longo

das duas direções são aproximadamente os mesmos, $(0.59 \pm 0.10) \text{ mm}$. A foto mostra o perfil de intensidade do feixe captada por uma câmera CCD.

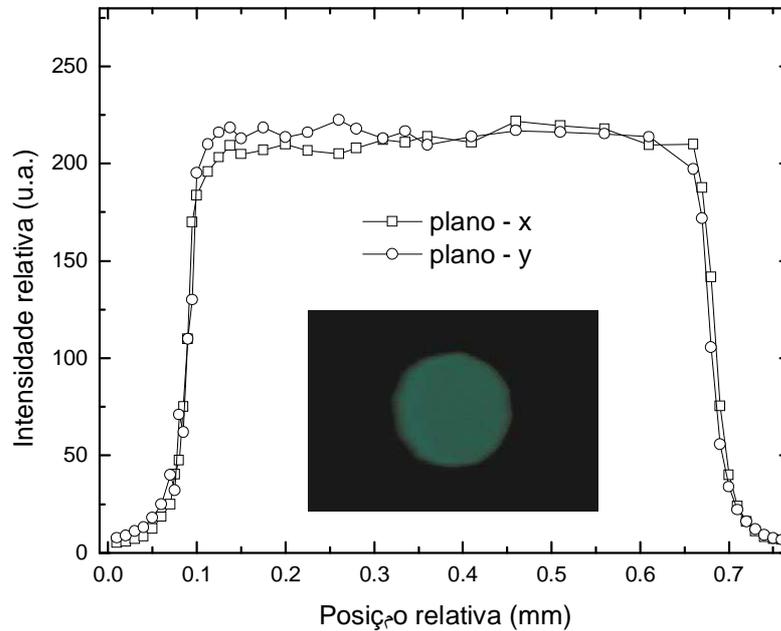


Figura 3.13 - Corte transversal do perfil do feixe do laser de excitação no plano x-y. O gráfico mostra um perfil tipo degrau típico para o laser de excitação.

Uma vez definido o perfil tipo degrau na montagem experimental, a câmera CCD foi substituída pelas amostras analisadas para ambas as técnicas de LT e ET. Um mesmo aparato experimental foi desenvolvido para as duas técnicas para facilitar a aplicabilidade de ambas nas mesmas condições experimentais.

A Figura 3.14 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental usado para os experimentos de LT e de ET. Um laser de diodo multi-modo (Melles Griot, Modelo 85 GLS 309, em 532 nm) foi empregado como laser de excitação. O perfil tipo degrau foi obtido, conforme descrito anteriormente.

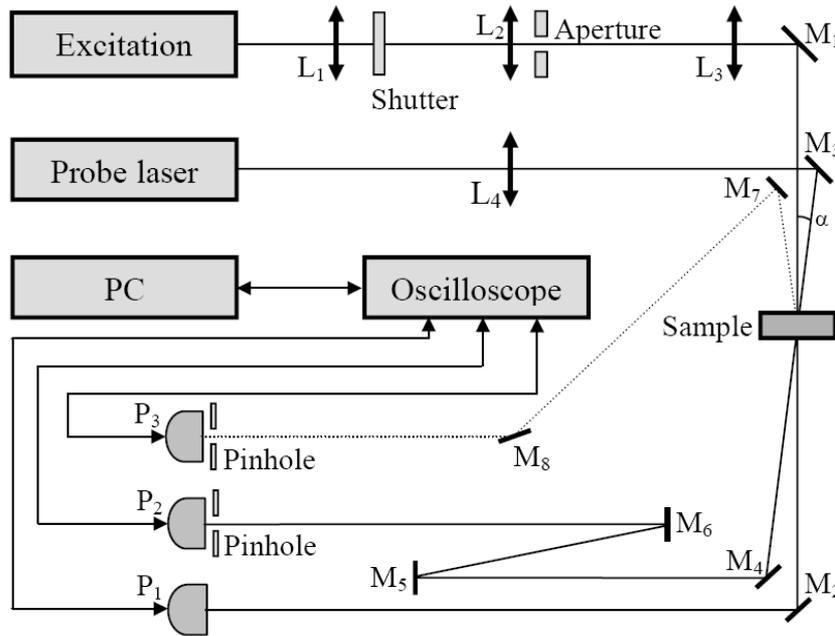


Figura 3.14 - Diagrama esquemático do aparato experimental para as técnicas de ET e LT, no modo resolvido no tempo. M_i , L_i e P_i são os espelhos, lentes e fotodiodos, respectivamente.

A exposição da amostra ao feixe de excitação foi controlada por um obturador (ThorLabs, Modelo SH05), e sinal no fotodiodo P_1 foi usado como gatilho para acionar o armazenamento do sinal de LT e ET pelo osciloscópio digital (Tektronics, Modelo TDS 3052). O laser de prova foi um laser Gaussiano TEM_{00} de He-Ne em 632.8nm (Melles Griot, Modelo 05LHP151) ou um laser em 543.5nm (Melles Griot, Modelo 05LGP193). O alinhamento foi quase colinear com um ângulo entre eles da ordem de 0.5° . A amostra foi posicionada perto do plano confocal. No caso do ET, após ser refletido, o feixe de prova foi monitorado pelo fotodiodo P_3 posicionado em um campo distante ($Z_2 \approx 5\text{m}$). Na LT o feixe de prova atravessa a amostra e é detectado pelo fotodiodo P_2 . As íris foram posicionadas na frente dos fotodiodos P_2 e P_3 no intuito de captar apenas o centro do feixe. Os parâmetros ω_p , Z_c e Z_1 foram medidos como descrito na Ref. [70].

3.4 Medidas de ET e de LT em sólidos transparentes

O primeiro passo foi empregar os métodos de LT e ET com excitação tipo degrau para o estudo de amostras sólidas e semi-transparentes. Foram escolhidos três vidros estudados anteriormente com estas técnicas usando feixes de excitação com

perfil gaussiano. As amostras foram: vidro aluminossilicato de cálcio (LSCAS-2) dopado com 2% de Nd_2O_3 [16], vidro ZBLAN dopado com 0.1% de CoF_2 [17], e vidro soda lime dopado com 2% de Fe_2O_3 [15]. Para as medidas de LT os parâmetros geométricos usados nas medidas foram $\omega_{0e} = 275\mu m$, $\omega_{1p} = 920\mu m$, $Z_1 = 275mm$, $Z_c = 18mm$, $m = 11.15$ e $V = 15.2$.

A Figura 3.15 mostra dois exemplos do sinal de LT normalizados para os vidros LSCAS-2 e ZBLAN com potência de excitação de 66 e 104mW, respectivamente. Pode-se observar os diferentes formatos dos transientes de LT, os quais são governados pelo sinal do parâmetro ds/dT : o vidro LSCAS-2 que tem ds/dT positivo apresenta lente térmica convergente, enquanto que no vidro ZBLAN que tem ds/dT negativo, o transiente é negativo.

As linhas contínuas são os ajustes numéricos de $I(t)$ usando o modelo teórico LAM, fornecendo os valores dos parâmetros característicos da técnica de LT, ou seja, t_c e θ_{LT} . A partir de medidas em função da potência do laser de excitação, obteve-se os valores médios da difusividade térmica de cada amostra, e ainda os parâmetros θ_{LT}/P_e , como mostrado na referida figura para ambos os vidros. Os dados foram ajustados com a equação (3.28) pelo programa chamado matemática.

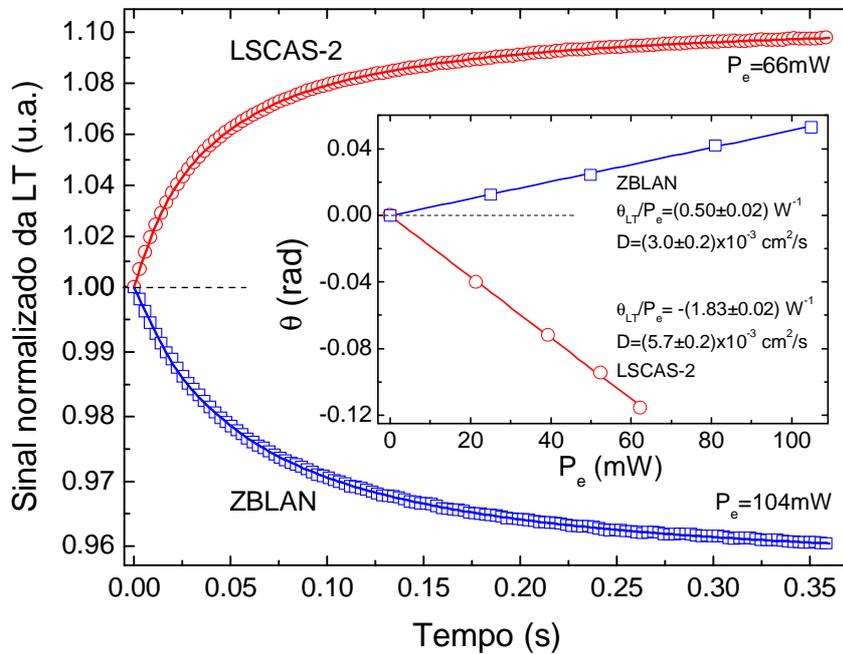


Figura 3.15 - Transientes do sinal de LT para as amostras dos vidros LSCAS-2 e ZBLAN. O ajuste teórico foi realizado com a equação de $I(t)$ para o modelo LAM.

A Tabela 3.1 mostra os valores da difusividade térmica e do parâmetro $\Theta = \theta_{LT} / P_e A_e L$ dos três vidros. Os coeficientes de absorção óptica foram determinados medindo-se a transmitância das amostras na mesma configuração experimental da LT [16]. É importante mencionar que θ_{LT} está correlacionado com as propriedades ópticas e térmicas das amostras, as quais são fundamentais para a caracterização de materiais. Por exemplo, é relacionado com a eficiência quântica de luminescência (η), que é um dos parâmetros mais importantes de materiais ópticos [16],[17].

Por comparação, a tabela mostra os valores encontrados na literatura para os parâmetros D e $\Theta = -(ds/dT)\phi / (\lambda_p k)$ medidos anteriormente com a lente térmica utilizando lasers com perfis de intensidade gaussianos. Nota-se que os resultados estão em bom acordo. O maior desvio padrão medido para D foi menor do que 7%, enquanto que para Θ foi menor do que 3%. Ou seja, estes resultados indicam que a técnica com excitação tipo degrau pode ser empregada para o estudo de materiais semi-transparentes [68],[71].

Tabela 3.1 Parâmetros ópticos e térmicos de vidros ópticos, obtidos com a técnica de LT com excitação tipo degrau. Os valores da literatura se referem aos experimentos realizados com laser de excitação gaussianos.

| Amostras | D (Medidas) ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) | D (Literatura) ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) | L (Medidas) (mm) | A_e (Medidas) (cm^{-1}) | $\Theta = \theta_{LT} / (P_e A_e l)$ (Medidas) (W^{-1}) | $\Theta = -(ds/dT)\phi / \lambda k$ (Literatura) (W^{-1}) |
|----------------|---|--|--------------------------|--|--|--|
| LSCAS-2 [16] | 5.7±0.2 | 5.8 [16] | 1.50±0.01 | 1.70±0.03 | -7.1±0.2 | -7.0 [16] |
| ZBLAN [17] | 3.0±0.2 | 2.9 [17] | 1.17±0.01 | 0.35±0.01 | 12.2±0.2 | 12.1 [17] |
| Soda-lime [15] | 5.0±0.1 | 5.0 [15] | 2.75±0.01 | 1.00±0.03 | -6.7±0.2 | -6.2 [15] |

Nosso próximo passo foi realizar as medidas de espelho térmico nas mesmas amostras. A Figura 3.16 mostra os transientes obtidos por ambas as técnicas, LT e ET, nas três amostras estudadas.

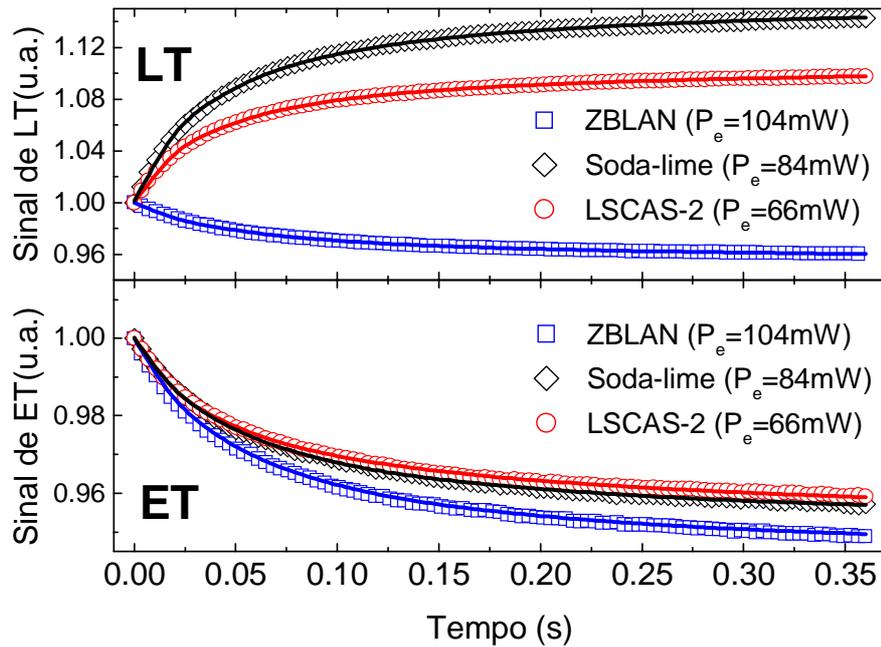


Figura 3.16 - Transientes dos sinais de LT e de ET para os três vidros estudados. As curvas contínuas são os ajustes teóricos com o modelo LAM.

É possível observar que tanto para a LT quanto para o ET a amostra do vidro ZBLAN apresenta transientes negativos. Isto ocorre pois na LT o parâmetro ds/dT deste vidro é negativo, resultando em divergência do laser de prova, enquanto que no espelho térmico a divergência do laser de prova ocorre porque o coeficiente de expansão térmica (α_T) do vidro é positivo, ou seja, o espelho térmico é divergente. No caso dos vidros LSCAS-2 e soda lime, a LT é convergente porque para os dois vidros os valores de ds/dT são positivos e para o espelho térmico a divergência ocorre porque também para os dois vidros, α_T é positivo. Pode-se observar que a curva contínua do ajuste teórico com o modelo LAM reproduz muito bem a tendência dos dados experimentais. Os valores da difusividade térmica obtidos estão descritos na Tabela 3.2. Os valores do coeficiente de absorção óptica, A_e , e da espessura também estão apresentados na tabela. Os valores da literatura apresentados foram medidos com as técnicas de LT e ET utilizando-se excitação com lasers gaussianos. Portanto, a técnica de ET com excitação tipo degrau também é adequada para o estudo de sólidos semi-transparentes.

Tabela 3.2 – Comparação entre os valores obtidos para as difusividades térmicas dos vidros estudados utilizando ambas as técnicas de LT e ET. Os resultados da literatura medidos com estas técnicas com lasers tipo gaussianos também estão mostrados.

| Amostras | L (Medidas) (mm) | A_e (Medidas) (cm^{-1}) | D (LT) (Medidas) ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) | D (ET) (Medidas) ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) | D (Literatura) ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) |
|----------------|--------------------------|--|---|---|---|
| LSCAS-2 [16] | 1.50 ± 0.01 | 1.70 ± 0.03 | 5.7 ± 0.2 | 5.9 ± 0.3 | 5.8 |
| ZBLAN [17] | 1.17 ± 0.01 | 0.35 ± 0.01 | 3.0 ± 0.2 | 3.1 ± 0.3 | 2.9 |
| Soda-lime [15] | 2.75 ± 0.01 | 1.00 ± 0.03 | 5.0 ± 0.1 | 5.1 ± 0.3 | 5.0 |

Ao realizar as medidas em função da potência, tem-se o comportamento de θ_{LT}/P_e e de θ_{ET}/P_e . A Figura 3.17 mostra os resultados obtidos.

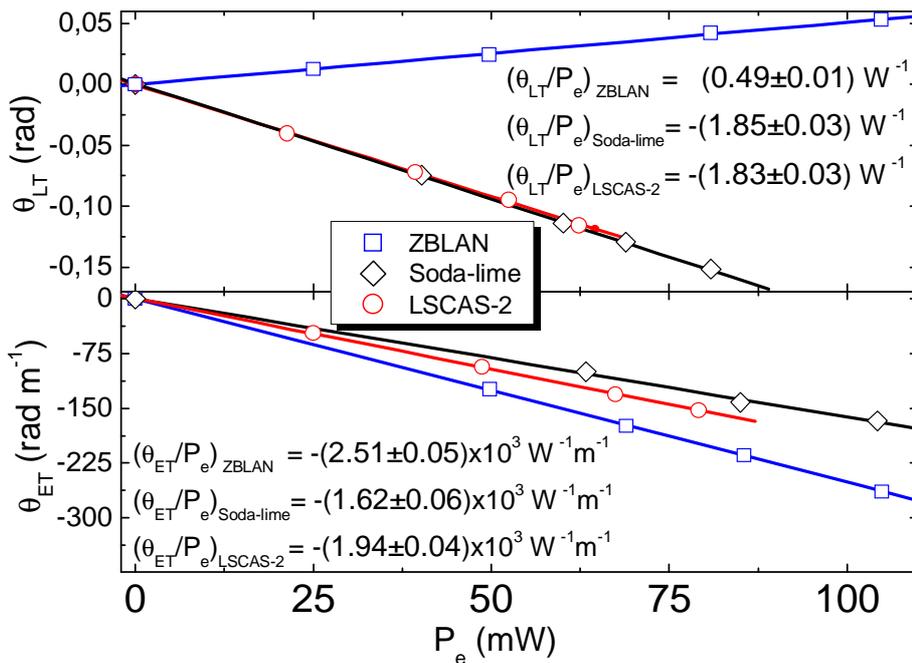


Figura 3.17 - Amplitudes dos sinais de LT e de ET em função da potência de excitação para os três vidros medidos.

A Tabela 3.3 mostra os valores de θ_{LT}/P_e da LT e de θ_{ET}/P_e do ET. Com os valores dos parâmetros ν , α_r e k encontradas na literatura, foi possível determinar a variação do caminho óptico ds/dT das amostras, como segue. Sendo

$$\theta_{LT} = -\frac{P_e A_e L}{\lambda_p k} \frac{ds}{dT} \phi \quad (3.30)$$

$$\theta_{ET} = -\frac{2P_e A_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p k} \phi \quad (3.31)$$

Com as duas medidas realizadas na mesma amostra, tem-se

$$\frac{ds}{dT} = \frac{2\alpha_T (1+\nu)}{l} \left[\frac{\theta_{LT}}{P_e} \right] \left[\frac{\theta_{ET}}{P_e} \right] \quad (3.32)$$

Tabela 3.3 – Valores obtidos nas medidas de LT e ET com excitação tipo degrau.

| Amostras | θ_{LT}/P_e (Medidas) (W ⁻¹) | θ_{ET}/P_e (Medidas) (10 ³ W ⁻¹ m ⁻¹) | ν (Literatura) | α_T (Literatura) (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | k (Literatura) (W/mK) | ds/dT (Medidas) (10 ⁻⁶ K ⁻¹) |
|----------------|--|--|-----------------------|---|-------------------------------|---|
| LSCAS-2 [16] | -1.83±0.03 | -1.94±0.04 | 0.29 | 7.5 | 1.50 | 12.1±0.5 |
| ZBLAN [17] | 0.49±0.01 | -(2.51±0.05) | 0.25 | 14.0 | 0.77 | -(5.8±0.3) |
| Soda-lime [15] | -(1.85±0.03) | -(1.62±0.06) | 0.21 | 5.2 | 1.20 | 5.2±0.3 |

Ou seja, pela equação (3.32), o cálculo do ds/dT fica mais simplificado se as medidas forem realizadas com os dois métodos, não havendo a necessidade de se determinar o coeficiente de absorção óptica e a condutividade térmica. Isso é válido apenas para medidas feitas utilizando-se os mesmos comprimentos de onda para os feixes de excitação ou prova, nos respectivos métodos.

Estes resultados nas amostras de vidros ópticos, que adotamos como padrões, sugerem que as duas técnicas, ET e LT, com lasers tipo degrau podem ser utilizadas para o estudo de sólidos transparentes, em procedimentos que podem fornecer as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas das amostras.

3.5 Medidas de ET em sólidos opacos

Para mostrar a aplicabilidade do modelo HAM, foram feitas inicialmente medidas de ET em amostras adotadas como referência. Como amostra opaca, a referência foi uma placa de manganês metálico (99% do Sigma-Aldrich). Em seguida as medidas foram feitas nas amostras de carbono vítreo e na placa bipolar BBP4. Esta placa BBP4 tem estrutura policristalina, não apresentando anisotropia nas suas proprieda-

des térmicas. Ela é usada para fabricar placas bipolares para a membrana que troca prótons nas células de hidrogênio combustível.

As amostras foram cortadas aproximadamente com 1cm de diâmetro e suas superfícies foram bem polidas para ficarem altamente refletoras. Os coeficientes de reflexão (ou absorção) óptica das três amostras foram determinados medindo-se as intensidades do feixe de excitação antes e depois da incidência dos feixes nas amostras.

Os parâmetros geométricos para a medida do manganês e do carbono vítreo foram $\lambda_p = 543.5\text{nm}$, $\omega_{1p} = 1015\mu\text{m}$, $Z_1 = 297\text{mm}$, $Z_c = 15\text{mm}$, $V = 20.0$, $\omega_{0e} = 295\mu\text{m}$ e $m = 11.8$. Para a placa bipolar BBP4, foram $\lambda_p = 632.8\text{nm}$, $\omega_{1p} = 1285\mu\text{m}$, $Z_1 = 387\text{mm}$, $Z_c = 15\text{mm}$, $V = 25.8$, $\omega_{0e} = 387\mu\text{m}$ e $m = 11$.

A Figura 3.18 mostra os transientes normalizados do sinal de ET das amostras. As potências dos feixes de excitação usadas para gerar o efeito estão indicadas na figura. Para as três amostras, o feixe de prova diverge ao refletir no ET, o que significa que os coeficientes de expansão térmica são todos positivos.

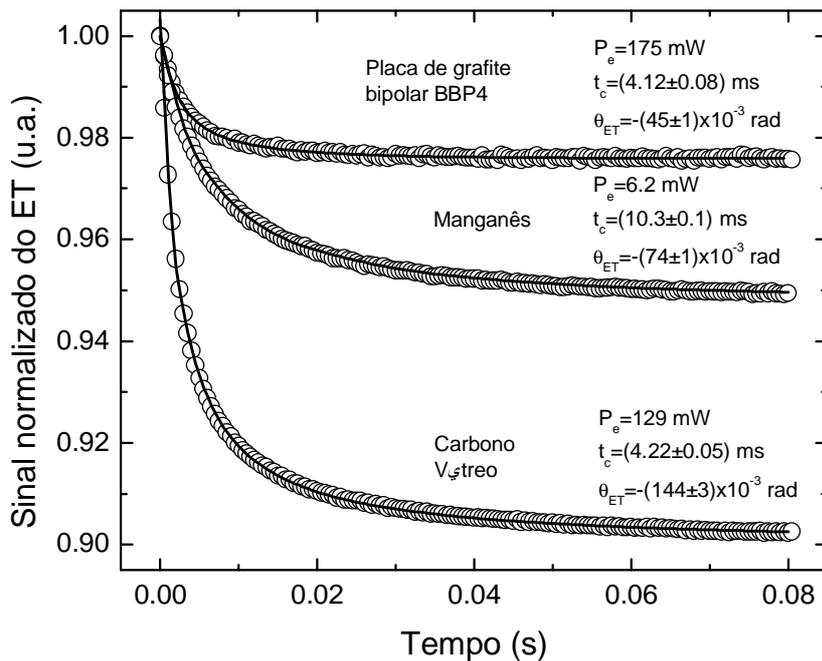


Figura 3.18 - Sinal normalizado do ET, $I(t)/I(0)$, para as três amostras: Manganês metálico, grafite bipolar BBP4, grafite amorfo. Pontos abertos: dados experimentais; linhas sólidas: melhores ajustes usando o modelo HAM.

Os ajustes numéricos das curvas foram realizados com o modelo HAM, curvas contínuas. A partir dos valores ajustados de t_c as difusividades térmicas foram calcu-

ladas usando $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$. Os resultados de D e de θ_{ET} estão mostrados na Tabela 3.4. Com os valores da efusividade térmica (E) medidos com as técnicas fotoacústica com célula aberta (OPC) e efeito miragem (PDS), obtidos das Refs. [73]-[74], calculamos a condutividade térmica das amostras, usando a relação: $k = E\sqrt{D}$.

Tabela 3.4 – Difusividade térmica, efusividade térmica e condutividade térmica das amostras medidas com a técnica de ET. Os valores medidos com a técnica PDS e OPC são mostrados para comparação.

| Amostras | D | D | E | $k = E\sqrt{D}$ | $k = E\sqrt{D}$ |
|--------------------|---|---|---|---------------------|------------------------|
| | (Medidas) ($10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) | (PDS e OPC) ($10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) | (Medidas) ($10^3 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) | (Medidas) (W/mK) | (Literatura) (W/mK) |
| Carbono vítreo | 5.20±0.03 | 5.0 [72] | 3.60±0.02 [74] | 8.20±0.09 | 8 [72] |
| BBP4 plate grafite | 8.93±0.08 | 8.8 | 7.0±0.3 [74] | 20.9±0.2 | 21 [74] |
| Manganês | 2.07±0.04 | 2.3 [73] | 5.3 [73] | 7.60±0.07 | 8 [73] |

As medidas foram feitas em função da potência do feixe de excitação. O comportamento de θ_{ET}/P_e foi linear, como mostra a Figura 3.19.

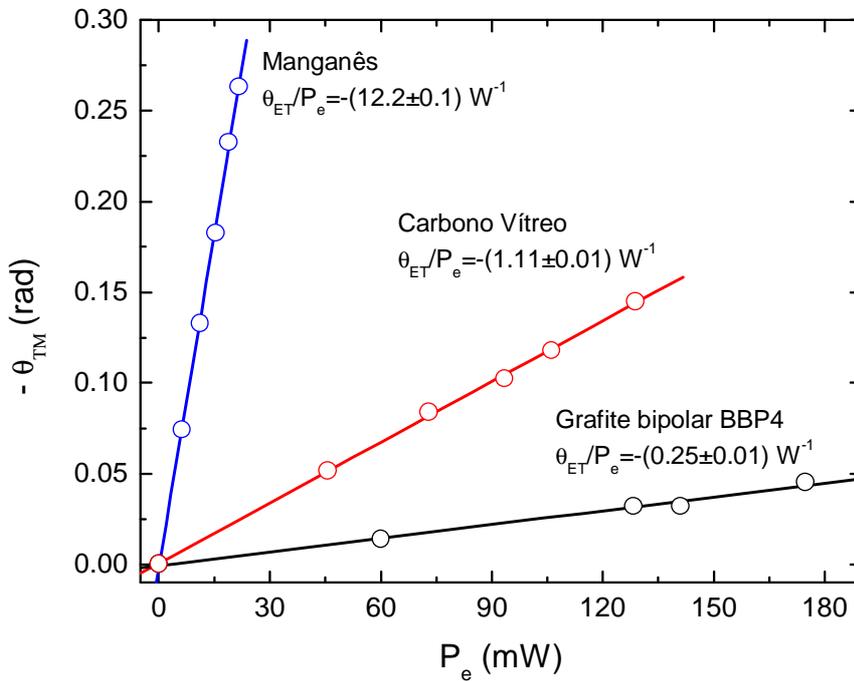


Figura 3.19 - θ_{ET} em função da potência do laser de excitação para os experimentos de ET para as três amostras: Manganês metálico, grafite bipolar BBP4, grafite amorfo.

Utilizando a equação

$$\theta_{ET} = -\frac{2P_e A_e \alpha_T (1+\nu)}{\lambda_p k} \phi, \quad (3.33)$$

com o parâmetro ν da literatura, λ_p e os valores medidos de k , θ_{ET}/P_e , A_e e com $\phi=1$, foi possível determinar o coeficiente de expansão térmica α_T , conforme mostrado na Tabela 3.5, para as três amostras.

Tabela 3.5 – Resultados das medidas dos experimentos de ET nas amostras opacas

| Amostras | θ_{ET}/P_e (Medidas) (W ⁻¹) | ν (Literatura) | α_T (Medidas) (10 ⁻⁶ K ⁻¹) |
|--------------------|--|-----------------------|--|
| Carbono vítreo | -(1.11±0.01) | 0.20 * | 2.0±0.1 |
| BBP4 plate grafite | -(0.25±0.01) | 0.20 * | 1.40±0.05 |
| Manganês | -(12.2±0.1) | 0.23 * | 21.1±0.6 |

*Valores típicos fornecidos pelos vendedores

Os resultados mostram que o método de espelho térmico com excitação tipo degrau pode ser empregado para se obter as propriedades térmicas de sólidos opacos.

3.6 Conclusão

Em conclusão, nesse capítulo os modelos teóricos para as técnicas de LT e ET utilizando um laser com perfil tipo degrau foram demonstrados. Um aparato experimental combinando as técnicas de LT e ET foi desenvolvido para medir quantitativamente as propriedades térmicas de três amostras transparentes e três opacas. O parâmetro ds/dT foi determinado sem a necessidade de uso de amostra referência usando-se o aparato experimental combinando as duas técnicas. Foram também medidas as propriedades térmicas assim como os coeficientes de expansão térmica das amostras opacas. O modelo teórico e o aparato experimental desenvolvidos são promissores na utilização de lasers com intensidades tipo degrau para ampliar a aplicabilidade destas técnicas na determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes e opacos.

Caracterização de óleos combustíveis com a técnica de LT com excitação tipo degrau e gaussiana

4.1 Introdução

Neste capítulo, a técnica de lente térmica foi empregada para medidas das propriedades ópticas e térmicas de hidrocarbonetos derivados de petróleo de poços com areia. Como as medidas são originais, a técnica foi empregada com excitação tipo degrau e gaussiana, para se verificar também a possibilidade de uso deste tipo de excitação em amostras líquidas. Medidas complementares com a Espectroscopia Raman (ER) e com a interferometria óptica (IO) foram realizadas para uma melhor caracterização da composição das amostras em termos da correlação das propriedades medidas com o número de cetanos e com o conteúdo aromático monocíclico destes combustíveis.

Enquanto o motor à ignição de compressão (diesel) oferece vantagens quanto aos baixos níveis de CO_2 comparados com máquinas que usam faíscas, eles emitem níveis mais altos de contaminantes no ar, tais como óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado [75]. Assim, processos de combustão para baixas temperaturas, carga de compressão de ignição homogênea (HCCI), carga de compressão de ignição pré-mixada (PCCI) e ignição de compressão pré-mixada parcialmente, estão sendo

estudados para melhorar a economia de combustíveis e atingir níveis mais baixos de emissão de NO_x e de particulados [75],[76].

Foi observado que combustíveis com número baixo de cetanos (CN) e composições químicas apropriadas podem melhorar o desempenho de um motor HCCI [75],[76]. O número de cetanos é a medida referente à qualidade de ignição do combustível diesel. Bunting e colaboradores [76] indicaram que o ponto ideal para a fase de combustão varia em função do número de cetanos do combustível. Medidas para determinar o número de cetanos de um combustível diesel usualmente são vinculadas ao uso de uma máquina que depende de amostras padrão para as medidas. A norma utilizada é a ASTM D613. Nesta área, a caracterização de parâmetros físicos e químicos pode ser útil para otimizar o processo de produção de combustíveis.

4.2 Medidas com a LT com excitação tipo degrau ou gaussiana

As amostras de hidrocarbonetos destiladas foram caracterizadas previamente num estudo de combustão HCCI [76]. O estudo com a espectroscopia Raman forneceu a quantidade de aromáticos monocíclicos e dicíclicos a partir da medida das bandas de 1001 e 1377 cm^{-1} , respectivamente. As bandas aromáticas $C=C$ de aproximadamente 1586 e 1612 cm^{-1} foram usadas como medidas dos conteúdos totais aromáticos [2]. Os dados obtidos no instituto NRCAN em Alberta, no Canadá, foram então comparados com os medidos utilizando-se a LT e a IO.

A Figura 4.1 mostra os transientes obtidos na amostra F6-480, com os respectivos ajustes teóricos realizados com a equação $I(t)$ do modelo para excitação tipo degrau, na aproximação LAM.

É importante mencionar que algumas dessas amostras apresentaram reação fotoquímica e/ou difusão de massa quando excitadas via laser mas que não estão demonstradas nesse trabalho. As medidas nesta tese foram feitas utilizando baixa potência para ambos os lasers de excitação e prova, e em intervalos de tempo curtos. Neste procedimento em geral é possível minimizar estes efeitos, de modo que se possa descrever o sinal como sendo somente de LT.

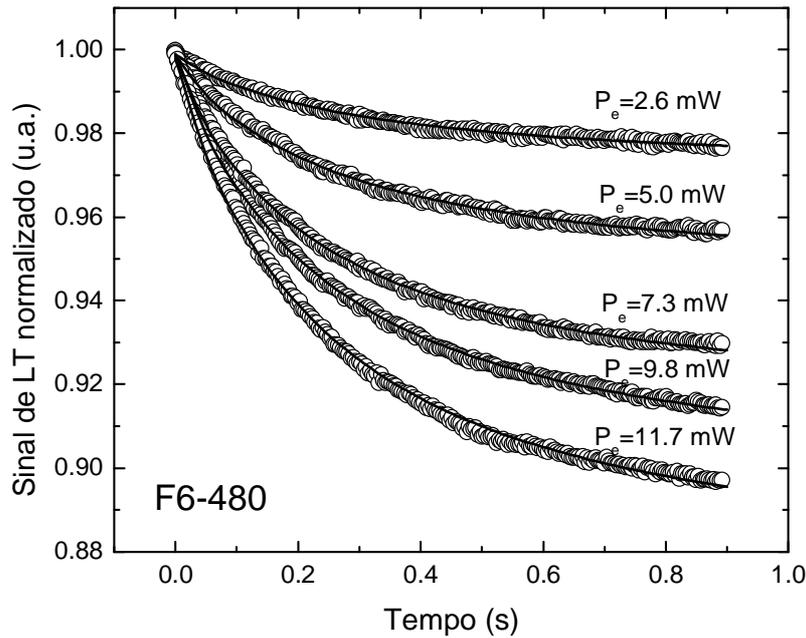


Figura 4.1 - Transientes de LT com excitação tipo degrau na amostra F6-480. Os ajustes estão representados pelas curvas contínuas.

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para as seis amostras medidas.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros medidos com a LT utilizando-se excitação tipo degrau.

| Amostras | $D(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ | $\theta_{LT}/P_e (W^{-1})$ | $\theta_{LT}/P_e A_e L (W^{-1})$ |
|----------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| F6-480 | 8.3 ± 0.1 | 16.9 ± 0.5 | 1940 ± 60 |
| F6-605 | 8.0 ± 0.1 | 0.23 ± 0.01 | 135 ± 8 |
| F6-440 | 7.6 ± 0.2 | 0.20 ± 0.02 | 175 ± 12 |
| F6-482 | 7.5 ± 0.1 | 10.2 ± 0.1 | 6246 ± 50 |
| F6-446 | 6.8 ± 0.6 | 1.86 ± 0.05 | 1703 ± 55 |
| F6-530 | 5.8 ± 0.2 | 6.7 ± 0.1 | 2696 ± 100 |

Todas as dezessete amostras foram medidas utilizando um laser de excitação com perfil Gaussiano. Essas medidas não estão demonstradas nesse trabalho. O que se torna essencial para essa tese, é a comparação das medidas realizadas nas amostras de óleo utilizando laser com perfil do tipo degrau e compará-las às medidas realizadas com perfil de intensidade gaussiano provando a validade da técnica. Sendo assim, foi utilizada a equação do modelo teórico desenvolvido por Shen e colabora-

dores, descrito no Capítulo 2 para os ajustes dos dados das medidas com o laser de intensidade gaussiano. Portanto, a intensidade é dada por:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mW}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c / 2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (4.1)$$

Ao menos cinco medidas foram feitas para cada amostra destilada. Cada resultado é a média aritmética dos valores medidos. O maior desvio padrão para D foi 7,4%. O parâmetro dn/dT foi medido com a técnica interferometria óptica. Estes procedimentos são bem conhecidos e não serão apresentados, apenas os resultados.

4.3 Relação dos valores de difusividade térmica e de dn/dT com as propriedades químicas das amostras

A Figura 4.2 apresenta os valores de D e de dn/dT das amostras medidas em função da concentração de cetanos. A regressão linear de D em relação ao número de cetanos, mostrada pela linha sólida, foi

$$D(10^{-7} m^2 s^{-1}) = 1,09 - 0,0630 \times CN \quad (4.2)$$

com o coeficiente de correlação $R = 0,732$, ao passo que entre dn/dT e o número de cetanos a dependência foi exponencial, com

$$-\frac{dn}{dT}(10^{-4} K^{-1}) = 9,93 + 23,6 \exp(-CN7,99) \quad (4.3)$$

com $R = 0,92$.

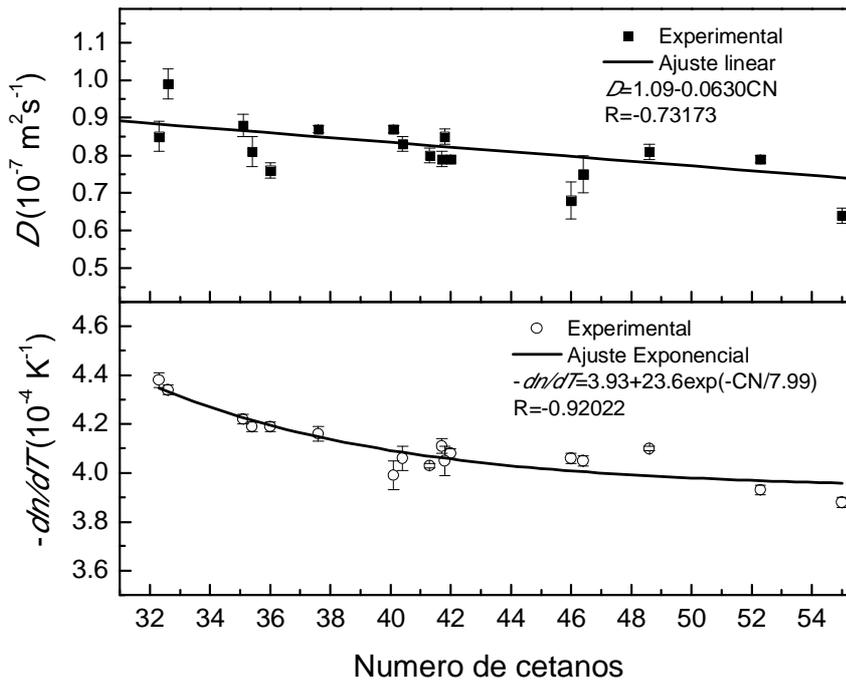


Figura 4.2 - Relações da difusividade térmica D (a temperatura ambiente) e do coeficiente de temperatura do índice de refração dn/dT (a 30°C) com o número de cetanos dos combustíveis diesel estudados.

Nota-se que ambos, D e dn/dT , diminuem com o número de cetanos, porém a relação entre dn/dT e o número de cetanos foi mais intensa, com uma dependência não linear.

O coeficiente de temperatura do índice de refração dn/dT é definido pela relação de Lorentz-Lorenz [77] sendo proporcional a $A(\varphi - \beta)$, em que φ e β são os coeficientes de temperatura da polarizabilidade eletrônica e da expansão térmica (volumétrica), respectivamente, e $A = (n^2 - 1)(n^2 + 1)/(6n)$.

Nessa relação, φ e β são fatores que definem a magnitude de dn/dT . O valor de φ é associado com a polarização eletrônica Z/a^2 , com Z sendo a magnitude das cargas do dipolo elétrico e a são as distâncias entre elas. Conseqüentemente, dn/dT pode fornecer informações sobre a distribuição e tamanho molecular [77].

Assim, os resultados além de mostrar que dn/dT evidencia as diferenças entre as amostras obtidas por processos distintos de destilação dos óleos, sugere que menor peso molecular resulta em valores de dn/dT mais negativos. Ou seja, este parâmetro depende do tamanho molecular, o que era esperado uma vez que ele é governado pela diferença entre o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica e da expansão térmica.

A Figura 4.3 mostra as relações desses parâmetros com o conteúdo aromáticos monocíclicos (MA) obtidos via Espectroscopia Raman. Ou seja, mostram também que os parâmetros D e dn/dT dependem da composição do material.

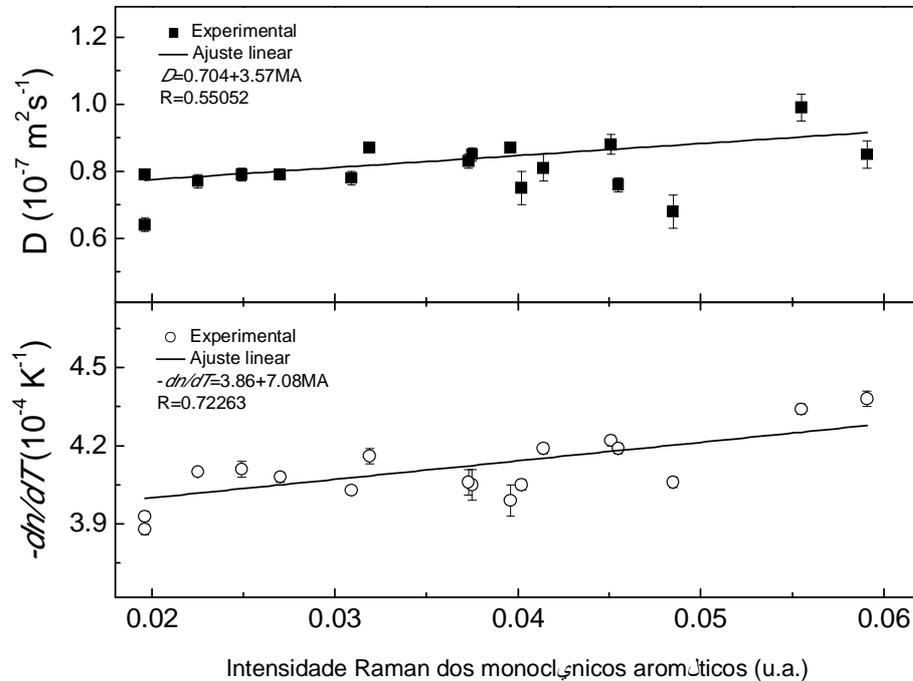


Figura 4.3 - Relação da difusividade térmica D e de dn/dT com a intensidade Raman dos monocíclicos aromáticos das amostras. As linhas contínuas são ajustes que forneceram os coeficientes de correlação. As medidas Raman foram realizadas por Kirk H. Michaelian, do CanmetENERGY, Canada.

Os coeficientes de relação dos ajustes foram encontrados, sendo $0,704+3,6MA$ e $3,86+7MA$ para os dados de D e dn/dT , respectivamente. Sendo que a correlação com dn/dT foi melhor, $0,72$, contra $0,55$ para os valores de D .

4.4 Conclusão

Medidas de lente térmica e interferometria óptica foram empregadas no estudo de hidrocarbonetos destilados obtidos do petróleo de poços de areia. A difusividade térmica D e o coeficiente de temperatura do índice de refração dn/dT foram correlacionados com o número de cetanos e o conteúdo monocíclico de aromáticos dos combustíveis. Consequentemente D e dn/dT podem ser considerados como parâmetros característicos para distinguir diferentes combustíveis diesel. Finalmente, os resultados mostraram que a utilização de um laser de excitação tipo degrau também

pode ser utilizada no estudo de amostras líquidas, com potencial de ampliação do método para o estudo de outras amostras.

Capítulo 5

Técnicas OPC e PDS na caracterização de camadas catalisadoras

Neste capítulo, as técnicas fotoacústicas com célula aberta (OPC) e a de deflexão fototérmica (PDS) foram utilizadas para medidas das propriedades térmicas da camada catalítica da célula de hidrogênio combustível. As medidas foram realizadas em função da espessura da camada, obtendo-se os valores da difusividade térmica e da condutividade térmica. Aqui também a excitação foi realizada com laser com perfil de intensidade tipo degrau. Embora a técnica OPC não seja característica de excitação localizada, ou seja, toda superfície da amostra é irradiada, o uso deste perfil garante a característica de onda plana, condição ideal adotada no desenvolvimento do modelo teórico unidimensional para este método.

5.1 Introdução

A simplicidade e utilidade da célula fotoacústica aberta (OPC) fazem com que essa técnica seja facilmente aplicável na caracterização térmica de materiais sólidos, tais como as medidas de difusividade térmica e condutividade térmica [22]. A difusividade térmica medida usando o método OPC foi interpretada considerando-se o conceito de resistência térmica para um sistema com camadas. Variando-se as espessuras das amostras, os valores da difusividade e da condutividade térmicas de cada camada puderam ser determinados. Para confirmar os resultados foi utilizada a técnica de deflexão fototérmica, PDS, realizada na mesma montagem experimental.

5.2 Medidas com as técnicas OPC e PDS

As amostras sob investigação são consideradas como um sistema de duas camadas consistindo de uma folha de alumínio de $53\mu\text{m}$ de espessura na qual uma camada fina do material catalisador foi depositada, com diferentes espessuras. A preparação das amostras foi realizada com 30% do ionômero Nafion (solução de 5% em peso, EW1000, Alfa Aesar) e 46% de carbono catalisador com partículas de platina (Tanaka Kikinzoku Kogyo, TEC10EA50E). A solução base continha 1:1 de uma mistura de metanol com água.

A mistura foi decantada em um banho de água em temperatura ambiente por 30 minutos, e a solução de Nafion foi adicionada à mistura gota a gota. A suspensão foi homogeneizada por 60 minutos. Um spray automático (EFD-Ultra série TT) foi usado para depositar o catalisador nas folhas de alumínio. Diferentes espessuras foram obtidas variando de 13 até aproximadamente $53\mu\text{m}$.

A montagem experimental utilizando e combinando as duas técnicas, está esquematizada na Figura 5.1.

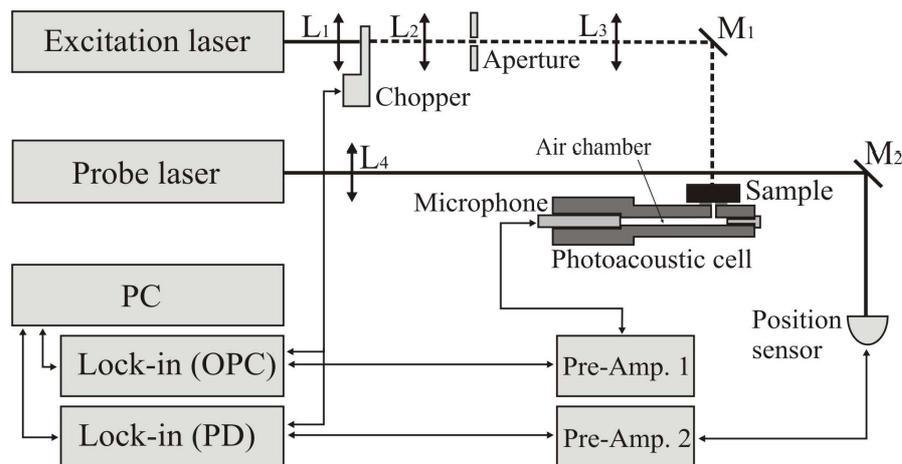


Figura 5.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental das técnicas OPC e PDS. M_i e L_i são espelhos e lentes, respectivamente [68].

O laser de diodo de estado sólido multi-modo (Melles Griot, modelo 85 GLS 309, $532,0\text{nm}$) foi empregado como laser de excitação com feixe homogêneo com perfil tipo degrau para ambas as medidas, OPC e PDS. O feixe de excitação foi expandido para produzir um perfil de intensidade tipo degrau na superfície da amostra. Na medida OPC a excitação foi realizada no lado oposto da camada catalisadora depositada, e a camada catalisadora foi utilizada para vedar a célula OPC usando uma pequena quantidade de graxa de vácuo. Na medida PDS, a excitação foi no lado da

camada catalisadora. O diâmetro do feixe de excitação na amostra para a medida OPC foi aproximadamente $d \approx 3\text{mm}$ e um modulador mecânico (EG&G, modelo 197) foi usado para modular o feixe do laser de excitação. O sinal da OPC foi detectado por um microfone (Bruel and kjaer, modelo 4943) e processado por um amplificador lock-in (EG&G, modelo 7265). Como dissemos anteriormente, a amostra (lado coberto pelo CL) serviu para selar a célula PA, como indicado na Figura 5.1.

Para as medidas com a técnica PDS, um laser de He-Ne gaussiano TEM_{00} de $543,5\text{nm}$ (Melles Griot, modelo 05LGP193, 1mW), paralelo à superfície da amostra e a uma distância a de sua superfície, foi usado para provar a região miragem [74]. O sinal foi detectado por um sensor de posição (ON-TRAK, modelo PSM1-10), o qual foi conectado ao amplificador Lock-in. As frequências de modulação do laser de excitação foram no intervalo entre 50 e 300Hz para a técnica PDS e de 100 a 3.3kHz para a OPC.

5.3 Resultados e discussão

A Figura 5.2 mostra a dependência do sinal com a frequência para uma amostra de alumínio de $53\mu\text{m}$ de espessura e para uma amostra composta de $53\mu\text{m}$ de alumínio + $53\mu\text{m}$ da camada catalisadora, esta última denominada de AL53CL53. A linha pontilhada mostra a dependência teórica do $S \times f$ para o caso de $f^{-1.5}$, o que não ocorre com os dados experimentais. Obteve-se $f^{-1.5}$ acima de 1kHz com um máximo em aproximadamente 2kHz .

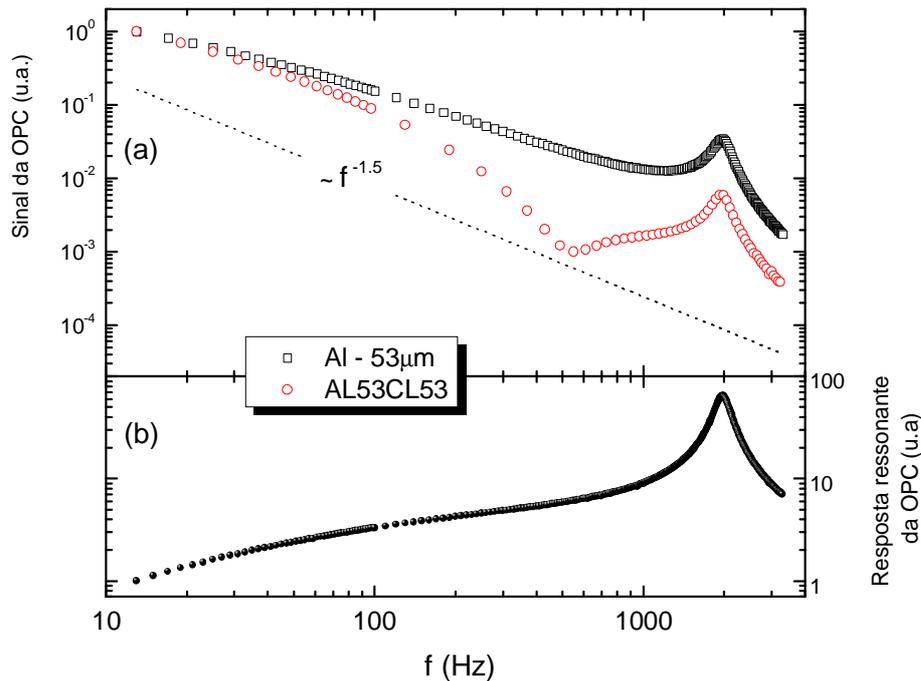


Figura 5.2 - (a) Sinal PA em função da frequência de modulação para uma amostra de alumínio com espessura de $53\ \mu\text{m}$ (quadrados abertos) e uma folha de alumínio de $53\ \mu\text{m}$ coberto com uma CL de $53\ \mu\text{m}$, chamado AL53CL53 (círculos abertos). A linha pontilhada representa a dependência da frequência de modulação teórica $f^{-1.5}$, e (b) a curva da resposta ressonante da câmara OPC.

A curva em b é a normalização do sinal do alumínio pela dependência de frequência de uma amostra termicamente fina, isto é, $f^{-1.5}$. Esta é a resposta ressonante da célula OPC. Pode ser observado que o fator foi 100 vezes maior em 2kHz . Essa curva de resposta foi então usada para normalizar os sinais obtidos em todas as varreduras de frequência feitas nas amostras.

A Figura 5.3 mostra o sinal da OPC normalizado para todas as amostras. Para testar o sistema experimental e o modelo teórico, foram feitas varreduras de frequência em uma folha de alumínio de $380\ \mu\text{m}$ de espessura. Com essa espessura, a amostra de alumínio era termicamente grossa ($L_s a_s \gg 1$) para frequências abaixo de $200\ \text{Hz}$.

O dado com a curva de ajuste (a) usando Figura 5.3 exibem um comportamento diferente, que é acentuado à medida que a Equação (2.30) (linha sólida) fornece $D_s = (0,91 \pm 0,01)\text{cm}^2/\text{s}$, o que é o esperado para o alumínio ($0,92\text{cm}^2/\text{s}$) [78]. No entanto, nota-se que as curvas b , c e d na ue a espessura da camada varia. Essa dependência é na verdade característica da contribuição termoelástica do sinal PA em altas frequências, e a variação representa a mudança da difusividade térmica da amostra composta.

Usualmente esse comportamento não é visto em camadas finas quando se usa este método da célula aberta. Isto porque o sinal detectado nesses intervalos de frequência em geral é muito baixo, $1.0\text{--}3.3\text{kHz}$. De fato, a detecção desses efeitos só foi possível melhorando-se a resposta do sinal na varredura de frequência. Isto foi feito adotando-se, neste trabalho, o procedimento de fazer a medida com o sinal amplificado na região de frequência na qual a ressonância da célula ocorre.

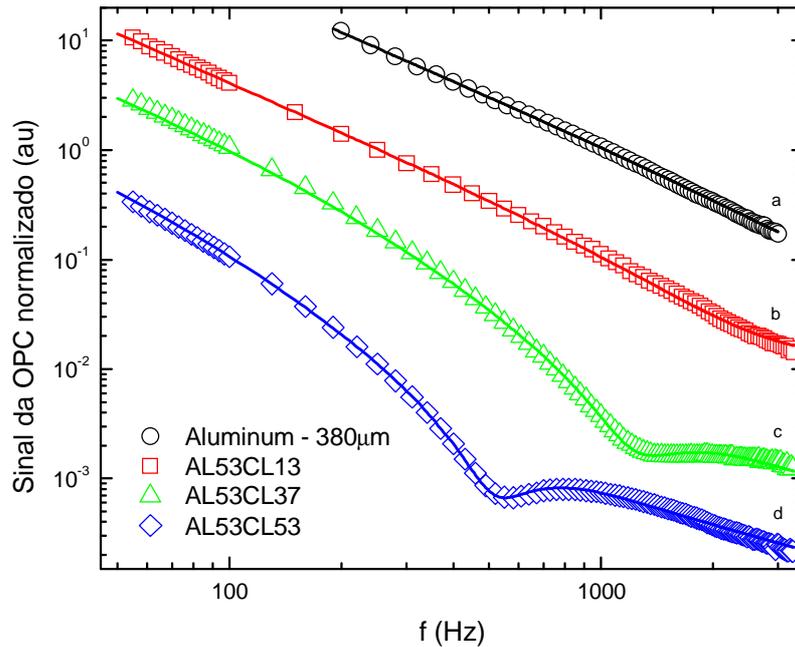


Figura 5.3 - A amplitude do sinal PA normalizado em função da frequência de modulação: (a) folha de alumínio de $380\mu\text{m}$. (b,c,d) folha de alumínio com $53\mu\text{m}$ de espessura + camadas catalisadoras, de $13\mu\text{m}$ (AL53CL13), $37\mu\text{m}$ (AL53CL37) e $53\mu\text{m}$ (AL53CL53) de espessuras. As linhas sólidas representam o ajuste do dado usando a Equação (2.30).

As linhas sólidas na Figura 5.3 correspondem aos ajustes teóricos com a expressão teórica da Equação (2.30). Eles foram realizados para as amostras: folha de alumínio de $380\mu\text{m}$ (a), folha de alumínio de $53\mu\text{m}$ + uma camada catalítica de $13\mu\text{m}$ (AL53CL13) (b), folha de alumínio de $53\mu\text{m}$ + CL de $37\mu\text{m}$ (AL53CL37) (c) e folha de alumínio de $53\mu\text{m}$ + CL de $53\mu\text{m}$ (AL53CL53) (d).

Para especificar a difusividade térmica de cada camada desse sistema, foi preciso considerar a amostra constituída de um material 1 de espessura L_1 , e de um material 2 de espessura L_2 , ambos tendo a mesma seção transversal. E ainda, $L_s = L_1 + L_2$ denota a espessura total da amostra, D_i a difusividade térmica, ρ_i a densi-

dade de massa, c_i o calor específico sob pressão constante e k_i a condutividade térmica do material i com $(i=1,2)$.

Da analogia entre as resistências térmicas e elétricas usadas nos problemas de transferência de calor [79],[80], a resistência térmica R_T desse sistema de duas camadas é $R_T = L_s / k = R_{T(1)} + R_{T(2)}$, no qual k é a condutividade térmica da amostra composta e $R_{T(i)} = L_i / k_i$ é a resistência térmica da camada i . Por outro lado, a capacidade calorífica da amostra composta é $V\rho c = V_1\rho_1c_1 + V_2\rho_2c_2$. Substituindo essas equações na equação da difusividade térmica, $D_s = k / \rho c$, pode-se escrever a difusividade térmica do sistema de duas camadas como [79]

$$D_s = \left[\frac{x^2}{D_1} + \frac{(1-x)^2}{D_2} + x(1-x) \left(\frac{\lambda}{D_1} + \frac{1}{\lambda D_2} \right) \right]^{-1} \quad (5.1)$$

no qual $x = L_1 / (L_1 + L_2)$ é a fração da espessura do material 1 na amostra composta, e $\lambda = k_1 / k_2$.

A Equação (5.1) implica que a difusividade térmica da amostra composta depende não somente das difusividades térmicas dos materiais constituintes, mas também da razão de suas condutividades térmicas, λ .

A Figura 5.4 mostra os valores de D_s de todas as amostras em função da espessura em relação ao parâmetro x , definido como a relação entre a espessura do alumínio e a espessura total da amostra (Al+Cl). O melhor ajuste dos dados com a Equação (5.1) (linha sólida), com $D_1 = D_{Al}$, $D_2 = D_{CL}$ e $\lambda = k_{Al} / k_{CL}$ como parâmetros ajustáveis, foi $D_{CL} = (3,7 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

O valor para D_{Al} está de acordo com o encontrado na literatura para o Al. Por outro lado, D_{CL} não foi medido antes. Ele é aproximadamente cinco vezes maior do que o medido para o polímero Nafion, $D_{Nafion} = 0,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ [81]. Provavelmente, isto se deve porque a camada catalítica é dopada com partículas de carbono e prata.

Nota-se que a linha pontilhada representa o valor esperado para a difusividade térmica usando a Equação (5.1). Quando somente a CL compõe a amostra, $L_1 = 0$. Além disso, do parâmetro λ pode-se calcular a condutividade térmica da CL, usando-se o valor de k_{Al} , que é conhecido. Assim, com $k_{Al} = 2,37 \text{ W} / \text{cmK}$ [79], k_{CL} foi encontrado, sendo $k_{CL} = (7,5 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ W} / \text{cmK}$. O calor específico da camada catalisadora $c_{CL} = (1,6 \pm 0,2) \text{ J} / \text{gK}$ também foi calculado usando $c_{CL} = k_{CL} / \rho_{CL} D_{CL}$, tendo o valor da densidade de massa medida como $\rho_{CL} = (1,22 \pm 0,05) \text{ g} / \text{cm}^3$.

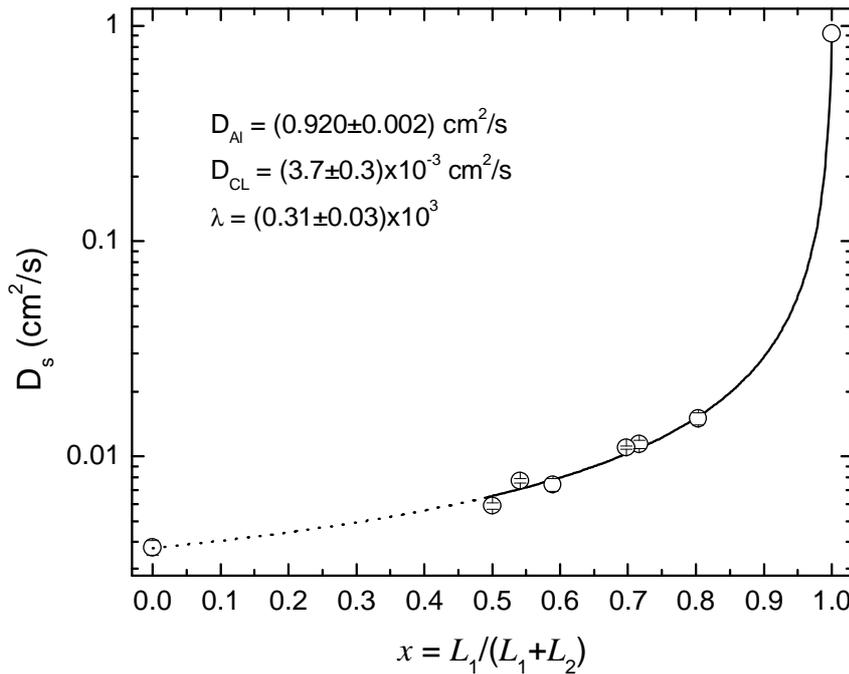


Figura 5.4 - Difusividade térmica obtida por meio da amplitude do sinal OPC normalizado em função de $x = L_1 / (L_1 + L_2)$. As linhas sólidas representam o ajuste com a Equação (5.1). A linha pontilhada representa a Equação (5.1) para o caso em que $L_1 = 0$.

Com a técnica PDS pode-se determinar a efusividade térmica da amostra, como descrito na Ref. [74]. Para isto é necessário encontrar o gradiente de temperatura na superfície da amostra.

Para uma amostra opaca e termicamente grossa (isto é, $\text{Re}[L_s \sigma_s] \gg 1$), o gradiente de temperatura na superfície pode ser simplificado como $|\theta| \approx (I_0 / 2\sqrt{2\pi f}) E_s^{-1}$ [74] no qual E é a efusividade térmica da amostra. O sinal medido com o sensor posição é proporcional a amplitude do sinal PD, dado por $S_{PD} \equiv \phi \mu_s = m_1 \exp(-m_2 \sqrt{f})$ com $m_1 = \phi I_0 (dn/dT) Z_D / (2\sqrt{D_g} E_s)$ e $m_2 = Z_s \sqrt{\pi / D_g}$. ϕ é um fator instrumental. (dn/dT) é o coeficiente de temperatura do índice de refração na deflexão média do ar. Z_s é a distância do eixo do feixe de prova até a superfície da amostra (lado no qual está depositado a camada CL); Z_D é a distância do detector plano à região do miragem.

Para eliminar o efeito do fator instrumental, ϕ , os sinais da PDS foram normalizados usando um material conhecido, o carbono vítreo (GC). Esta amostra é a mesma que foi medida no capítulo anterior com a técnica de espelho térmico [74]. Assim, a efusividade térmica pôde ser expressa como $E_{CL} = m_{1(GC)} E_{GC} / m_{1(CL)}$.

A Figura 5.5 mostra dois exemplos de sinais PDS do carbono vítreo e da amostra AL53CL53 em função da frequência de modulação. As distâncias Z_s estão também indicadas. As medidas foram feitas no regime termicamente grosso

($L_s a_s \gg 1$). Com o laser incidindo diretamente do lado onde estava a CL, a efusividade térmica medida para a técnica PDS refere-se apenas a camada catalisadora e é independente da espessura da mesma. A linha contínua na Figura 5.5 mostra o ajuste usando $S_{PDS} = m_1 \exp(-m_2 \sqrt{f})$, e o parâmetro m_1 obtido dos ajustes também estão indicados.

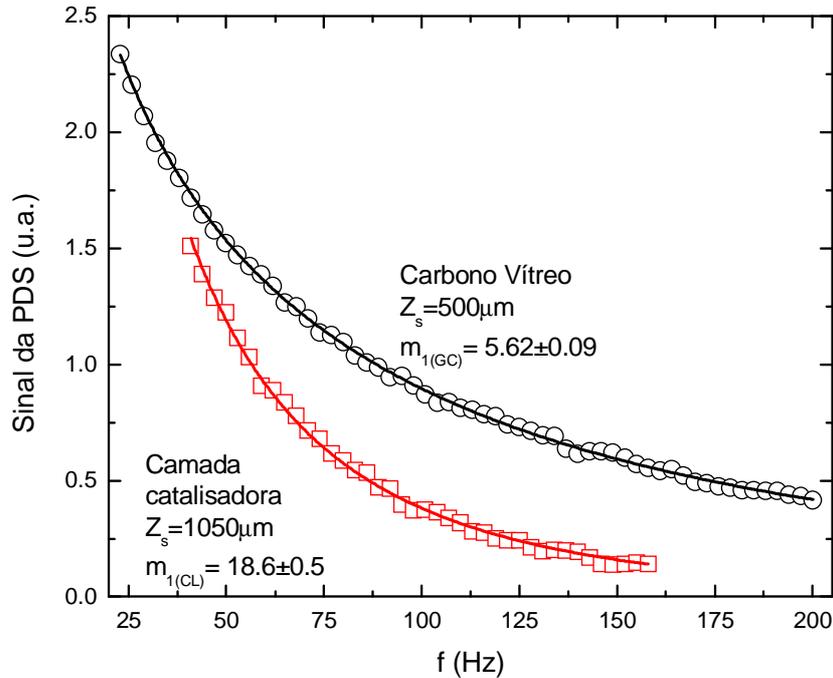


Figura 5.5 - Sinal PDS em função da frequência de modulação do feixe laser para o carbono vítreo e para a amostra da camada catalisadora.

Os valores das efusividades térmicas das amostras medidas estão mostrados na Tabela 5.1. Como esperado, não há dependência com a espessura da amostra. Usando os valores da difusividade térmica e da condutividade térmica medidos pelo método OPC, pode-se calcular a efusividade térmica E_{CL} por outro caminho, usando a relação $E_{CL} = k_{CL} / (\alpha_{CL})^{1/2}$. O resultado obtido foi $E_{CL} = (0,12 \pm 0,01) W s^{1/2} / cm^2 K$, que está em ótimo acordo com os valores medidos pela técnica PDS.

Tabela 5.1 – Resumo dos resultados obtidos para as amostras com as camadas catalíticas, utilizando as técnicas OPC e PDS.

| Amostras | Espessura ($\pm 1\%$) | | $x = \frac{L_1}{(L_1 + L_2)}$ | D_s ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) Método OPC | E_{CL} ($\text{Ws}^{1/2}/\text{cm}^2\text{K}$) Método PDS |
|----------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|---|
| | Alumínio | CL - Camada Catalisadora | | | |
| | $L_1 (\mu\text{m})$ | $L_2 (\mu\text{m})$ | | | |
| AL53CL0 | 53 | 0 | 1 | 920 | |
| AL53CL13 | 53 | 13 | 0.803 | 15.0 \pm 0.9 | 0.12 \pm 0.02 |
| AL53CL21 | 53 | 21 | 0.716 | 11.4 \pm 0.5 | 0.12 \pm 0.01 |
| AL53CL23 | 53 | 23 | 0.697 | 11.0 \pm 0.2 | 0.11 \pm 0.01 |
| AL53CL37 | 53 | 37 | 0.589 | 7.4 \pm 0.5 | 0.121 \pm 0.009 |
| AL53CL45 | 53 | 45 | 0.540 | 7.7 \pm 0.2 | 0.112 \pm 0.007 |
| AL53CL53 | 53 | 53 | 0.500 | 5.9 \pm 0.2 | 0.115 \pm 0.009 |

5.4 Conclusão

Neste capítulo, foi usada a técnica fotoacústica com célula aberta para medir propriedades térmicas das amostras consideradas como sistema de duas camadas. A técnica de deflexão fototérmica foi também usada para medir a efusividade térmica das mesmas amostras. A difusividade térmica medida usando o método OPC foi interpretado usando o conceito da resistência térmica para um sistema de duas camadas. Isto implica que a difusividade térmica da amostra composta depende não somente da difusividade térmica dos seus materiais constituintes, mas também da relação de suas condutividades térmicas. Em adição, a condutividade térmica de cada camada foi precisamente determinada. Os resultados mostraram a confiança nos dois métodos para uma caracterização térmica completa das amostras, finas e porosas, essenciais para o funcionamento de células de hidrogênio combustível.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas de estudos futuros

Em conclusão, os resultados descritos neste trabalho demonstraram que a utilização de excitação com perfil de intensidade tipo degrau pode ser usada para medidas quantitativas de amostras sólidas e líquidas, transparentes e opacas. Um aparato experimental combinando as técnicas de LT e ET foi desenvolvido para medir quantitativamente as propriedades térmicas de três vidros transparentes. Neste procedimento o parâmetro ds/dT de vidros ópticos foi determinado sem a necessidade de uso de amostra referência, não exigindo também a medida da condutividade térmica e do coeficiente de absorção óptica.

A técnica de espelho térmico se mostrou muito útil para o estudo das amostras opacas, como aquelas utilizadas na construção da célula de hidrogênio combustível, fornecendo suas propriedades térmicas. Utilizando parâmetros medidos com a técnica de deflexão fototérmica, os dados de ET permitiram calcular os valores dos coeficientes de expansão térmica destas amostras.

Foi mostrado que a Espectroscopia de LT com excitação tipo degrau pode também ser usada para estudos quantitativos em amostras líquidas transparentes. Aliada às medidas com interferometria óptica e Espectroscopia Raman, foi possível mostrar que os parâmetros D e dn/dT estão relacionados com o número de cetanos e o conteúdo de monocíclicos aromáticos dos combustíveis diesel, permitindo a diferenciação das amostras obtidas por processos de destilação distintos. Isto indica que os parâmetros D e dn/dT podem ser considerados como característicos de cada combustível diesel.

As técnicas OPC e PDS também foram empregadas utilizando-se excitação com perfil tipo degrau. Montadas em um mesmo arranjo experimental, as técnicas

mostraram ser eficientes para a caracterização de um sistema de duas camadas, neste caso, camadas catalisadoras finas e porosas. Os resultados mostraram que a difusividade térmica da amostra composta depende não somente da difusividade térmica dos seus materiais constituintes, mas também da relação de suas condutividades térmicas.

Além de demonstrar ser eficiente em medidas fototérmicas obtendo valores de acordo com os da literatura, o perfil tipo degrau pode ser obtido também por outras fontes de luz como LEDs, lâmpadas, dentre outras fontes de luz incoerentes. Isto poderia permitir o desenvolvimento de um espectrômetro de LT ou de ET, ampliando assim as possibilidades de estudos espectroscópicos com esses métodos e um menor custo.

Finalmente, do ponto de vista teórico, há a necessidade de se desenvolver modelos teóricos para as técnicas de ET e LT para serem utilizadas no estudo de amostras com multicamadas finitas do ponto de vista óptico e térmico.

Apêndice

Deformação termoelástica

A.1 Sólidos semi-infinitos

A equação da deformação termoelástica é dada por:

$$\mu \nabla^2 u(r, z, t) + (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot u) - \gamma \nabla T(r, z, t) = 0 \quad (2.1)$$

Usando a relação ($\sigma \rightarrow$ coeficiente de Poisson):

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (2.2)$$

tem-se:

$$\mu = \frac{\lambda}{2\sigma}(1 - 2\sigma) \quad e \quad (\lambda + \mu) = \frac{\lambda}{2\sigma} \quad (2.3)$$

Assim, pode-se escrever a equação (2.1) como sendo:

$$(1 - 2\sigma) \nabla^2 u(r, z, t) + \nabla(\nabla \cdot u) - 2(1 + \sigma) \alpha_T \nabla T(r, z, t) = 0 \quad (2.4)$$

Introduzindo o potencial deslocamento termoelástico Φ e ψ , a equação (2.4) pode ser substituída pela equação de Love e Poisson dadas por:

$$\nabla^2 \Phi(r, z, t) = mT(r, z, t) \quad (2.5)$$

e

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi = 0 \quad (2.6)$$

Sendo que $m = [(1+\sigma)/(1-\sigma)]\alpha_r$. A relação entre o potencial Φ e ψ com o stress deslocamento é dado por:

$$u_i(r, z, t) = u_i(r, z, t) + u_{ii}(r, z, s) \quad (2.7)$$

ou

$$u_i(r, z, s) = \partial_i \Phi(r, z, t) + (1/1-2\sigma) [2(1-\sigma)\delta_{iz} \nabla^2 - \partial_{iz}] \psi \quad (2.8)$$

B.1 Equação de Poisson

A solução da equação de Poisson é dada por:

$$\nabla^2 \Phi(r, z, t) = mT(r, z, t) \quad (2.9)$$

Em coordenadas cilíndricas, pode ser expressa por:

$$\Phi(r, z, t) = -m \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \cos[\lambda z] J_0[\alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.10)$$

com $m = [(1+\sigma)/(1-\sigma)]\alpha_r$.

C.1 Deformação superficial u_z

A deformação superficial $u_z(r, z, t) = \partial_z \Phi(r, z, t)$ com

$$\Phi(r, z, t) = -m \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \cos[\lambda z] J_0[\alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.11)$$

Considerando que:

$$\partial_z (\cos[\lambda z]) = -\lambda \sin[\lambda z] \quad (2.12)$$

É reduzido a:

$$u_z(r, z, t) = -m \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \lambda \sin[\lambda z] J_0[\alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.13)$$

Para $z=0$ tem-se:

$$u_z(r, z=0, s) = 0 \quad (2.14)$$

D.1 Stress σ

O stress σ_{zz} e σ_{rz} são dados por:

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{1+\sigma} [\partial_{z,z} \Phi - \nabla^2 \Phi] \quad (2.15)$$

$$\sigma_{rz} = \frac{E}{1+\sigma} \partial_{r,z} \Phi \quad (2.16)$$

usando,

$$\Phi(r, z, t) = -m \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \cos[\lambda z] J_0[\alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.17)$$

Para $z=0$, tem-se:

$$\sigma_{zz} = -m \frac{E}{1+\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \alpha^2 BesselJ[0, r\alpha] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.18)$$

$$\sigma_{rz} = 0 \quad (2.19)$$

E.1 Equação de Love

A solução da função de Love, que é a solução geral da equação biarmônica, $\nabla^2 \nabla^2 \psi = 0$, pode ser expressa como:

$$\psi = \int_0^\infty [(c + \alpha z d) e^{-\alpha z}] \alpha^{-2} J_0[\alpha r] d\alpha \quad (2.20)$$

Com c e d escolhidos para satisfazerem as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= \bar{\sigma}_{zz} + \bar{\bar{\sigma}}_{zz} = 0 \\ \sigma_{rz} &= \bar{\sigma}_{rz} + \bar{\bar{\sigma}}_{rz} = 0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Usando o resultado de $\bar{\sigma}_{zz}$ e $\bar{\sigma}_{rz}$ tem-se:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{zz} &= -m \frac{E}{1+\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \alpha^2 \text{Bessel} J[0, r\alpha] \alpha d\alpha d\lambda \\ \bar{\sigma}_{rz} &= 0\end{aligned}\quad (2.22)$$

Obtem-se as condições de contorno para $\bar{\sigma}$ em $z=0$.

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{zz} &= m \frac{E}{1+\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \alpha^2 \text{Bessel} J[0, r\alpha] \alpha d\alpha d\lambda \\ \bar{\sigma}_{rz} &= 0\end{aligned}\quad (2.23)$$

Usando

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{zz} &= M \partial_z [(2-\sigma) \nabla^2 \psi - \partial_{z,z} \psi] \\ \bar{\sigma}_{rz} &= M \partial_z [(1-\sigma) \nabla^2 \psi - \partial_{z,z} \psi]\end{aligned}\quad (2.24)$$

Sendo que $M = [E/(1+\sigma)(1-2\sigma)]$. Com a solução para ψ , obtem-se:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{zz} &= M \int_0^\infty e^{-z\alpha} \alpha (c + d + dz\alpha - 2d\sigma) \text{Bessel} J[0, r\alpha] d\alpha \\ \bar{\sigma}_{rz} &= M \int_0^\infty e^{-z\alpha} \alpha (c + dz\alpha - 2d\sigma) \text{Bessel} J[1, r\alpha] d\alpha\end{aligned}\quad (2.25)$$

Usando as equações (2.23) e (2.25) a condição de contorno em $z=0$:

$$\begin{aligned}M \int_0^\infty \alpha (c + d - 2d\sigma) \text{Bessel} J[0, r\alpha] d\alpha \\ m \frac{E}{1+\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} \alpha^2 \text{Bessel} J[0, r\alpha] \alpha d\alpha d\lambda \\ M \int_0^\infty \alpha (c - 2d\sigma) \text{Bessel} J[1, r\alpha] d\alpha = 0\end{aligned}\quad (2.26)$$

Ou usando $M = [E/(1+\sigma)(1-2\sigma)]$ e $m = [(1+\sigma)(1-\sigma)]\alpha_T$, se reduz a:

$$\begin{aligned}c &= 2d\sigma \\ d &= m(1-2\sigma)\alpha^2 f[\alpha, t]\end{aligned}\quad (2.27)$$

No qual

$$f[\alpha, t] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\lambda\quad (2.28)$$

E portanto,

$$\psi = m(1-2\sigma) \int_0^\infty [(2+\alpha z) f[\alpha, t] e^{-\alpha z}] J_0[\alpha r] d\alpha \quad (2.29)$$

F.1 Deformação \bar{u}_z

A contribuição para \bar{u}_z é obtido por:

$$\bar{u}_z(r, z, s) = -\frac{1}{1-2\sigma} [2(1-\sigma)\nabla^2 - \partial_{z,z}] \psi \quad (2.30)$$

Tem-se

$$\bar{u}_z(r, z=0, t) = -2(1+\sigma)\alpha_T \int_0^\infty \alpha^2 f[\alpha, t] Bessel J[0, r\alpha] d\alpha \quad (2.31)$$

com

$$f[\alpha, t] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\lambda \quad (2.32)$$

G.1 Perfil de temperatura (baixa absorção óptica)

Considerando dois espaços semi-infinitos com contornos em $z=0$. A amostra em $0 < z < \infty$. O perfil de temperatura para um feixe laser sobre a amostra, $T[r, z, t]$, é descrito pelas equação de difusão dada por:

$$\partial_t T[r, z, t] - D\nabla^2 T[r, z, t] = Q[r, z, t] \quad (2.33)$$

Com as condições de contorno iniciais dadas por (espaço semi-infinito com a interface em $z=0$ e na aproximação axial)

$$k \partial_z T[r, z, t] - D\nabla^2 T[r, z, t] = Q[r, z, t] \quad (2.34)$$

Aqui, $D = (k/\rho c)$ é a constante de difusão térmica, sendo k a condutividade térmica, ρ a densidade e c o calor específico.

$$Q[r, z] = Q_0 \text{UnitStep}[\omega - r] Q[z] \quad (2.35)$$

A fonte $Q[r, z, t] = Q_0 Q[r] Q[z]$. Para a excitação do tipo degrau $Q[r] = Q_0 U[\omega - r]$ sendo $U[\omega - r]$ a função degrau e o espaço em Hankel é dado por:

$$Q[\alpha] = Q_0 \frac{\omega \text{BesselJ}[1, \alpha \omega]}{\alpha} \quad (2.36)$$

Com $Q[r, z]$ no caso da fonte ser excitação do tipo degrau. Onde $Q[r, z]$ é dado pela distribuição Gaussiana do feixe laser, e $\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_e}{\langle \lambda_{em} \rangle}$ é a fração da energia convertida em calor, com η sendo a eficiência quântica, λ_e e λ_{em} sendo o comprimento de onda de excitação e emissão. Aplicando a transformada de Laplace, tem-se:

$$sT[r, z, s] - D\nabla^2 T[r, z, s] = Q[r, z, s] \quad (2.37)$$

Considerando coordenadas cilíndricas, no qual $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \partial_{z,z} = \partial_{r,r} + r^{-1}\partial_r + \partial_{z,z}$ e agora usando a transformada de Hankel para a variável r :

$$\begin{aligned} f[\alpha] &= H\{f[r]\} = \int_0^\infty f[r] J_0[\alpha r] r dr \\ f[r] &= H^{-1}\{f[\alpha]\} = \int_0^\infty f[\alpha] J_0[\alpha r] \alpha da \end{aligned} \quad (2.38)$$

H.1 Solução do espaço Laplace-Fourier-Hankel

Aplicando a transformada de Laplace tem-se:

$$sT[r, z, s] - D\nabla^2 T[r, z, s] = \frac{Q[r, z, s]}{s} \quad (2.39)$$

O termo de fonte $Q[r, z]$ é dado por:

$$Q[r, z] = Q_0 \text{Unitstep}[\omega - r] Q[z] \quad (2.40)$$

Com $Q_0 = P_e \beta / \rho c \pi \omega^2$. Sendo que $Q[r, z]$ é dado pela distribuição do tipo degrau do feixe do laser. Considerando coordenadas cilíndricas, $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \partial_{z,z} = \partial_{r,r} + r^{-1} \partial_r + \partial_{z,z}$ e usando a transformada Fourier cosseno,

$$F_c \{ \partial_{z,z} f[z] \} = -\lambda^2 F_c \{ f[z] \} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lambda f[0] \quad (2.41)$$

Obtém-se,

$$sT[r, z, s] - D \nabla^2 T[r, z, s] + D \lambda^2 T[r, \lambda, s] = \frac{Q[r, \lambda]}{s} \quad (2.42)$$

com,

$$Q[r, \lambda] = Q[r] Q[\lambda] \quad (2.43)$$

E ainda $Q[\lambda] = F_c \{ Q[z] \}$, $Q[r] = Q_0 \text{Unitstep}[\omega - r]$ e $Q_0 = P_e \beta / \rho c \pi \omega^2$. Agora, usando a transformada de Hankel na variável r:

$$\begin{aligned} F[\alpha] &= H \{ F[r] \} = \int_0^\infty F[r] J_0[\alpha r] r dr \\ f[r] &= H^{-1} \{ f[\alpha] \} = \int_0^\infty f[\alpha] J_0[\alpha r] \alpha da \end{aligned} \quad (2.44)$$

Seguindo a seguinte propriedade:

$$\{ \partial_{r,r} + r^{-1} \partial_r \} F[r] = \int_0^\infty [-\alpha^2 F[\alpha]] \alpha d\alpha = H^{-1} \{ -\alpha^2 F[\alpha] \} \quad (2.45)$$

Portanto, a solução da equação de Laplace-Fourier-hankel é dada por:

$$T[\alpha, \lambda, s] = \frac{Q[\alpha, \lambda]}{s[s + D(\alpha^2 + \lambda^2)]} \quad (2.46)$$

I.1 Transformada inversa de Laplace

Aplicando a transformada inversa de Laplace para o espaço em t

$$T[\alpha, \lambda, t] = \int_0^t Q[\alpha, \lambda] e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \quad (2.47)$$

Sendo que

$$Q[\alpha, \lambda] = Q_0 Q[\lambda] \frac{\omega BesselJ[1, \alpha \omega]}{\alpha} \quad (2.48)$$

Essa é a expressão usada para calcular a deformação.

J.1 Temperatura T[r,z,t]

Considerando o perfil de temperatura:

$$T[r, z, t] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty T[\alpha, \lambda, t] \cos[\lambda z] J_0[\alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.49)$$

Sendo que a temperatura no espaço Hankel-Fourier é dado por:

$$T[\alpha, \lambda, t] = \int_0^\infty Q[\alpha, \lambda] e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \quad (2.50)$$

O resultado vem da transformada inversa de Hankel

$$T[r, z, t] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\int_0^\infty Q_0 Q[\lambda] \frac{\omega BesselJ[1, \alpha \omega]}{\alpha} e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \right) \cos[\lambda z] BesselJ[0, \alpha r] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.51)$$

1. Para o caso $Q[z] = 1$

Usando $Q[\lambda] = F\{1\} = \sqrt{2\pi} DiracDelta[\lambda]$ sendo que $Q_0 = P_e \beta / \rho c \pi \omega^2$. Aplicando a transformada inversa para a temperatura $T[r, z, t]$

$$T[r, z, t] = Q_0 \int_0^\infty \frac{1}{\alpha^2 \omega} 4 \left(1 - e^{-\frac{1\alpha^2 \omega^2}{4tc}} \right) tc BesselJ[0, r\alpha] BesselJ[1, \alpha \omega] d\alpha \quad (2.52)$$

2. Para o caso $Q[z] = e^{-\beta z}$

Usando $Q[\lambda] = F_c\{Q_0 e^{-\beta z}\} = \sqrt{2/\pi} (\beta / (\beta^2 + \lambda^2))$ e aplicando a transformada inversa de Fourier, a temperatura $T[r, z, t]$ se torna:

$$T[r, z, t] = \int_0^\infty \left(\int_0^\infty Q_0 \frac{1}{2} e^{-z\beta + D(-\alpha + \beta)(\alpha + \beta)\tau} \left(\frac{1 + \operatorname{Erf} \left[\frac{z - 2D\beta\tau}{2\sqrt{D}\sqrt{\tau}} \right]}{e^{2z\beta} \operatorname{Erfc} \left[\frac{z + 2D\beta\tau}{2\sqrt{D}\sqrt{\tau}} \right]} \right) \frac{\omega \operatorname{Bessel}J[1, \alpha\omega]}{\alpha} d\tau \right) \operatorname{Bessel}J[0, \alpha r] \alpha d\alpha \quad (2.53)$$

Em

$$\alpha + \beta T[r, 0, t] = \int_0^\infty \left(\int_0^\infty Q_0 \frac{1}{2} e^{+D(-\alpha + \beta)(\alpha + \beta)\tau} \left(\operatorname{Erfc} \left[\beta\sqrt{D}\sqrt{\tau} \right] \right) \omega \operatorname{Bessel}J[1, \alpha\omega] \operatorname{Bessel}J[0, \alpha r] d\alpha \right) \quad (2.54)$$

3. Para o caso $Q[z] = \frac{2}{\beta} \delta(z)$

Nesse caso, $Q[\lambda] = F\{(2/\beta)\delta[z]\} = (2/\beta)(1/(\sqrt{2\pi}))$ onde $Q_0 = P_e \beta / \rho c \pi \omega^2$. Aplicando a transformada inversa de Fourier, a temperatura se torna:

$$T[r, z, t] = Q_0 \int_0^\infty \left(\int_0^t e^{-\frac{\omega^2 \alpha^2 \tau}{4tc}} \left(\frac{2e^{-\frac{z^2 t_c}{\omega^2}}}{\sqrt{\pi} \beta \sqrt{\frac{\pi \omega^2}{t_c}}} \right) d\tau \right) \frac{\omega \operatorname{Bessel}J[1, \alpha\omega]}{\alpha} \operatorname{Bessel}J[0, \alpha r] \alpha d\alpha \quad (2.55)$$

Portanto,

$$T[r, 0, t] = T_0 \int_0^\infty \left(\frac{4tc}{\alpha\omega} \operatorname{Erf} \left[\frac{\sqrt{t}\alpha\omega}{2\sqrt{tc}} \right] \right) \operatorname{Bessel}J[1, \alpha\omega] \operatorname{Bessel}J[0, \alpha r] d\alpha \quad (2.56)$$

Onde $T_0 = P_e / (\rho c \pi \omega^2) = P_e / (4\pi ktc)$.

K.1 Deformação para excitação do tipo degrau

A deformação u_z em $z=0$ é,

$$u_z(r, z=0, t) = -2(1 + \sigma)\alpha_T \int_0^\infty \alpha^2 f[\alpha, t] \operatorname{Bessel}J[0, r\alpha] d\alpha \quad (2.57)$$

Com $f[\alpha, t] = \sqrt{2/\pi} \int_0^\infty T(\alpha, \lambda, t) (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\lambda$. Usando a expressão para a temperatura, tem-se:

$$T[\alpha, \lambda, t] = \int_0^t Q[\alpha, \lambda] e^{-D(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \quad (2.58)$$

Sendo que,

$$Q[\alpha, \lambda] = Q_0 Q[\lambda] \frac{\omega \text{Bessel}J[1, \alpha\omega]}{\alpha} \quad (2.59)$$

$$f[\alpha, t] = Q_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty Q[\lambda] \frac{\omega \text{Bessel}J[1, \alpha\omega]}{\alpha} (\alpha^2 + \lambda^2)^{-1} d\lambda \quad (2.60)$$

1. Para o caso $Q[z]=1$:

Nesse caso,

$$Q(\gamma) = F\{e^{-\beta z}\} = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \beta}{\beta^2 + \gamma^2} \quad (2.61)$$

Integrando em λ e depois em τ ,

$$u_z[r, 0, t] = -2(1 + \sigma) \alpha_T Q_0 \omega \int_0^\infty \alpha h_{BAM}[\alpha, t] \text{Bessel}J[1, \alpha\omega] \text{Bessel}J[0, r\alpha] d\alpha \quad (2.62)$$

Com:

$$\begin{aligned} h_{BLM}(\alpha, t) = & \frac{t A_e^2 \omega_{0e}^2}{A_e^2 - \alpha^2} \text{Erfc}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/t}}\right) + \frac{2\sqrt{t_c t} / \pi \omega_{0e} A_e^2}{(\alpha^3 - \alpha A_e^2)} X \\ & \exp\left(-\frac{t \alpha^2 \omega_{0e}^2}{4t_c}\right) + \frac{2A_e t_c}{\alpha^2 (\alpha^2 - A_e^2)^2} \left\{ (A_e^3 - 3\alpha^2 A_e) \text{Erf}\left(\frac{\alpha \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/t}}\right) + \right. \\ & \left. + 2\alpha^3 \left[1 - \exp\left(\frac{(A_e^2 - \alpha^2) \omega_{0e}^2}{4t_c/t}\right) \text{Erfc}\left(\frac{A_e \omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/t}}\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.63)$$

2. Para o caso $Q[z]=1$

Nesse caso, $Q[\gamma] = F\{1\} = \sqrt{2\pi} \text{DiracDelta}[\gamma]$. Integrando em γ e depois em τ , tem-se:

$$u_z[r, 0, t] = -2(1 + \sigma)\alpha_T Q_0 t c \int_0^\infty \frac{1}{\alpha^3 \omega} 4 \left(1 - e^{-\frac{t\alpha^2 \omega^2}{4tc}} \right) \text{BesselJ}[0, r\alpha] \text{BesselJ}[1, \alpha\omega] d\alpha \quad (2.64)$$

3. Para o caso $Q[z] = (2/\beta)\delta(z)$

Nesse caso, $Q[\gamma] = F\{(2/\beta)\delta[z]\} = (2/\beta)(1/\sqrt{2\pi})$. Integrando em γ e depois em τ , tem-se:

$$u_z[r, 0, t] = \frac{-2(1 + \sigma)\alpha_T Q_0}{\omega} \int_0^\infty h_{HAM}[\alpha, t] \text{BesselJ}[1, \alpha\omega] \text{BesselJ}[0, r\alpha] d\alpha \quad (2.65)$$

com

$$h_{HAM}(\alpha, t) = t\omega_{0e}^2 \text{Erfc}\left(\frac{\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/t}}\right) - \frac{2\sqrt{t_c} t \omega_{0e}}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left(\frac{-\alpha^2 \omega_{0e}^2}{4t_c/t}\right) + \frac{2t_c}{\alpha^2} \text{Erf}\left(\frac{\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c/t}}\right) \quad (2.66)$$

Trabalhos publicados

Neste apêndice estão listados os trabalhos que foram publicados durante minha formação.

Trabalhos publicados diretamente relacionados a esta tese

- 1** - N. G. C. Astrath, J. Shen, M. L. Baesso, F. B. G. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, J. Zhou. Material Characterization with top-hat cw laser induced photothermal techniques, a short review. *Journal of Physics. Conference Series (Online)*, v. 214, p. 012014-1-012014-7, 2010.
- 2** - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, C. Lei, J. Zhou, Z. S. Liu, T. Navessin . An open-photoacoustic-cell method for thermal characterization of a two-layer system. *Journal of Applied Physics*, v. 107, p. 043514-1-043514-5, 2010.
- 3** - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, Z. C. E. Gu, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso. Top-hat cw laser induced thermal mirror: a complete model for material characterization. *Applied Physics. B, Lasers and Optics*, v. 94, p. 473-481, 2009.
- 4** - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, P. R. B. Pedreira, L. C. Malacarne, A. C. Bento, M. L. Baesso. Top-hat cw laser induced time-resolved mode-mismatched thermal lens spectroscopy for quantitative analysis of low absorption materials. *Optics Letters*, v. 33, p. 1464-1466, 2008.
- 5** - F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shen, J. Zhou, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. L. Baesso. Time-resolved thermal mirror technique with top-hat cw laser excitation. *Optics Express*, v. 16, p. 12214-12219, 2008.

- 6 - F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shen, J. Zhou, M. L. Baesso. A composite photothermal technique for the measurement of thermal properties of solids. *Journal of Applied Physics*, v. 104, p. 066101-1-066101-3, 2008.

Demais trabalhos publicados

- 7 - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. L. Baesso. Determination of photochemical reaction rates using thermal lens spectrometry. *Journal of Physics. Conference Series (Online)*, v. 214, p. 012125-1-012125-4, 2010.
- 8 - N. G. C. Astrath, J. Shen, F. B. G. Astrath, J. Zhou, C. Huang, X. Z. Youan, H. Wang, T. Navessin, Z. S. Liu, G. C. Vljajinc, D. Bessarabov, X. Zhao. Determination of effective gas diffusion coefficients of stainless steel films with differently shaped holes using a loschmidt diffusion cell. *Review of Scientific Instruments*, v. 81, p. 046104-1-046104-3, 2010.
- 9 - N. G. C. Astrath, J. Shen, Tong, J. Rohling, F. B. G. Astrath, J., Z., T. Navessin, Z. Sheng, (Simon) Liu, C. Kang, E. Gu, X. Zhao. The Effect of Relative Humidity on Binary Gas Diffusion. *Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory*, v. 113, p. 8369-8374, 2009.
- 10 - N. Zamel, N. G. C. Astrath, X. Li, J. Shen, J. Zhou, F. B. G. Astrath, H. Wang, Z. S. Liu . Experimental Measurements of Effective Diffusion Coefficient of Oxygen-Nitrogen Mixture in PEM Fuel Cell Electrode. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 931-937, 2009.
- 11 - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, M. L. Baesso. Thermal lens study of photochemical reaction kinetics. *Optics Letters*, v. 34, p. 3460-3462, 2009.
- 12 - N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, P. A. Santoro, M. L. Baesso. Arrhenius Behavior of Hydrocarbon Fuel Photochemical Reaction Rates by Thermal Lens Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 191902-1-191902-3, 2009.

Bibliografia

- [1] V. Mehta, J. S. Cooper, *J. Power Sources* 114, 32 (2003).
- [2] B. G. Bunting, S. J. Eaton, J. Storey, C. Fairbridge, K. Mitchell, R. W. Crawford, T. Gallant, J. Franz, and M. Alnajjar, SAE International, 2008-01-2406 (2008).
- [3] H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* 161, 43 (1988).
- [4] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (Wiley, New York, 1996).
- [5] A. Mandelis, ed., *Progress in Photoacoustic and Photothermal Science and Technology* (Elsevier, New York, 1991).
- [6] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley, 1980)
- [7] M. A. Olmstead, N. M. Amer, S. Kohn, D. Fournier, and A. C. Boccara, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 32, 141 (1983).
- [8] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36, 3 (1965).
- [9] B. C. Li, *J. Appl. Phys.* 68, 482 (1990).
- [10] N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso, and J. Shen, *Appl. Phys. Letters* 91, 191908/1 (2007).
- [11] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. *Bull. Am. Phys. Soc.* 9, 501 (1964).
- [12] C. Hu and J. R. Whinnery. *Appl. Opt.* 12 1, 72, (1973).
- [13] F. R. Grabiner, D. R. Siebert and G. W. Flynn. *Chem. Phys. Lett.* 17, 189 (1972).
- [14] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1992).
- [15] M. L. Baesso, J. Shen, and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75, 3732 (1994).
- [16] E. Pelicon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Souza, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda. *Journal of Non-Cryst. Solids*, 304, 244 (2002).
- [17] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda. *Phys. Rev. B* 60, 15173 (1999).
- [18] P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. C. Rollemberg, M. Franko, and J. Shen, *J. Appl. Phys.* 100, 044906 (2006).
- [19] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, P. A. Santoro and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 95, 191902 (2009).
- [20] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, and M. L. Baesso, *Opt. Lett.* 34, 3460 (2009).

- [21] L. C. Malacarne, F. Sato, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *Appl. Phys. Letters* 92, 131903/01 (2008).
- [22] A. C. Bento, H. Vargas, M. M. F. Aguilar, and L. C. M. Miranda. *Phys. Chem. Glasses* 28, 127 (1987).
- [23] Grove. W. "On the gas voltaic battery", *Philosophical Magazine and Journal of Science*, (1843).
- [24] Figura retirada do site da empresa Ballard. www.ballard.com
- [25] S. Church, "Del. Firm installs fuel cell". *The New Journal*, p. B7, (2006).
- [26] W. C. Heitner, *Journal of Membrane Science*, 120, 1 (1996).
- [27] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chemical Reviews* 104, 4535 (2004).
- [28] The department of the environment and heritage. "Measuring Cetane Number: options for diesel and alternative diesel fuels". Australian Government, (2004).
- [29] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.* 9, 501 (1964).
- [30] C. Hu and J. R. Whinery, *Appl. Opt.* 12, 72 (1973).
- [31] J. Shen, M. L. Baesso, R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75, 3738 (1994).
- [32] J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, *Chemical Physics*. 165, 385 (1992).
- [33] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* 21, 1663 (1982).
- [34] P. R. B. Pedreira, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005).
- [35] N. G. C. Astrath. Tese de doutorado apresentada a Universidade Estadual de Maringá (UEM), (2006).
- [36] A. G. Bell, *American Journal of Science*, 120, 305 (1880).
- [37] F. Pedrochi, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM) – PR, (2004).
- [38] L. Rayleigh, *Nature London*, 23, 274 (1881).
- [39] W. H. Preece, *Proc. R. Soc. London*, 31, 506 (1881).
- [40] M. E. Mercadier, *C. R. Hebd, Serv. Acad. Sci.*, 92, 409 (1881).
- [41] J. G. Parker, *Appl. Optics*. 12, 2974 (1973).
- [42] A. Rosencwaig, A. Gersho, *Science*, 190, 556 (1975).
- [43] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976).
- [44] A. Rosencwaig, University of California, Lawrence Livermore Laboratory. "Chemical analysis". v. 57.
- [45] M. D. da Silva, Bandeira I. N., Miranda L. C. M. *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 20, 1476-1478 (1987).
- [46] L. F. Perondi, L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.* 62, 2955 (1987).
- [47] E. N. da Silva, Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – PR, (2005).

- [48] F. B. G. Astrath, "Determinação de propriedades térmicas de materiais odontológicos utilizando a técnica fotoacústica com célula aberta". Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, (2007).
- [49] A. C. Bento, Tese de doutorado apresentada na Universidade Estadual de Campinas-SP, (1990).
- [50] C. A. Pelá, S. Rocha, E. Paula, O. Baffa, *Rev. Scient. Instrum.* 69, 9 (1998).
- [51] P. Charpentier, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* 53, 608 (1982).
- [52] F. A. McDonald, Jr. G. C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* 49, 2313 (1978).
- [53] J. Zhao, J. Shen, and C. Hu, *Opt. Lett.* 27, 1755 (2002).
- [54] C. Hu, J. Zhao, and J. Shen, *Review of Scientific Instrum.* 74, 1 (2003).
- [55] A. C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, N. M. Amer. *Opt. Lett.* 5, 9 (1980).
- [56] D.C. Smith, *IEEE J. Quantum Electron.* WE-5, 600 (1969).
- [57] D. Fournier, A. C. Boccara, N. M. Amer, and R. Gerlach, *Appl. Phys. Lett.* (1980).
- [58] A. Steimacher, A. M. Neto, A. C. Bento, J. H. Rohling, M. L. Baesso, V. C. S. Reynoso, S. M. Lima, M. N. Petrovich, D. W. Hewak, *J. Non-Cryst. Solids* 348, 240 (2004).
- [59] S. Francielle, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física (UEM), (2005).
- [60] B. C. Li and E. Welsch. *Appl. Opt.* 38, 5241 (1999).
- [61] B. C. Li, S. Xiong, and Y. Zhang, *Appl. Phys. B* 80, 527 (2005).
- [62] F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shen, J. Zhou, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. L. Baesso, *Opt. Express* 16, 12214 (2008).
- [63] Figura encontrada em: http://en.wikipedia.org/wiki/Transverse_mode. Laser transverse mode.
- [64] Sears and Zemansky, Young and Freedman. *Física IV, ótica e física moderna*. 12ª Edição.
- [65] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids* (Clarendon Press, Oxford, 1959) Vol.1, p. 78.
- [66] F. Sato, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, M. P. Belancon, R. S. Mendes, M. L. Baesso, N. G. C. Astrath, and J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 92, 131903 (2008).
- [67] Alberta Inventors and Inventions, Karl Clark. (2006).
- [68] N. G. C. Astrath, J. Shen, M. L. Baesso, M. L. Baesso, F. B. G. Astrath, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, J. Zhou. *Journal of Phys. ICPPP15. Conference Series* 214, 012014 (2010).
- [69] W. Nowacki, *Thermoelasticity* (Pergamon, Oxford, 1982) Vol. 3, p. 11.
- [70] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, S. Gama, *Phys. Rev. B* 57, 10545 (1998).
- [71] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, C. E. Gu, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. C. Bento, M. L. Baesso. *Appl. Phys. B* 94, 479 (2009).
- [72] J. Shen, J. Zhou, C. Zhao, *Appl. Spectrosc.* 57, 186 (2003).

- [73] D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, (88th Ed., CRC Press, Cleveland, 1997).
- [74] F. B. G. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shen, J. Zhou, and M. L. Baesso, J. Appl. Phys. 104, 066101 (2008).
- [75] L. Tarck, B. Lecointe, N. Jeuland, Impact of fuel characteristics on HCCI combustion: performance and emissions. 89:3069-3077, Fuel (2010).
- [76] B. G. Bunting, S. J. Eaton, J. Storey, C. Fairbridge, K. Mitchell, R. W. Crawford, T. Galant, J. Franz, M. Alnajar. SAE International paper Powertrains, (2008).
- [77] M. P. P. Castro, A. A. Andrade, R. W. A. Franco, P. C. M. L. Miranda, M. Sthel, H. Vargas, R. Constantino, M. L. Baesso, Chem. Phys. Lett. 411, 18 (2005).
- [78] D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 88th Ed. (CRC Press, Cleveland, (1977)).
- [79] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B 42, 4477 (1990).
- [80] J. H. Rohling, J. Shen, J. Zhou, and C. E. Gu, Opt. Lett. 31, 44 (2006).
- [81] D. T. Dias, J. Mura, M. L. Baesso, A. N. Medina, A. C. Bento and J. Shen, J. Phys. IV 125, 383 (2005).