
Estudo da Difusividade Térmica do Pericarpo de
Milho de Diversos Genótipos Por Meio da Técnica
de Célula Fotoacústica Aberta

Danilo de Paula Kuritza

*Dissertação de Mestrado apresentada
à UEM em 14/01/2020*



Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física

Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF)

Dissertação de Mestrado

**Estudo da Difusividade Térmica do Pericarpo
de Milho de Diversos Genótipos Por Meio da
Técnica de Célula Fotoacústica Aberta**

Danilo de Paula Kuritza

Orientador Antonio Carlos Bento

14/01/2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

K96e

Kuritzza, Danilo de Paula

Estudo da difusividade térmica do pericarpo de milho de diversos genótipos por meio da técnica de célula fotoacústica aberta / Danilo de Paula Kuritzza. -- Maringá, PR, 2020. 85 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Espectroscopia fotoacústica. 2. Célula fotoacústica aberta (OPC). 3. Milho (Zea mays). I. Bento, Antonio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 535.84

TERMO DE APROVAÇÃO

DANILO DE PAULA KURITZA

ESTUDO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO PERICARPO DE MILHO DE DIVERSOS GENÓTIPOS POR MEIO DA TÉCNICA DE CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Física e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Universidade Estadual de Maringá

Prof.^a Dr.^a Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa
Universidade Tecnológica Federa do Paraná - Ponta Grossa

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling
Universidade Estadual de Maringá

Maringá, 14 de Janeiro de 2020.

Sumário

Apresentação	1
1 Introdução	3
1.1 Efeito Fototérmico	3
1.2 Generalidades sobre o milho	8
2 Espectroscopia Fotoacústica	9
2.1 Perspectiva Histórica	9
2.2 Efeito Fotoacústico	11
2.3 Equação da Difusão de Calor	13
2.4 Modelo de Difusão Rosencwaig-Gersho	16
2.4.1 Equação da difusão no modelo RG	16
2.4.2 Solução das equações de difusão	19
2.4.3 Comprimento absorção óptico e comprimento de absorção térmico . .	22
2.4.4 Produção do sinal fotoacústico	23
2.4.5 Casos especiais	25
2.4.6 Modelo para incidência frontal e traseira	28

2.5	Flexão Termoelástica	31
2.6	Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	37
3	Métodos Experimentais	41
3.1	Amostra	41
3.1.1	Características gerais do grão de milho	41
3.1.2	Linhagens de milho utilizadas	44
3.2	Metodologia	44
3.2.1	Plantio das amostras de milho	44
3.2.2	Remoção e preparo do pericarpo	44
3.3	Montagem Experimental	46
3.3.1	Célula Fotoacústica Aberta (OPC)	46
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.3.3	Difração de Raios X (DRX)	51
3.3.4	Espectroscopia Vibracional (FTIR-ATR)	52
4	Resultados e Discussões	53
4.1	Resultados	53
4.2	Discussão	59
4.2.1	Resultados obtidos para o modelo $S_{TD}+S_{TE}$	62
4.2.2	Quanto a difusividade térmica dos pericarpos	64
	Conclusões	72
A	Amostras Utilizadas	74

B Valores de Referência	76
Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

1.1 Diagrama das possíveis consequências da absorção óptica de radiação eletromagnética.	4
2.1 Representação do fofone, criado por Alexander Gram Bell.	10
2.2 Mecanismo de difusão térmica.	11
2.3 Mecanismo de expansão térmica.	12
2.4 Mecanismo de flexão termoelástica.	12
2.5 Representação do efeito fotobárico.	12
2.7 Diagrama da célula fotoacústica.	16
2.8 Distribuição espacial da temperatura na camada fronteira de gás.	23
2.9 Geometria do modelo RG.	28
2.10 Geometria do modelo de flexão termoelástica.	31
2.11 Dependência do sinal fotoacústico com a frequência.	37
2.12 Diagrama da célula fotoacústica utilizada na OPC.	38
2.13 Dependência da função resposta com a frequência de modulação.	40
3.1 Representação do corte longitudinal do grão de milho.	42

3.2	Microscopia eletrônica de varredura do pericarpo de milho pipoca Chapalote.	43
3.3	Fotografia de alguns exemplares utilizados durante o trabalho.	43
3.4	Representação dos cinco tipos de milho.	43
3.5	Processo de fixação da folha de alumínio ao pericarpo.	46
3.6	Montagem experimental da OPC.	47
3.7	Diagrama simplificado de um amplificador lock-in.	47
3.8	Diagrama de um microfone de eletreto.	48
3.9	Diagrama da célula de acrílico.	49
3.10	Fotos da montagem experimental utilizada na OPC.	50
3.11	Microscopia eletrônica de varredura da epiderme de dois exemplares de pericarpo.	51
4.1	Sinal fotoacústico típico de cada um dos tipos de milho.	54
4.2	Região da varredura de frequência utilizada para o cálculo da difusividade térmica.	55
4.3	Medida experimental do comportamento da função resposta com a frequência do microfone de eletreto.	57
4.4	Perfil de dois exemplares de pericarpo feito em MEV.	57
4.5	Amplitude do sinal fotoacústico medido para uma amostra do genótipo P29.	58
4.6	Diagrama de dispersão entre a difusividade térmica e espessura dos pericarpos de milho pipoca.	60
4.7	Diagrama de dispersão entre a espessura e o desvio percentual de l_s dos pericarpos pertencentes ao grupo P.	61
4.8	Diagrama de dispersão entre a espessura e o desvio percentual de α_s dos pericarpos pertencentes ao grupo P.	62
4.11	Reflexão de Bragg para dois planos vizinhos.	64

4.12 Difratoograma de raio-x de algumas amostras de pericarpo.	65
4.13 Representação do <i>background</i> presente no padrão de difração do pericarpo.	66
4.17 Espectro de ATR dos pericarpos de milho do doce, pipoca, canjica e comum.	69

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros presentes no modelo de difusão RG.	17
2.2	Resumo dos casos especiais do sinal fotoacústico.	28
2.3	Dependência do sinal fotoacústico com a frequência no regime termicamente fino.	36
2.4	Dependência do sinal fotoacústico com a frequência no regime termicamente grosso.	36
4.1	Difusividade térmica média e espessura média dos pericarpos de milho. . . .	56
4.2	Difusividade térmica e coeficiente de expansão térmica linear dos pericarpos de alguns exemplares de milho pipoca, comum, doce e canjica.	59
A.1	Classificação das amostras de milho utilizadas neste trabalho.	74
B.1	Valores de referência para a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmico linear.	76

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Dr. Antonio Carlos Bento, pela paciência e atenção dedicadas a mim durante todo o meu período como estudante de graduação e pós-graduação.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Scapim, por ceder as amostras de milho utilizadas neste trabalho.

Aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Genética e Melhoramento (PGM), Alex Viana Alves e Marcelo Akira Saito, pela imensa ajuda com a parte experimental deste trabalho.

Aos meus amigos, Rafael Trautwein Santiago e Roger Carvalho de Oliveira, por terem contribuído com as análises de DRX.

À minha amiga Adriane Nascimento, por me ajudar com as medidas de FTIR-ATR.

Às agências de fomento, CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

À turma da sala 09, pela amizade e momentos de descontração.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física (DFI) e do Programa de Pós-Graduação em Física (PFI).

À minha família, pelo apoio.

Por último, a todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Dada a relevância comercial dos derivados de milho, produtos como a pipoca são constantemente objeto de estudo de melhoristas genéticos, que buscam aprimorar características como sabor, coloração e, especialmente, o rendimento do produto final. Com o objetivo de contribuir com o avanço desses estudos, empregou-se a técnica Célula Fotoacústica Aberta (OPC) para classificar diferentes genótipos de milho pela difusividade térmica (α_s) do pericarpo. O milho (*Zea mays*) é formado por quatro estruturas principais: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta (pedúnculo). A camada externa do grão, conhecida por pericarpo, é uma estrutura composta basicamente por polissacarídeos (fibras de celulose e hemicelulose), que servem como proteção para as demais estruturas do grão, além de, no caso da pipoca, servir como uma espécie de cápsula no modelo de vaso de pressão, permitindo que o grão, quando aquecido, se transforme no alimento conhecido por pipoca. Neste trabalho, medidas de difusividade térmica e do coeficiente de expansão térmica linear (α_T) foram realizadas em quatro tipos de amostras de milho: o milho pipoca (P), principal objeto de estudo deste trabalho; milho comum (C); milho doce (D); e milho canjica (J). Ao todo, foram analisados quarenta e nove genótipos (43 (P), 2 (C), 2 (D) e 2 (J)). Os resultados obtidos foram em média, 0,31 (P), 0,21 (C), 0,23 (D) e $0,21 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (J) para α_s , com α_T apresentando valores entre $3,26\text{-}16,33 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (P), e $3,53\text{-}5,62 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ para os demais tipos de milho. Estes resultados estão de acordo com os valores de referência encontrados na literatura. Por fim, foi observada uma correlação positiva entre a espessura e a difusividade térmica do pericarpo. Acredita-se que esta correlação tenha origem na formação de ligações covalentes entre as cadeias biopoliméricas, que aumentam em número proporcionalmente à espessura do pericarpo. Nos polímeros, as ligações covalentes entre uma ou mais cadeias aumentam a condução de calor no material. Portanto, a correlação entre espessura e α_s pode ser ocasionada pelo número maior de ligações covalentes presentes nos pericarpos de maior espessura.

Palavras Chave: OPC, Coeficiente de Expansão Térmica Linear, *Zea mays*, Celulose, Hemicelulose.

Abstract

Due to the commercial relevance of corn derivatives, food products such as popcorn are constantly being studied by scientists, who seek to improve characteristics such as taste, color and especially the yield of the final product. Seeking for physical properties of the corn part, we employed the Open Cell Photoacoustic (OPC) technique to classify different maize genotypes by measuring thermal diffusivity (α_s) of the pericarp. Corn (*Zea mays*) is made up of four main structures: endosperm, germ, pericarp (cap) and tip. The outer layer of the grain, also known as pericarp, is a structure composed basically of polysaccharides (cellulose and hemicellulose fibers), which serve as protection for the inner grain structures, and, in the case of popcorn, serves as a kind of capsule in the pressure vessel model, allowing the grain to become popcorn when heated. In this work, measurements of thermal diffusivity and coefficient of linear thermal expansion were performed in four types of corn samples: popcorn (P), the main object of this study; common corn (C); sweet corn (D); and hominy corn (J). In all, forty-nine genotypes (43 (P), 2 (C), 2 (D) and 2 (J)) were analyzed. The results obtained were on average 0.31 (P), 0.21 (C), 0.23 (D) and $0.21 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (J) for α_s , with α_T showing values between $3.26\text{-}16.33 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (P), and $3.53\text{-}5.62 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ for the other types of corn. These results are in accordance with the reference values found in the literature. Finally, we observed a positive correlation between thickness and thermal diffusivity of the pericarp. This correlation is believed to originate from the formation of covalent bonds between the biopolymer layers, which increase in number in proportion to the thickness of the pericarp. In polymers, covalent bonds between one or more layers look to increase heat conduction in the material. Therefore, the correlation between thickness and α_s may be due to the larger number of covalent bonds present in the thicker pericarp, which is mostly a multilayer system.

Keywords: OPC, Coefficient of Linear Thermal Expansion, Pericarp, *Zea mays*, Cellulose, Hemicellulose.

Apresentação

De todos os tipos de milho, a pipoca representa um segmento expressivo no comércio alimentício devido a sua capacidade de estourar quando aquecida, transformando-se em um alimento nutritivo e de baixo custo. Esta característica é uma particularidade do milho pipoca que ocorre graças a camada externa do grão, o pericarpo, que atua como uma “panela de pressão” durante o aquecimento da pipoca. Por este motivo, o milho pipoca é constantemente objeto de estudo de melhoristas genéticos que buscam aprimorar atributos como o sabor, coloração, e principalmente o rendimento pós cozimento da pipoca (um dos principais critérios de qualidade para um bom milho de pipoca).

Os objetivos deste trabalho são:

- Determinar a difusividade térmica (α_s) do pericarpo de diferentes genótipos de milho pipoca por meio da técnica de célula fotoacústica aberta (do inglês, OPC);
- Verificar se os diferentes tipos de milhos podem ser discriminados em relação à α_s ;
- Medir o coeficiente de expansão térmica linear (α_T) por meio do modelo de flexão termoelástica;
- Por fim, verificar as possíveis correlações entre os parâmetros medidos.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No capítulo 1, apresenta-se uma breve explicação sobre o fenômeno fototérmico, suas ramificações e publicações recentes, além de algumas generalidades sobre o milho.

O capítulo 2 aborda assuntos referentes à história e a teoria por trás da ciência fotoacústica. A parte teórica se desenvolve a partir dos modelos de geração do sinal fotoacústico, passando pela equação da difusão de calor, modelo de difusão RG e de flexão termoelástica.

No capítulo 3 são apresentadas informações referentes à metodologia empregada durante este trabalho, seguido de algumas noções básicas sobre o milho comum, doce, canjica e pipoca. Por fim, são apresentadas informações sobre as técnicas presentes neste trabalho.

O capítulo 4 aborda, em primeiro lugar, todos os resultados obtidos por meio da técnica de célula fotoacústica aberta. Em seguida, são apresentadas as análises e discussões dos resultados obtidos.

Por fim, são apresentadas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Introdução

1.1 Efeito Fototérmico

O efeito fototérmico está relacionado com a variação da temperatura de uma amostra em decorrência da excitação por radiação eletromagnética, seja ela momentânea ou periódica. O efeito pode ocorrer em praticamente todos os tipos de materiais (sólidos, líquidos ou gasosos), sob o efeito de qualquer fonte de radiação eletromagnética (raios X, ultravioleta, infravermelho, micro-ondas, ou no espectro visível) [1, 2].

Ao ser absorvida por um material, a radiação eletromagnética pode ser convertida em várias formas de energia, como a energia térmica (calor), energia elétrica, energia química, ou em fenômenos como a luminescência e seus derivados (fosforescência e fluorescência) (Figura 1.1). A produção de calor na amostra pode ser relativa à um processo direto, no qual a luz absorvida é prontamente convertida em calor, ou indireto, em que a luz absorvida é convertida em diversas formas de energia, que podem ou não serem convertidas em calor. Em suma, o calor produzido em uma amostra é resultado da complementação entre vários processos de desexcitação dos átomos e moléculas que constituem a amostra irradiada [3].

Os efeitos provocados pela absorção da radiação induzem variações nos parâmetros térmicos, ópticos e estruturais da amostra, além de modificar os meios de transdução adjacentes ao material. Como observado por Szpak [4], essas variações podem ser detectadas por diferentes métodos fototérmicos, fazendo das técnicas fototérmicas uma excelente opção para o estudo de propriedades físicas como a absorção óptica (β), o calor específico (C_p), a condutividade térmica (k), a efusividade térmica (e), a difusividade térmica (α) e o

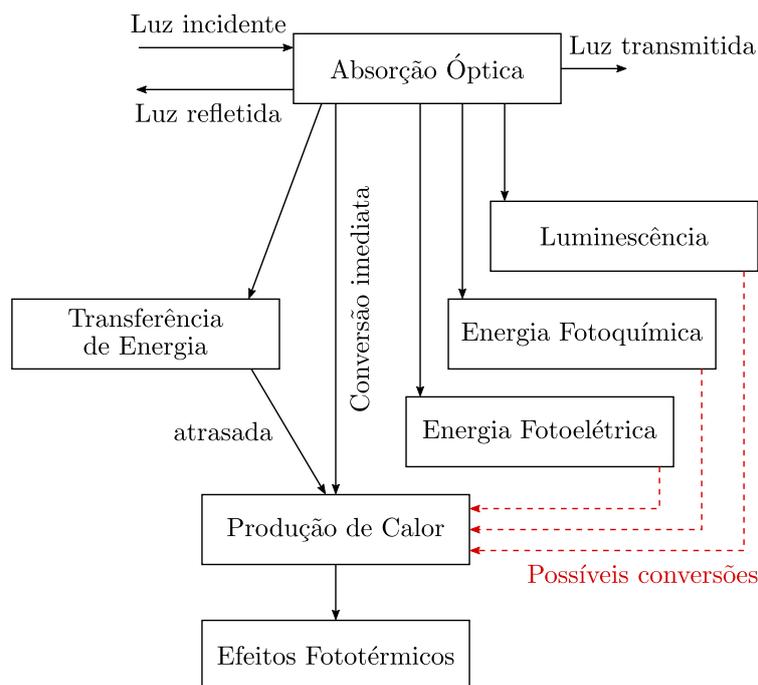


Figura 1.1: Diagrama das possíveis consequências da absorção óptica de radiação eletromagnética. Figura adaptada de [3].

coeficiente de expansão térmica linear (α_T). Segundo Olenka [5], as técnicas fototérmicas podem ser divididas de acordo com o modo em que o fenômeno fototérmico é detectado. Estes modos são divididos da seguinte maneira:

- Detecção remota: São técnicas capazes de estimar propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de materiais a partir da variação de parâmetros como a temperatura em uma amostra. A detecção pode ser realizada por sensores sensíveis a determinados comprimentos de onda, dependendo exclusivamente do parâmetro de interesse. São exemplos desse grupo: a calorimetria fototérmica, a radiometria fototérmica, o efeito miragem, etc.
- Detecção de contato: Podem determinar propriedades relacionadas a absorção do material, como o coeficiente de absorção óptico [6, 7] e o tempo de relaxamento do estado excitado [8], além das propriedades termomecânicas de diversos materiais [9–12]. As técnicas de contato podem ser divididas entre contato direto, que utilizam detectores do tipo piezoelétrico e piroelétricos, e contato indireto, que utilizam detectores do tipo capacitivo (microfones). As técnicas pertencentes a este grupo são: detecção fotopiroelétrica, detecção fotopiezoelétrica, espectroscopia fotoacústica, método da defasagem dos dois feixes, método de célula aberta, microscopia fotoacústica, entre outros.

Atualmente as técnicas fototérmicas estão presentes em diversos trabalhos envol-

vidos com a caracterização e o desenvolvimento de diversos tipos de materiais, como os semicondutores e os materiais cerâmicos, ambos com inúmeras aplicações em dispositivos eletrônicos como painéis solares e transistores. Além destes, outro tipo de material amplamente estudado por técnicas fototérmicas são os materiais biológicos. Nos últimos anos, os trabalhos mais citados no campo da ciência fototérmica abordam o desenvolvimento de métodos alternativos para o tratamento, prevenção e diagnóstico de doenças, em especial as enfermidades relacionadas a mutação de estruturas genéticas, como o câncer de pele [13–17].

Dos trabalhos publicados nos últimos anos podemos ressaltar os seguintes:

No campo das técnicas fotoacústica, Petronijevic e colaboradores [18] estudaram o espectro de absorção de nanofios semicondutores de GaAs, que possuem ampla aplicabilidade em dispositivos como detectores de luz e materiais absorvedores de fótons¹. Balderas-López et al. [6] mediram o coeficiente de absorção óptico do pigmento de cor azul, amplamente utilizados na indústria de produção de papéis e tecidos. A técnica utilizada foi a fotoacústica auto-normalizada, que leva em consideração a razão entre os sinais fotoacústicos de duas configurações distintas, a configuração de transmissão e a frontal². Lamastra et al. [21] analisaram as características de absorção e espalhamento de nanopartículas de ZnO no espectro UV/VIS com o auxílio da teoria de Helander's, que descreve um modelo teórico para a espectroscopia fotoacústica em amostras com espalhamento de luz [22]. Os resultados foram obtidos via espectroscopia fotoacústica (PAS), e indicam que os coeficientes de espalhamento calculados no intervalo de 300 a 450 nm podem fornecer informações precisas sobre o tamanho das nanoesferas de ZnO. Nesic e al. [23] mediram a difusividade térmica de amostras de polietileno de alta densidade cristalina. A difusividade térmica foi medida por um método fotoacústico de transmissão de calor, também conhecido por método fotoacústico de célula aberta (OPC). O método utiliza uma célula fotoacústica de volume mínimo, em que a câmara PA faz parte do próprio dispositivo responsável pela detecção (normalmente, um microfone de eletreto). Stolik et al. [24] utilizaram a OPC para determinar a difusividade térmica em amostras de fígado com fibrose hepática. Induzindo diferentes estágios da doença em um grupo de ratos, os pesquisadores conseguiram identificar que as amostras de tecido doente apresentam uma difusividade térmica muito mais elevada do que a difusividade térmica encontrada em tecidos saudáveis. Bychto e Maliński [7] apresentaram um novo método para calcular o coeficiente de absorção óptico a partir do espectro fotoacústico normalizado. O modelo surgiu a partir da necessidade de se criar uma teoria capaz de lidar com as influências de múltiplas reflexões de luz que ocorrem em materiais extremamente finos. O material uti-

¹Formalmente conhecidos por *Light-Harvesting materials*. Para mais detalhes ver [19,20]).

²Na literatura são denominadas por *Transmission PA configuration* e *Front PA configuration*

lizado pelos pesquisadores foi o germânio (Ge), que apresentou um espectro de absorção coerente com os resultados encontrados na literatura. Utilizando a espectroscopia fotoacústica (PAS) em amostras de sangue de camundongos com lesões hepáticas, Alvarado-Noguez et al. [25] apresentaram um estudo sobre a influência da *Curcuma Longa* no tratamento de doenças hepáticas, como o hepatocellular carcinoma (câncer de fígado).

Dentre as técnicas fotopiroelétricas (PPE) e fotopiezoelétricas (PPZT) alguns trabalhos que investigaram as propriedades térmicas e ópticas de materiais dos mais diversos tipos. Por exemplo, o trabalho de Hansdah e colaboradores [26], que realizaram estudos teóricos sobre as propriedades piroelétricas em nitretos binários (elementos metálicos associados à átomos de nitrogênio) do tipo AlN, GaN e InN. Os pesquisadores observaram o comportamento da condutividade térmica dos nitretos em função da temperatura, levando em consideração os efeitos de polarização espontânea e piezoelétrico. González-Domínguez et al. [27] mediram a efusividade térmica de fluidos humanos (sangue, urina, saliva e lágrimas). A técnica utilizada para a obtenção da efusividade térmica foi uma variação do método PPE, denominado por IPPE (*Inverse Photopyroelectric*). Rodríguez-Roldán et al. [28] caracterizaram as propriedades térmicas de polímeros orgânicos capazes de conduzir eletricidade. O material, até então inédito, foi sinterizado a partir de um polímero condutivo, o polipirrol (PPy), combinado com um polímero biodegradável, o ácido polilático (PLA). As propriedades térmicas (efusividade térmica, condutividade térmica e a capacidade térmica) foram investigada com a técnica fotopiroelétrica e a calorimetria fotoacústica. Rojas-Lima et al. [29] utilizaram a microscopia piroelétrica para investigar os parâmetros ópticos e térmicos de sementes de milho. A técnica de microscopia utilizada foi capaz de identificar por meio de imagens térmicas as diferentes estruturas presentes na semente. Paoloni et al. [30] utilizaram a combinação entre a difusividade térmica, obtida via PPE, e microscopia de polarização óptica para investigar a transição de fase em cristais líquidos do tipo 8CB-LCM.

Quanto às técnicas de detecção remota, destacam-se os trabalhos que abordam o uso de técnicas fototérmicas no estudo de propriedades estruturais e térmicas de diversos materiais, além da aplicação de simulações computacionais nos fenômenos de condução de calor em materiais sólidos. Destes, as técnicas mais recorrentes nos periódicos são as de lente térmica, espelho fototérmico, radiometria fototérmica e a microscopia fototérmica. Dos trabalhos mais recentes, pode-se citar os seguintes: Yan e colaboradores [31] aplicando a radiometria fototérmica (PTR) para investigar defeitos internos em filmes finos de sílica amorfa (a-Si), constataram que as imagens térmicas obtidas com a PTR foram capazes de detectar defeitos artificiais induzidos nas amostras de a-Si e também defeitos recorrentes do processo de manufatura do material. Koca et al. [32] utilizaram a PTR para medir as propriedades térmicas do polietileno de alta densidade (HDPE)

preenchido com nanopartículas de alumínio. As propriedades térmicas medidas foram a difusividade térmica, a efusividade térmica e a condutividade térmica efetiva ($k = \alpha/\rho c_p$), sendo a última calculada a partir da densidade do composto, do calor específico (via calorimetria), e da difusividade térmica (via PTR). Mesmo variando a concentração das nanopartículas de Al, os resultados obtidos estão de acordo com os modelos teóricos e os dados experimentais encontrados na literatura. Com a finalidade de melhorar a sensibilidade da microscopia de lente fototérmica (TLM) em materiais de escala nanométrica, Mingqiang Liu [33] apresentou um estudo sobre os efeitos do uso de revestimentos de alta performance térmica no ganho do sinal fototérmico. O trabalho foi realizado em *chips* com canais de escala nanométrica revestidos com camadas de TiO₂. Os resultados obtidos indicaram um ganho na sensibilidade de aproximadamente 18 vezes. Marcando et al. [34] efetuaram um estudo teórico e experimental da evolução temporal e da amplitude do sinal no método do espelho fototérmico (PTM). Os estudos foram realizados com um conjunto de amostras sólidas, o Dy₂TiO₅ (*dysprosium titanate*) e o Dy₂Ti₂O₇ (*dysprosium dititanate*), ambos com aplicações na produção de energia nuclear (os materiais em questão são capazes de absorver os nêutrons produzidos durante a fissão nuclear do urânio 235, o que possibilita o controle das reações em cadeias no interior do reator nuclear). Usando o modelo teórico da PTM, os pesquisadores encontraram valores praticamente idênticos para a difusividade térmica dos dois materiais.

Quanto às amostras de milhos, algumas técnicas fotoacústicas também foram utilizada no estudo de grãos de milhos de diversas espécies. Gordillo-Delgado e colaboradores [35] monitoraram o processo fotossintético de plantas de milho que foram cultivadas a partir de sementes inoculadas com bactérias de crescimento *Azospirillum brasilense* e *Burkholderia unamae*. As medidas fotoacústicas obtidas em relação ao tempo e a frequência de modulação mostraram que as plantas cultivadas com bactérias reduziram o coeficiente de difusão do oxigênio em 20 %. Rodríguez-Páez e colaboradores [36] fizeram uso da espectroscopia fotoacústica (PAS) para determinar o coeficiente de absorção óptico (β) de diferentes tipos de milhos utilizados na produção de *tortillas*. Os resultados mostraram que os tipos de milhos estudados apresentam características estruturais únicas, que podem ser evidenciadas de acordo com os diversos valores obtidos para β . Por meio da PAS, Dominguez-Pacheco e associados [37] utilizaram varreduras de frequência feitas em diferentes comprimentos de onda para obter o tempo de relaxação não-radioativo de diferentes tipos de sementes de milho.

1.2 Generalidades sobre o milho

O milho é o terceiro cereal mais produzido no mundo, perdendo apenas para a soja e o trigo. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), na última safra (2018/19) a produção mundial de milho foi de 1,12 bi de toneladas, com cerca de 10 % deste montante produzido em solo brasileiro. Este valor concedeu ao Brasil o terceiro lugar no *ranking* dos maiores produtores de milho no mundo [38]. Estes números expressivos são consequência da vasta gama de aplicações destinadas ao milho, que, segundo Cardoso [39], pode ser utilizado em diversas indústrias, como: alimentícia e química (amido, glicose, óleo, margarina, fermento, embalagens orgânicas de frutas e legumes, entre outros); bebidas (licores, refrigerantes, vinhos, entre outros); fermentação (enzimas, acetonas e outros); química e mecânica (fundição de metais, plásticos, entre outros); e rações (dentre todas as aplicações, a produção de ração é a que mais se beneficia do cereal de milho, consumindo aproximadamente 70 % da produção anual).

No Brasil, apesar de a maior parte da produção anual de milho ser destinada ao consumo animal, cerca de 6 toneladas do cereal são utilizados anualmente para o consumo humano [40], sendo a pipoca um dos produtos de maior valor econômico no mercado alimentício [41]. Neste sentido, o milho-pipoca é constantemente alvo de pesquisas que visam melhorar características como a produtividade, resistência a doenças e pragas, capacidade de expansão, cor do grão, maciez, sabor, aroma, cor da “flor” de pipoca e principalmente a eficiência [42].

Um fenômeno interessante do milho é a sua capacidade de expandir quando aquecida, transformando-se no alimento pipoca. Esta habilidade é encontrada em um único tipo de milho (pipoca), e ocorre graças as características térmicas e estruturais do pericarpo (parte externa do grão de milho, também conhecida por casca). Durante o processo de aquecimento, fatores como a espessura e a capacidade de expansão térmica do pericarpo contribuem para que a pressão interna ao grão de milho atinja valores ideais para o cozimento do amido, permitindo a transição do grão em flor de pipoca. Além disso, a difusividade térmica mais elevada no pericarpo da pipoca possibilita que todo o processo de transição ocorra antes da calcinação do grão, o que acaba por aumentar o rendimento do produto final.

Espectroscopia Fotoacústica

2.1 Perspectiva Histórica

A primeira pessoa a reportar à comunidade científica o efeito fotoacústico foi Alexander Graham Bell, que em 1880 [43] descobriu o fenômeno durante o desenvolvimento de um dispositivo capaz de transmitir informações de modo similar ao telefone (ao invés de usar eletricidade como o meio propagador, o dispositivo desenvolvido por Bell utilizava pulsos de luz). O aparato, intitulado fotofone (Figura 2.1), era apresentado como uma nova alternativa para a transmissão de ligações telefônicas, com os primeiros testes mostrando que o dispositivo era capaz de transmitir informações a uma distância superior a 200 metros [44].

O funcionamento do fotofone consistia em um feixe de luz solar que incidia sobre um espelho preso a uma das extremidades de um tubo acústico¹. Este espelho funcionava como um diafragma, defletindo os feixes de luz a medida com que as ondas sonoras propagavam-se pelo tubo. A luz modulada era então focada em uma célula de selênio (Se) incorporada ao circuito eletrônico de um telefone. Deste modo, a resistência do Se era modulada com a mesma frequência de oscilação do diafragma, o que permitia a reprodução do som original. Além da importância do fotofone, Bell também relatou o fenômeno que mais tarde se tornaria um ramo da ciência conhecido por espectroscopia fotoacústica. Enquanto estudava alternativas para o Se, Bell observou que alguns materiais sólidos, quando utilizados como diafragma no tubo acústico, emitem pequenos ruídos à medida que eram expostos a luz modulada de alta intensidade. Este fenômeno, que posteriormente ficaria conhecido como efeito fotoacústico, foi corretamente atribuído por Bell a

¹O termo tubo acústico é uma tradução livre de *speaking tube*, ou *voicepipe*.

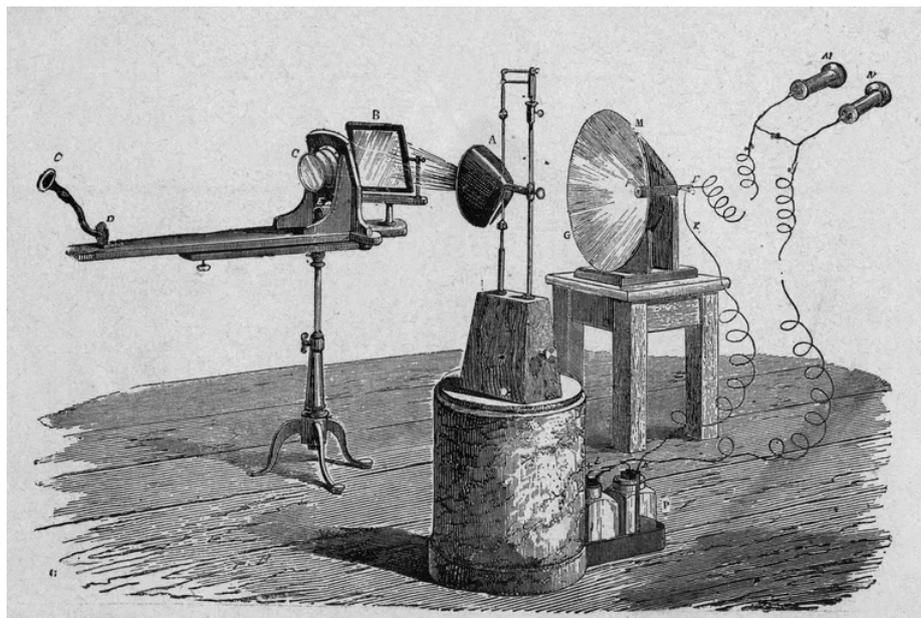


Figura 2.1: Representação do fotofone, criado por Alexander Gram Bell. Figura retirada de [45]

um processo de absorção óptica do sólido irradiado, em que a intensidade do fenômeno variava de acordo com o comprimento de onda λ da luz incidente, e o material absorvedor. Em resumo, ao observar as diferenças de intensidade correspondentes a variação de λ , Bell constatou que cada material possui um espectro de absorção óptica característico, ou ainda, uma espécie de assinatura óptica única. Este conceito se tornaria a base para a atualmente conhecida espectroscopia fotoacústica de absorção.

Colocando em uma linha temporal as principais invenções que revolucionaram os meios de telecomunicações, o advento do fotofone mostra como Bell era um homem a frente do seu tempo. Suas descobertas acerca do fotofone provaram experimentalmente que a luz era capaz de transmitir informações, o que acabaria ajudando a consolidar um dos principais meios de comunicação do século XXI (a fibra óptica), e ainda foi o ponto de partida para a atual fotoacústica.

Apesar de intrigante, a descoberta do efeito fotoacústico não recebeu a devida atenção da comunidade científica, sendo categorizada como uma mera curiosidade. As primeiras publicações sobre o efeito fotoacústico começaram a surgir no final da década de 1930 (mais de cinquenta anos após a sua descoberta), graças ao aprimoramento dos microfones [1]. Apesar de ter sido observado primeiro em amostras sólidas, no início o efeito fotoacústico era utilizado apenas na análise de gases no espectro do infravermelho [4, 46], fornecendo informações relativas a composição e a dinâmica entre as moléculas dos gases. Foi somente na década de 1970, com a formalização da teoria para sólidos proposta por Parker [47], Rosencwaig e Gersho [48, 49], que o efeito fotoacústico começou a ganhar mo-

mento. A partir daí, incontáveis trabalhos começaram a ser publicados nas mais diversas áreas do conhecimento, como a física, biologia, engenharia de materiais, entre outros.

2.2 Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico ocorre quando uma amostra, contida em uma célula fotoacústica, passa a ser aquecida periodicamente por um feixe de luz. Em geral, uma célula fotoacústica é composta por três elementos básicos: uma câmara de gás, normalmente preenchida com ar, uma janela de vidro que possibilita a incidência da luz sobre a amostra, e um detector capaz de medir as variações de pressão provocadas pelo aquecimento periódico da amostra. A energia absorvida pela amostra é convertida em calor por um processo de desexcitação não-radioativo, como descrito na primeira seção do capítulo anterior. O calor produzido na região aquecida será naturalmente transmitido para os meios adjacentes à amostra, como o gás (ar). Quando transmitido, o calor agita as moléculas de ar mais próximas à superfície da amostra, criando uma fina membrana de gás que oscila de maneira proporcional a frequência de modulação do feixe de luz incidente. Esta camada de gás funciona como uma espécie de pistão vibratório que, durante a contração e expansão, produz ondas de pressão que se propagam por toda a célula fotoacústica até o microfone, gerando um o sinal fotoacústico.

Nos sólidos, o sinal fotoacústico pode ser produzido de quatro maneiras distintas. A primeira, denominada por mecanismo de difusão térmica (Figura 2.2), leva em consideração a propagação do calor gerado na amostra para o gás de acordo com o modelo do pistão térmico proposto por Rosencwaig e Gersho [49] descrito no primeiro parágrafo.

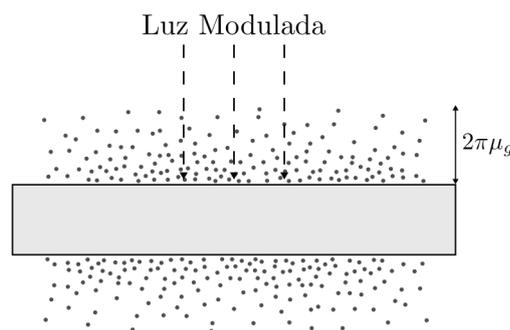


Figura 2.2: Mecanismo de difusão térmica.

O segundo e terceiro mecanismo fazem parte de um grupo específico, em que as deformações mecânicas das amostras induzidas pelo aquecimento periódico contribuem para a formação do sinal fotoacústico. Estes processos são denominadas por mecanismo de expansão térmica (Figura 2.3) e mecanismo de flexão termoelástica (Figura 2.4).

O mecanismo de expansão térmica leva em conta a contribuição da vibração mecânica da amostra, ocasionada pela sua expansão e contração térmica, somada à contribuição da vibração da camada de ar próxima a superfície da amostra. Estes dois processos formam o chamado modelo do pistão composto, proposto por McDonald e Wetsel [50], no qual os dois mecanismos de geração contribuem para a criação do sinal fotoacústico.

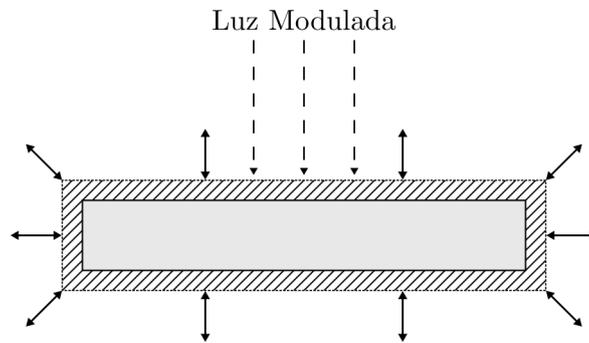


Figura 2.3: Mecanismo de expansão térmica.

No mecanismo de flexão termoelástica, proposto por Rousset, Lepoutre e Bertrand [11], parte do sinal fotoacústico é produzido a partir da flexão periódica de uma amostra cuja as extremidades estão fixas. Este caso ocorre quando a amostra é aquecida por um feixe de luz focalizado, de modo que se crie um gradiente de temperatura na amostra.

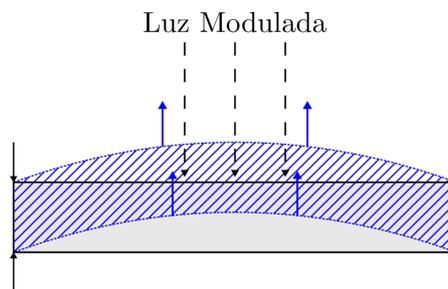


Figura 2.4: Mecanismo de flexão termoelástica.

O quarto mecanismo denominado efeito fotobárico (Figura 2.5) ocorre em amostras fotoquimicamente ativas. Estas amostras realizam trocas gasosas com o gás da célula fotoacústica no momento em que são irradiadas pela luz incidente, gerando assim uma contribuição para o sinal fotoacústico.

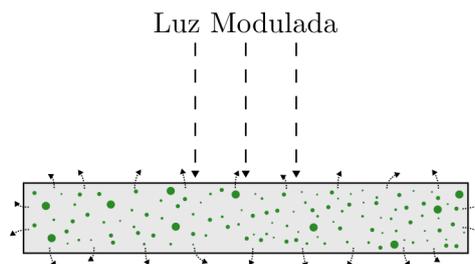


Figura 2.5: Representação do efeito fotobárico.

Em alguns casos experimentais é possível que o sinal fotoacústico seja gerado, simultaneamente, por dois ou mais mecanismos. Nesses casos, é comum que, em determinadas condições, um mecanismo predomine sobre o outro.

2.3 Equação da Difusão de Calor

Quando se estuda a condução de calor em um meio ou objeto, é de suma importância que se conheça a forma com que a temperatura se distribui por todos os pontos do meio. Uma vez conhecida a distribuição, podemos determinar o fluxo de calor (quantidade de calor que flui por uma determinada área) em qualquer ponto de um material através da lei de Fourier², dada por

$$\Phi(r, t) = -k \oint_S \nabla u(r, t) \cdot \mathbf{n}(r) d^2r, \quad (2.1)$$

com Φ sendo o fluxo de calor, k a condutividade térmica do meio e $u(r, t)$ a temperatura em função do tempo e do espaço (Figura 2.6).

Como descrito em [51], vamos considerar um meio homogêneo, cuja a temperatura $u(x, y, z)$ seja dada em coordenadas cartesianas. Em um elemento infinitesimal de volume ($dV = dx \cdot dy \cdot dz$), o fluxo de calor que sai de dV pode ser representado por uma série de Taylor. Ignorando os termos de ordens superiores, obtemos as seguintes equações:

$$\Phi_{x+dx} = \Phi_x + \frac{\partial \Phi_x}{\partial x} dx, \quad (2.2a)$$

$$\Phi_{y+dy} = \Phi_y + \frac{\partial \Phi_y}{\partial y} dy, \quad (2.2b)$$

$$\Phi_{z+dz} = \Phi_z + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} dz. \quad (2.2c)$$

Quando, interno ao corpo, houver um termo de geração de energia (fonte), devemos considerar sua distribuição à temperatura adicionando um termo do tipo

²O sinal negativo da Equação (2.1) é uma consequência do sentido do fluxo de calor, que é contrário ao do gradiente de temperatura. Isto pois, de acordo com a 2ª lei da termodinâmica, em um sistema isolado o calor deve fluir da parte mais quente para a parte mais fria.

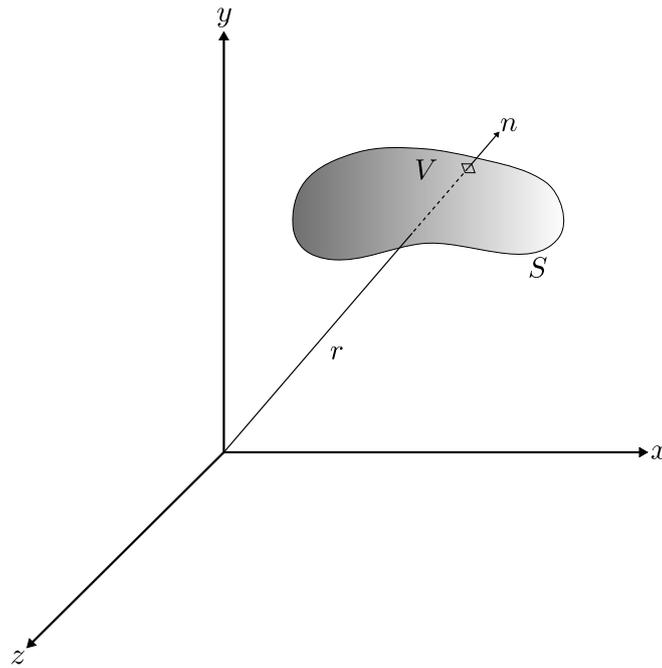


Figura 2.6: Região de volume V e superfície S atravessada pelo fluxo de calor $\Phi(r, t)$.

$$E_g = \dot{\Phi} dV \quad (2.3)$$

a equação de difusão, em que $\dot{\Phi}$ é a taxa de geração de energia por unidade de volume. Além disso, devemos considerar as variações na quantidade de energia térmica armazenada no interior de dV . Esse termo pode ser representado por

$$E_{ac} = \rho c_p \dot{u}(r, t) dV, \quad (2.4)$$

sendo ρ a densidade do corpo, c_p a capacidade térmica e $\dot{u}(r, t)$ a variação temporal da temperatura.

É interessante salientar que E_g representa um processo de conversão de energia. Neste trabalho, trataremos de um derivado do efeito fototérmico que, em poucas palavras, pode ser entendido como a conversão de luz em energia térmica por um processo de deexcitação não radioativo. De modo geral, E_g pode assumir valores positivos (nesse caso, a energia é fornecida ao material por um agente externo) ou valores negativos (caso em que a energia é doada a um agente externo).

Por fim, nos resta combinar as equações de energia apresentadas anteriormente de acordo com o princípio de conservação de energia. Considerando a energia acumulada em dV , podemos descrever a 1ª lei da termodinâmica como

$$E_{entrando} + E_g - E_{saindo} = E_{ac} . \quad (2.5)$$

Portanto, das equações (2.3) e (2.4), obtemos

$$\Phi_x + \Phi_y + \Phi_z + \dot{\Phi}dV - \Phi_{x+dx} - \Phi_{y+dy} - \Phi_{z+dz} = \rho c_p \dot{u}(r, t)dV, \quad (2.6)$$

que pode ser reescrita em termos das equações (2.1) e (2.2):

$$\begin{aligned} -\frac{\partial\Phi_x}{\partial x}dx - \frac{\partial\Phi_y}{\partial y}dy - \frac{\partial\Phi_z}{\partial z}dz + \dot{\Phi}dV = \\ k \left(\frac{\partial^2 u}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 u}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 u}{\partial^2 z} \right) + \frac{\partial\Phi}{\partial t} = \rho c_p \frac{\partial\Phi}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

A equação 2.7 é a representação geral da equação de difusão de calor. Perceba que, para um material homogêneo, k é uma propriedade térmica independente do tempo e do espaço, logo, deve ser tratada como uma constante.

Em resumo, a equação (2.7) pode ser simplificada como

$$\nabla^2 u(r, t) + F(r, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial u(r, t)}{\partial t}, \quad (2.8)$$

sendo $F(r, t) = \dot{\Phi}/k$ o termo de fonte e $\alpha = k/(\rho c_p)$ a difusividade térmica do meio.

Para materiais isotrópicos, podemos escrever a equação da difusão do calor de forma mais simplificada:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + F(x, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (2.9)$$

com $u = u(x, t)$.

A partir da Equação (2.9) pode-se descrever o modelo de difusão para sólidos descrito por Rosencwaig e Gersho.

2.4 Modelo de Difusão Rosencwaig-Gersho

Desenvolvido por Allan Rosencwaig e Allen Gersho em 1976 [49], o modelo de difusão RG, também conhecido por modelo de pistão térmico, leva em consideração uma célula fotoacústica cilíndrica de comprimento L , dividida em três seções: gás, amostra e substrato (Figura 2.7). A amostra de espessura l_s é depositada no interior da célula de modo que uma face fique exposta ao gás interno à célula, enquanto a outra fique em contato com o suporte de espessura l_b . A camada de gás é delimitada pela superfície da amostra e pela janela da célula, e sua espessura é dada por $l_g = L - l_s - l_b$. A fim de simplificar o modelo, considera-se que a amostra é a única parte do sistema capaz de absorver a luz.

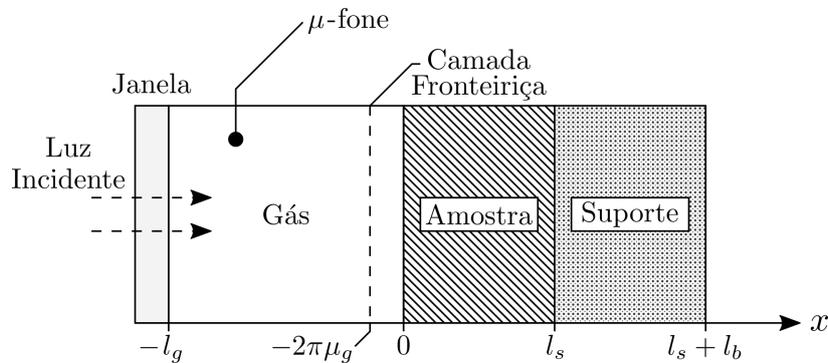


Figura 2.7: Diagrama da célula fotoacústica.

Os parâmetros presentes no modelo são definidos na tabela 2.1, com o subíndice j representando as três seções da célula: gás ($g=gas$), amostra ($s=sample$) e suporte ($b=backing$).

2.4.1 Equação da difusão no modelo RG

De acordo com a seção 2.3, as equações de difusão do calor para a geometria da célula fotoacústica podem ser descritas da seguinte forma:

Para o gás e o suporte, as equações não possuem termo de fonte (como dito na seção anterior, no modelo RG o gás e o suporte não absorvem a luz). Logo, as equações de

Tabela 2.1: Parâmetros presentes no modelo de difusão RG.

Parâmetro	Nome	Unidade de medida
ρ_j	Densidade de massa	kg cm^{-3}
C_j	Calor específico	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
k_j	Condutividade térmica	$\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$
α_j	Difusividade térmica	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$a_j = (\omega/2\alpha_j)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	cm^{-1}
β_j	Coefficiente de absorção óptica	cm^{-1}
$\sigma_j = (1+i)a_j$	Coefficiente complexo de difusão	cm^{-1}
$\mu_j = a_j^{-1}$	Comprimento de difusão térmica	cm
$l_\beta = \beta^{-1}$	Comprimento de absorção óptica	cm
l_j	Comprimento do meio j	cm
η	Eficiência da conversão luz/calor	adimensional
I_0	Fluxo de luz monocromática	W cm^{-2}

difusão são dadas por

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad (2.10a)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad (2.10b)$$

com $\phi = \phi(x, t)$ sendo a temperatura em um ponto da célula.

Por ser a única seção da célula capaz de absorver luz, a amostra deve fornecer uma fonte de calor proveniente da irradiação periódica da amostra. Esta fonte é representada pelo termo $F(x, t)$, presente na equação (2.9). Assim, a equação da difusão da amostra será

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} + F(x, t) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_s. \quad (2.11)$$

O termo $F(x, t)$ pode ser deduzido levando em conta uma fonte de luz de comprimento de onda λ , modulada, e com intensidade igual a

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{i\omega t}), \quad (2.12)$$

sendo I_0 o fluxo de luz monocromática e ω a frequência de modulação da luz, dada em radianos por segundo.

Para o caso de materiais homogêneos, considera-se que a intensidade da luz é atenuada de acordo com a lei de Beer-Lambert,

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x}, \quad (2.13)$$

em que β é o coeficiente de absorção óptico e $I(x, t)$ a intensidade da luz absorvida.

As equações (2.12) e (2.13) fornecem o resultado final para a intensidade da luz, dado por

$$I(x, t) = \frac{1}{2}I_0(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x}. \quad (2.14)$$

A partir desse resultado, torna-se possível o cálculo da densidade de potência absorvida pela amostra, $s(x, t) = -\frac{\partial I(x, t)}{\partial x}$. O resultado obtido será

$$s(x, t) = \frac{1}{2}I_0\beta(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x}. \quad (2.15)$$

Conforme as definições citadas na seção 2.3, o termo de fonte da equação (2.11) pode ser representado por $F(x, t) = s(x, t)/k$. Isto posto, a equação (2.11) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} + A(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x} = 0, \quad (2.16)$$

com $A = \frac{I_0\beta\eta}{2k_s}$.

Como descrito na tabela 2.1, a constante η corresponde a eficiência com que a luz absorvida pela amostra é convertida em calor. No caso de um sólido, $\eta \approx 1$.

As soluções das equações (2.10) e (2.16) representam a temperatura na célula referente a temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo. Como são funções complexas, apenas a parte real destas soluções possuem significado físico, e portanto, a temperatura na célula poderá ser expressa como $T(x, t) = Re[\phi(x, t)] + \phi_0$, em que Re é a parte real de $\phi(x, t)$ e ϕ_0 a temperatura ambiente.

2.4.2 Solução das equações de difusão

Por não possuírem termo de fonte, as equações (2.10a) e (2.10b) podem ser resolvidas via método de separação de variáveis. De modo geral, a solução para essas equações é do tipo

$$\phi_j(x, t) = (A_j e^{\sigma_j x} + B_j e^{-\sigma_j x}) e^{i\omega t}, \quad (2.17)$$

com $j = g$ ou b .

Devido ao termo de fonte da equação (2.16) não é possível assumir uma solução de imediato como na equação anterior. Em primeiro lugar, deve-se reduzir o número de termos da equação (2.16) da seguinte maneira:

Seja

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} + A(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta x} &= 0, \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -Ae^{-\beta x} - Ae^{-\beta x + i\omega t} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Se $Ae^{-\beta x} = \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{Ae^{-\beta x}}{\beta^2} \right)$, a equação 2.18 fica da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\phi + \frac{Ae^{-\beta x}}{\beta^2} \right) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \left(\phi + \frac{Ae^{-\beta x}}{\beta^2} \right) = -Ae^{-\beta x + i\omega t},$$

ou ainda,

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \xi}{\partial t} = -Ae^{-\beta x + i\omega t}, \quad (2.19)$$

com $\xi = \left(\phi + \frac{Ae^{-\beta x}}{\beta^2} \right)$.

Considerando $\xi(x, t) = X(x)T(t)$, com a solução da parte temporal igual a $e^{i\omega t}$, a equação acima pode ser reescrita em termos de X , como demonstrado logo abaixo.

$$\frac{d^2 X}{dx^2} - X\sigma_s^2 = -Ae^{-\beta x} \quad (2.20)$$

Está é uma equação diferencial ordinária de 2ª ordem, linear e não homogênea. Sua solução pode ser obtida por meio da aplicação do Método dos Coeficientes a Determinar [52], como será demonstrado a seguir.

A solução de X é composta por duas partes, uma solução homogênea (χ_h) e outra particular (χ_p):

$$X(x) = \chi_h + \chi_p. \quad (2.21)$$

A parte homogênea da solução (lado esquerdo da igualdade) pode ser obtida por meio de

$$\frac{d^2 \chi_h}{dx^2} - \chi_h \sigma_s^2 = 0, \quad (2.22)$$

sendo o termo $-Ae^{-\beta x} = 0$.

A solução de $\chi_h(x)$ pode ser encontrada com uma simples separação de variáveis, como já demonstrado nas equações 2.10a e 2.10b.

$$\chi_h(x) = A_s e^{\sigma x} + B_s e^{-\sigma x}, \quad (2.23)$$

Para a solução particular, devemos considerar o termo independente de X , dado por $-Ae^{-\beta x}$, diferente de zero. Neste caso, χ_p será dada por

$$\chi_p = \zeta e^{-\beta x}, \quad (2.24)$$

em que ζ , dado por $\zeta = \frac{-A}{\beta^2 - \sigma^2}$, pode ser obtido via substituição direta da equação (2.24) em (2.21).

Deste modo, a solução para a equação (2.16) será do tipo

$$\phi_s = \left(A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x} - \frac{A e^{\beta x}}{\beta^2 - \sigma^2} \right) e^{i\omega t}. \quad (2.25)$$

Em resumo,

$$\phi_g = (A_g e^{\sigma_g x} + B_g e^{-\sigma_g x}) e^{i\omega t}, \quad (2.26a)$$

$$\phi_s = \left(A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x} - \frac{A e^{-\beta x}}{\beta^2 - \sigma^2} \right) e^{i\omega t}, \quad (2.26b)$$

$$\phi_b = (A_b e^{\sigma_b x} + B_b e^{-\sigma_b x}) e^{i\omega t} \quad (2.26c)$$

são as funções que satisfazem as equações (2.10) e (2.16), com A_j sendo os coeficientes referentes a solução para o gás, amostra e suporte a serem determinados.

O próximo passo consiste em aplicar as condições de contorno apropriadas para os meios adjacentes. Essas condições são descritas pelas seguintes relações:

(I) - Condição de Continuidade de Temperatura

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (2.27a) \quad \phi_s(l_s, t) = \phi_b(l_s, t) \quad (2.27b)$$

(II) - Condição de Continuidade do Fluxo de Calor

$$k_g \frac{\partial \phi_g(0, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x} \quad (2.28a) \quad k_s \frac{\partial \phi_s(l_s, t)}{\partial x} = k_b \frac{\partial \phi_b(l_s, t)}{\partial x} \quad (2.28b)$$

(III) - Condições de Regularidade da Temperatura

$$\phi_g(-\infty, t) = 0 \quad (2.29a) \quad \phi_b(+\infty, t) = 0 \quad (2.29b)$$

O resultado subsequente a aplicação das condições de contorno é um sistema de equações, dado por

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & -e^{-\sigma_s l_s} & -e^{\sigma_s l_s} \\ 0 & g & -1 & 1 \\ b & 0 & -e^{-\sigma_s l_s} & e^{\sigma_s l_s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_b \\ A_g \\ A_s \\ B_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -e^{-\beta l_s} \\ -r \\ -r e^{-\beta l_s} \end{pmatrix} \frac{A}{\sigma_s^2 (r^2 - 1)}$$

com $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$, $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $r = (1 - i) \frac{\beta}{2a_s}$ e $\sigma_s = \frac{\beta}{r}$.

Para $\phi(x = 0, t)$ (temperatura superficial), o único coeficiente relevante para a temperatura será A_g , que pode ser calculado via regra de Cramer [53]:

$$B_g = \frac{\det \begin{pmatrix} 0 & \frac{-A}{(r^2-1)\sigma_s^2} & -1 & -1 \\ 1 & \frac{-Ae^{-\beta l_s}}{(r^2-1)\sigma_s^2} & -e^{-\sigma_s l_s} & -e^{\sigma_s l_s} \\ 0 & \frac{-rA}{(r^2-1)\sigma_s^2} & -1 & 1 \\ b & \frac{-rAe^{-\beta l_s}}{(r^2-1)\sigma_s^2} & -e^{-\sigma_s l_s} & e^{\sigma_s l_s} \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & -e^{-\sigma_s l_s} & -e^{\sigma_s l_s} \\ 0 & g & -1 & 1 \\ b & 0 & -e^{-\sigma_s l_s} & e^{\sigma_s l_s} \end{pmatrix}}$$

Como resultado, obtemos:

$$\phi(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right], \quad (2.30)$$

que representa a temperatura na superfície da amostra.

2.4.3 Comprimento absorção óptico e comprimento de absorção térmico

Em um processo de aquecimento periódico, o calor gerado em uma amostra será consequência do aquecimento periódico de diferentes pontos do material, que se encontram em uma região específica do meio que, por sua vez, é delimitada pelo comprimento de absorção óptico, ou l_β . Quando confrontado com a espessura da amostra (l_s), este parâmetro pode ser utilizado na definição do perfil óptico da amostra (ver seção 2.4.5).

A transmissão do calor gerado dentro de l_β ocorre de acordo com as propriedades térmicas do meio, como a difusividade térmica (α_s), que a grosso modo pode ser entendida

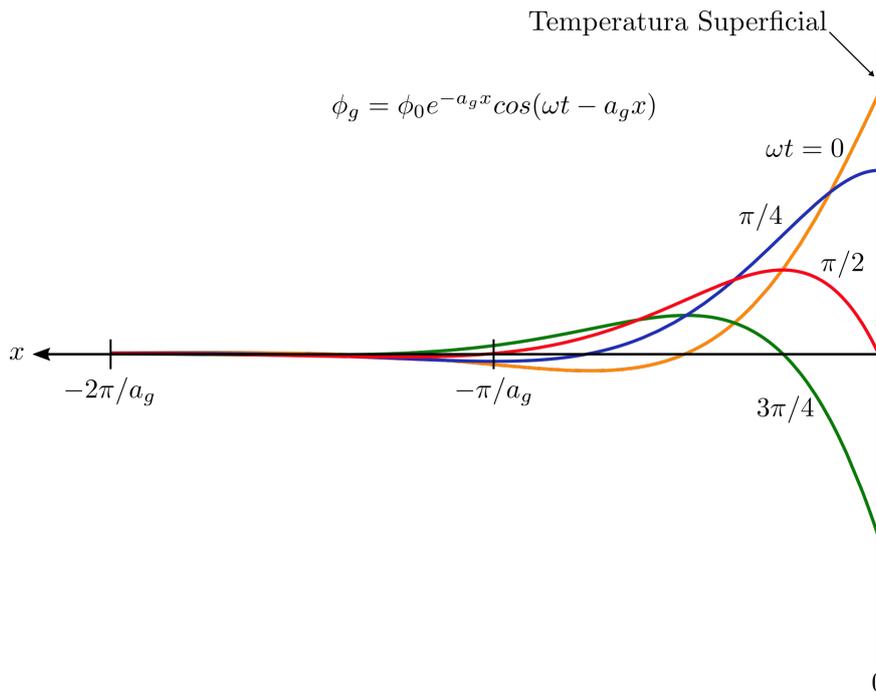


Figura 2.8: Distribuição espacial da temperatura no limite da camada de gás fronteiriça ($a_g = 1/\mu_g$). Figura adaptada de [49].

como a velocidade com que o calor é difundido pelo meio. A atenuação das oscilações térmicas provocadas pelo aquecimento periódico da amostra pode ser avaliada de acordo com o comprimento de difusão térmico, conhecido por μ_s . Compreende-se por μ_s como o ponto da amostra em que a magnitude das oscilações térmicas são atenuadas com $1/e$. O comprimento de absorção térmico depende da frequência de modulação (f) e da difusividade térmica do material ($\mu_s = \alpha_s/\pi f$), e é a partir dele que defini-se o perfil de profundidade da amostra.

2.4.4 Produção do sinal fotoacústico

O sinal fotoacústico é gerado a partir do fluxo de calor periódico entre a superfície da amostra e uma fina camada de gás, de espessura dada por $2\pi\mu_g$, localizada diretamente sobre a amostra (Figura 2.7). Como citado no artigo de Rosencwaig e Gersho [49], a espessura dessa camada de gás é da ordem de poucos décimos de centímetros³, indicando que somente uma pequena parte da coluna de gás da câmara fotoacústica responde termicamente as variações de temperatura da superfície da amostra (Figura 2.8).

À medida que é aquecida periodicamente, a camada de gás passa a atuar como um pistão vibratório. A pressão interna à câmara fotoacústica está sujeita ao deslocamento

³Segundo Rosencwaig, considerando a difusividade térmica do ar ($\approx 0,22 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), $2\pi\mu_g$ será da ordem de um décimo de centímetro para $f=100 \text{ Hz}$.

dessa camada de gás que, conforme é expandida ou contraída, gera um sinal fotoacústico.

O deslocamento do pistão pode ser representado por meio da lei do gás ideal,

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}(t)}{T_0}, \quad (2.31)$$

em que $\bar{\phi}(t)$ é a variação espacial média da temperatura da camada de gás fronteira, dada por

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(t) &= \frac{1}{(-2\pi\mu_g)} \int_0^{-2\pi\mu_g} \phi(x, t) dx \\ &\cong \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \phi(0) e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

e T_0 a temperatura na superfície do sólido. O termo $e^{-\frac{i\pi}{4}}$ representa uma defasagem de 45° entre a temperatura na camada de gás e o deslocamento do pistão térmico.

Para um gás adiabático, a pressão interna da célula fotoacústica em relação ao deslocamento da camada de gás será

$$PV^\gamma = cte, \quad (2.33)$$

no qual P é a pressão, V o volume da camada de gás da célula, e γ a razão entre os calores específicos (C_p/C_v). Assim, em relação a δx , a variação física da pressão na célula fotoacústica será dada pela parte real de

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t), \quad (2.34)$$

em que P_0 é a pressão externa e V_0 o volume externo. Logo, da equação (2.31), temos que

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})}, \quad (2.35)$$

sendo

$$Q = \frac{\gamma P_0 \phi(0)}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0} \quad (2.36)$$

Em termos do sinal fotoacústico, a variação de pressão na célula pode ser representada da seguinte forma:

$$\delta P(t) = S_F e^{i\omega t}, \quad (2.37)$$

com

$$S_F = \frac{\gamma P_0 \phi(0)}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0} e^{\Phi_F} \quad (2.38)$$

sendo a parte não temporal de δP .

A fase (Φ_F) é definida como uma medida ponderada dos tempos de decaimento dos pontos da amostra que estão dentro do comprimento de difusão térmica μ_s [54]. De modo geral, a fase pode ser compreendida como uma medida de posição entre os picos de onda sinusoidal em relação ao tempo. No caso do efeito fotoacústico, a fase mede a posição entre os pulsos de calor que fluem da amostra absorvedora para o gás nas imediações da superfície da amostra.

2.4.5 Casos especiais

A equação (2.38) individualmente não representa de modo claro as sutilezas do modelo proposto por Rosencwaig e Gersho. Para uma melhor compreensão física do fenómeno fotoacústico é preciso avaliar S_F com base nas propriedades ópticas e térmicas do material. Sendo assim, para $g < b$, com $b \sim 1$, e $S_0 = \frac{\gamma P_0 \alpha_g^{1/2}}{T_0 l_g}$, temos as seguintes aproximações:

A. Termicamente Grosso ($l_s \gg \mu_s$)

Nesse regime térmico o calor absorvido é difundido somente na amostra, de forma que o *backing* da célula fotoacústica não exerce influência alguma no sinal fotoacústico.

A.1. Transparente ($l_\beta \gg l_s; \mu_s \ll l_\beta$)

Nesse caso, mesmo que a luz seja absorvida por todo o comprimento l_s do material, somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão μ_s influenciará no sinal fotoacústico. Deste modo, somente os termos referentes ao material estão presentes na equação (2.39).

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2}k_s \omega^{1/2}}(1+i) \quad (2.39)$$

Assim sendo, a dependência do sinal fotoacústico com a frequência é de $f^{-3/2}$, visto que $u_s \propto f^{-1/2}$.

A.2. Opaco ($l_\beta \gg l_s; \mu_s \ll l_\beta$)

Apesar de ser um material opaco, S_F sofrerá influência apenas da região delimitada por μ_s , como no caso anterior. Portanto, a equação do sinal fotoacústico será idêntica a equação (2.39), com $S_f \sim f^{-3/2}$.

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2}k_s \omega^{1/2}}(1+i) \quad (2.40)$$

A.3. Opaco ($l_\beta \gg l_s; \mu_s \gg l_\beta$)

Aqui, é possível assumir que, além de opaco, o material apresenta opacidade fotoacústica, isto é, S_F independe de β . Essas são propriedades características de um material altamente absorvedor.

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \mu_s}{2\sqrt{2}k_s \omega^{1/2}}i \quad (2.41)$$

B. Termicamente Fino ($l_s \ll \mu_s$)

No regime termicamente fino o comprimento de difusão supera em tamanho o comprimento da amostra, fazendo com que a amplitude do sinal fotoacústico seja influenciado pelo *backing* da célula.

B.1. Transparente ($l_\beta \gg l_s; \mu_s \gg l_\beta$)

Neste caso o sinal fotoacústico é proporcional a βl_s , e leva em consideração as propriedades térmicas do *backing*. A dependência com S_F é dada por f^{-1} .

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \beta l_s \mu_b}{2\sqrt{2} k_b \omega^{1/2}} i \quad (2.42)$$

B.2. Transparente ($l_\beta \gg l_s; \mu_s \ll l_\beta$)

Esse caso é idêntico ao caso **B.1**, com $S_f \propto \beta l_s$ e $S_F \sim f^{-1}$.

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \beta l_s \mu_b}{2\sqrt{2} k_b \omega^{1/2}} i \quad (2.43)$$

B.3. Opaco ($l_\beta \ll l_s; \mu_s \gg l_\beta$)

Nessas condições, o sinal fotoacústico será semelhante a expressão apresentada em (2.41), entretanto, os parâmetros térmicos da amostra (μ_s e k_s) são substituídos pelos parâmetros do suporte.

$$S_F \cong \frac{-S_0 I_0 \mu_b}{2\sqrt{2} k_b \omega^{1/2}} i \quad (2.44)$$

Em suma, a tabela 2.2 reúne os casos especiais apresentados por Rosencwaig-Gersho conforme as características ópticas e térmicas citadas anteriormente.

A separação entre os regimes termicamente fino e grosso é determinada por uma frequência característica denominada por frequência de corte (f_c), que varia de acordo com as características do material, ou, mais especificamente, com a difusividade térmica (α_s) e a espessura do meio (l_s). A frequência de corte pode ser representada da seguinte forma:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2}.$$

Tabela 2.2: Resumo dos casos especiais do sinal fotoacústico. Tabela adaptada de [54].

Termicamente Grosso			Termicamente Fino		
$\mu_s \ll l_s$			$\mu_s \gg l_s$		
Transparente		Opaco	Transparente		Opaco
$l_\beta \gg l_s \gg \mu_s$	$l_s \gg l_\beta \gg \mu_s$	$l_s \gg \mu_s \gg l_\beta$	$l_s \ll l_\beta \ll \mu_s$	$l_s \ll \mu_s \ll l_\beta$	$l_\beta \ll l_s \ll \mu_s$
$S_F \sim f^{-3/2}$		$S_F \sim f^{-1}$	$S_F \sim f^{-1}$		$S_F \sim f^{-1}$

2.4.6 Modelo para incidência frontal e traseira

O modelo RG desenvolvido nas seções anteriores descreve o modelo clássico da célula fotoacústica, denominado por PAS (*Photoacoustic Spectroscopy*). Existe ainda a possibilidade da solução do modelo RG para uma geometria “simétrica”, onde a luz pode incidir tanto pela frente quanto pela traseira da amostra (Figura 2.9). Esse modelo serve como base teórica para a técnica dos dois feixes (T2F) que, de acordo com Pessoa [55], é um método capaz de medir a difusividade térmica de um sólido por meio da diferença de fase entre o sinal dianteiro e o sinal traseiro.

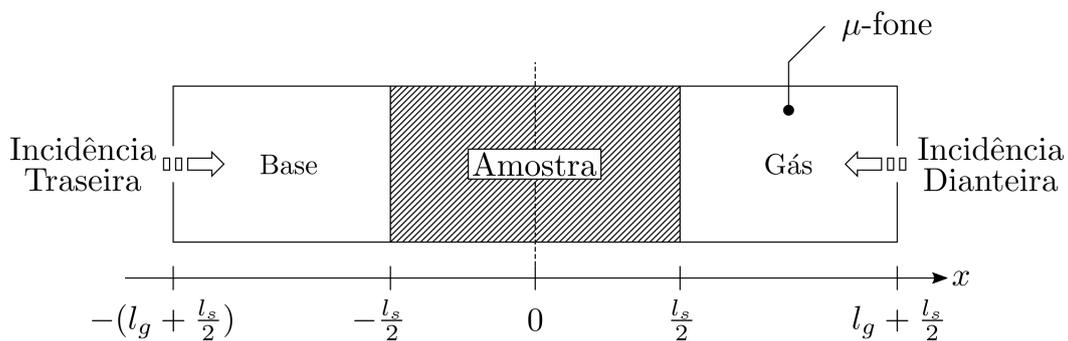


Figura 2.9: Geometria do modelo RG para a técnica dos dois feixes. Figura adaptada de [56].

Incidência dianteira

De modo similar a seção 2.4.1, considera-se que a intensidade da radiação eletromagnética incidente seja dada por

$$I(t) = I_0(1 + e^{i\omega t}). \quad (2.45)$$

Conforme a radiação incidente é absorvida por todo o comprimento da amostra, sua intensidade é atenuada conforme a expressão⁴

$$I(x, t) = I_0(1 + e^{i\omega t})(1 - e^{-\beta(l_s/2-x)}). \quad (2.46)$$

O termo de fonte presente na equação de difusão do material absorvedor é definido como a variação da intensidade $I(x, t)$ com a espessura. Logo,

$$F(x, t) = -\beta I_0(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta(l_s/2-x)} \quad (2.47)$$

Resolvendo as equações de difusão para os três meios e aplicando as condições de contorno e continuidade apropriadas obtemos a equação da flutuação térmica na superfície da amostra:

$$\phi\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.48)$$

Note que a equação (2.48) é, a menos de um termo $1/2$, idêntica a equação obtida por Rosencwaig-Gersho em (2.30).

Incidência traseira

Como no caso anterior, a intensidade da radiação absorvida na amostra será

⁴Lei de Beer-Lambert.

$$I(x, t) = I_0(1 + e^{i\omega t})(1 - e^{-\beta(l_s/2+x)}), \quad (2.49)$$

com o termo de fonte dado por:

$$F(x, t) = \beta I_0(1 + e^{i\omega t})e^{-\beta(l_s/2+x)} \quad (2.50)$$

Nesse caso, a variação de temperatura na interface gás-amostra é definida por

$$\phi\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta I_0}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left[\frac{[(r+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.51)$$

Para o caso de um sólido opaco ($\beta \rightarrow \infty$), com $b = g$, as equações (2.48) e (2.51) podem ser facilmente simplificadas com apenas o uso de algumas relações trigonométricas⁵:

$$\phi_s\left(x = \frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s(x \pm l_s/2))}{\sinh(\sigma_s l_s)} \rightarrow \begin{cases} (+) \text{ Incidência dianteira} \\ (-) \text{ Incidência traseira} \end{cases} \quad (2.52)$$

Quando acompanhada do termo de modulação da fonte, a equação acima assume a forma de $T_j = \phi_j e^{i\omega t}$ (equação da temperatura dependente do tempo):

$$T_s(x, t) = \frac{I_0}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s(x \pm l_s/2))}{\sinh(\sigma_s l_s)} e^{i\omega t} \quad (2.53)$$

Como visto na seção 2.4.4, a temperatura no gás oscila de acordo com o aquecimento periódico na superfície da amostra. Assim, o perfil de temperatura no gás deve ser uma função do tipo:

$$T_g(x, t) = T_s(x, t)e^{-\sigma_g x} \quad (2.54)$$

$${}_5\left(\frac{e^x \pm e^{-x}}{2}\right) = \begin{cases} \cosh(x) & \text{se } (+) \\ \sinh(x) & \text{se } (-) \end{cases} \quad .$$

2.5 Flexão Termoelástica

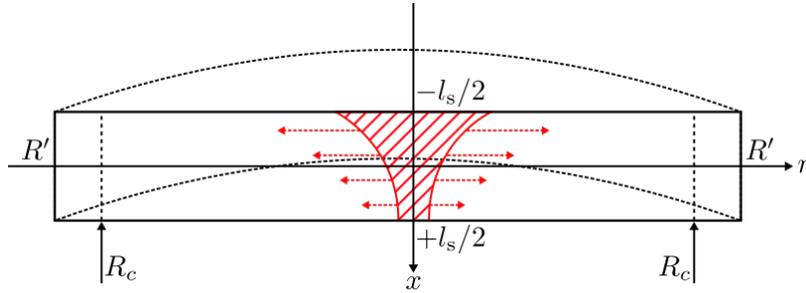


Figura 2.10: Geometria e fontes de tensão superficial ocasionadas pela flexão termoelástica. Figura adaptada de [9].

Como visto no início deste capítulo, diversos mecanismos contribuem para o sinal fotoacústico. No caso da flexão termoelástica, quando uma amostra é periodicamente aquecida por uma fonte de radiação, a estrutura da mesma sofre diversas expansões e contrações consecutivas na direção normal à superfície da amostra.

Esse efeito de “curvatura termoelástica” é, em grande parte, resultado de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra que causa expansão térmica na direção do eixo x , como mostra a Figura 2.10. Esse efeito é dominante em regimes de alta frequência [56].

O modelo teórico que descreve o fenômeno foi descrito por Rousset e colaboradores [11]. Como demonstrado em [11, 57, 58], R' e R_c representam o raio da amostra e a abertura da célula fotoacústica, respectivamente. ζ_{ii} e ζ_{ij} são as componentes de tensão do material, que são comumente denominadas por tensão normal e de cisalhamento⁶. O deslocamento é dado por v_i e a deformação por v_{ij} , com $i, j = r, x, \theta$. Nesses parâmetros, o modelo possui simetria cilíndrica, e as relações de tensão/deformação são

$$\zeta_{ii} = \frac{E}{1+\nu} \left(v_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu} e - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right) \quad (2.55)$$

$$\zeta_{rx} = \frac{E}{1+\nu} v_{rx} \quad (2.56)$$

em que E é o Módulo de Young, ν a razão de Poisson, $e = v_{rr} + v_{\theta\theta} + v_{xx}$, α_T o coeficiente de expansão térmica, e T_s a temperatura na superfície da amostra no modelo de transmissão de calor (Equação (2.53)).

As relações entre deslocamento e deformação são determinadas por:

⁶Na literatura, esses termos são descritos como *normal stress* e *shear stress*.

$$v_{rr} = \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad v_{\theta\theta} = \frac{v_r}{r} \quad v_{xx} = \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad v_{rx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial r} \right). \quad (2.57)$$

As equações de equilíbrio das forças atuantes em r e x são definidas por:

$$\frac{\partial \zeta_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \zeta_{rx}}{\partial x} + \frac{\zeta_{rr} - \zeta_{\theta\theta}}{r} = 0, \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial \zeta_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \zeta_{rx}}{\partial r} + \frac{\zeta_{rx}}{r} = 0. \quad (2.59)$$

Substituindo as equações (2.55) e (2.56) em (2.58) e (2.59) obtém-se:

$$\nabla^2 v_r - \frac{v_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0, \quad (2.60)$$

$$\nabla^2 v_x + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial x} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad (2.61)$$

com ∇^2 representando o operador Laplaciano em coordenadas cilíndricas. A solução das equações (2.60) e (2.61), com as devidas condições de contorno, representam as equações de deslocamento em r e z (v_r e v_x , respectivamente).

Assim como nas equações de difusão do modelo RG, as equações (2.60) e (2.61) não possuem soluções triviais e, portanto, necessitam de simplificações.

A primeira simplificação enuncia que o sólido é cercado por gás. Assim sendo, o *backing* da geometria proposta na seção 2.4.6 (Figura 2.9) torna-se uma camada de ar. Além disso, considera-se que a flexão da amostra deriva apenas do gradiente de temperatura, descartando qualquer eventual influência por parte das variações de pressão na célula fotoacústica. Deste modo, as componentes de tensão nos planos xx e rx podem ser desconsideradas:

$$\zeta_{xx} \left(x = \pm \frac{l_s}{2} \right) = \zeta_{rx} \left(x = \pm \frac{l_s}{2} \right) = 0, \quad (2.62)$$

Caso $l_s \ll R$ (um sólido muito fino), se T_j for uma função que varie somente em x , a equação (2.62) é generalizada para qualquer valor de x , ou seja,

$$\zeta_{xx} = \zeta_{rx} = 0. \quad (2.63)$$

A segunda simplificação assume que o sinal fotoacústico é gerado a partir de um sistema de pistão composto. Nesse caso, a soma da contribuição do modelo de difusão (também conhecido por pistão térmico) com a contribuição do modelo de pistão acústico formam o sinal fotoacústico detectado na câmara de gás. De acordo com McDonald [50], “Se o pistão térmico é sobreposto pelo movimento mecânico da superfície da amostra, o pistão composto resultante produz o sinal detectado no gás”. Em suma,

$$S_F = S_{TE} + S_{TD}, \quad (2.64)$$

com S_F sendo o sinal fotoacústico total, S_{TE} o sinal proveniente da deformação termoelástica, e S_{TD} o sinal fotoacústico derivado da difusão térmica.

Aplicando a relação (2.63) nas equações (2.60) e (2.61), obtemos o seguinte sistema:

$$\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} = 0 \quad (2.65a)$$

$$\frac{\partial^2 v_r}{\partial x^2} = 0 \quad (2.65b)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s + \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \right) \quad (2.65c)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial r} = -\frac{\partial v_r}{\partial x} \quad (2.65d)$$

A condição de contorno em $r = R_s$ para o caso de um suporte simples é dada por $v_x(r = R; x = \pm l_s/2) = 0$. Em $r = R_s$ a borda da amostra é livre, logo, a força e o momento são descritos por

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} \zeta_{rr} dx = 0 \quad (\text{Força}) \quad (2.66)$$

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} x \zeta_{rr} dx = 0 \quad (\text{Momento}) \quad (2.67)$$

Essas condições de contorno, aplicadas a solução geral da equação (2.65a), fornecem, junto

com a relação (2.65c), as soluções para os deslocamentos em r e z :

$$v_r(r, x) = r\alpha_T \left(\frac{12M_T x}{l_s^3} + \frac{N_T}{l_s} \right) \quad (2.68)$$

$$v_x(r, x) = \alpha_T \left[\frac{6(R_c^2 - r^2)}{l_s^2} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{l_s/2}^x T_s dx - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{12M_T}{l_s^3} \left(z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left(-\frac{l_s}{2} \right) \right) \right] \quad (2.69)$$

M_T e N_T são o gradiente e a temperatura média, respectivamente, dadas por:

$$M_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} x T_s dx, \quad (2.70)$$

e

$$N_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} T_s dx. \quad (2.71)$$

De acordo com Cella [58], o deslocamento radial da amostra não contribui para o sinal fotoacústico. Logo, substituindo a equação (2.52) em (2.70) e (2.71), e em seguida na equação (2.69), obtém-se a expressão do deslocamento $v_x(r, x)$ nos pontos $x = \pm l_s/2$:

para a incidência frontal

$$v_x(r, l_s/2) = \frac{3\alpha_T(R_c^2 - r^2)I_0}{k_s l_s^3 \sigma_s^3} \left[\frac{1 - \cosh(\sigma_s l_s) + \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right], \quad (2.72)$$

e para a incidência traseira

$$v_x(r, l_s/2) = \frac{3\alpha_T(R_c^2 - r^2)I_0}{k_s l_s^3 \sigma_s^3} \left[\frac{\cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right]. \quad (2.73)$$

Do modelo do pistão composto (Equação (2.64)), o sinal fotoacústico para um gás adiabático será $S = S_{TE} + S_{TD}$, com

$$S_{TE} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^R 2\pi r v_x(r, l_s/2) dr \quad (2.74)$$

e

$$S_{TD} = \frac{\gamma P_0}{T_0 l_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g dx, \quad (2.75)$$

sendo P_0 , V_0^7 e T_0 a pressão ambiente, volume do gás na célula e a temperatura ambiente, respectivamente.

Como constatado em [57, 58], a variação de pressão interna à célula fotoacústica (Equação (2.64)) será:

$$S_F = \frac{C_1(\alpha_s)^{1/2}}{f} \frac{\cosh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} + \frac{C_1 C_2 (\alpha_s)^{3/2}}{f^{3/2}} \left[\frac{1 - \cosh(\sigma_s l_s) + \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right] \quad (2.76)$$

para o caso de iluminação dianteira, e

$$S_F = \frac{C_1(\alpha_s)^{1/2}}{f} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)} + \frac{C_1 C_2 (\alpha_s)^{3/2}}{f^{3/2}} \left[\frac{\cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right] \quad (2.77)$$

para a iluminação traseira. As constantes C_1 e C_2 são dadas por

$$C_1 = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g k_s T_0} \quad \text{e} \quad C_2 = \frac{3\alpha_T T_0 R_c^4}{2\sqrt{2\pi} (\alpha_g)^{1/2} R_c'^2 l_s^3}, \quad (2.78)$$

sendo R_c' o raio da câmara em frente ao diafragma de eletreto do microfone e R_c representa o raio da câmara fotoacústica (ou, abertura da célula).

No caso de amostras opacas ($l_\beta \ll l_s$), as equações (2.76) e (2.77) se simplificam quando as analisamos nos seguintes regimes térmicos:

⁷ $V_0 = \pi R^2 l_g$, sendo R o raio da câmara fotoacústica.

No regime termicamente fino ($\mu_s \gg l_s$), temos que $\sigma_s l_s \gg 1$. Portanto,

$$\cosh(\sigma_s l_s) \approx 1 \quad \text{e} \quad \sinh(\sigma_s l_s) \approx \sigma_s l_s. \quad (2.79)$$

Assim, conforme a tabela 2.3, as equações do sinal fotoacústico para os dois tipos de iluminação ficam proporcionais à:

Tabela 2.3: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência no regime termicamente fino ($\mu_s \gg l_s$).

Incidência dianteira	Incidência traseira
$S_{TD} \sim f^{-3/2}$	$S_{TD} \sim f^{-3/2}$
$S_{TE} \sim f^{-1}$	$S_{TE} \sim f^{-1}$

ou seja, nos dois tipos de incidência, o sinal fotoacústico varia de acordo com $f^{-3/2}$ no regime de difusão e com f^{-1} no regime de flexão termoelástica.

Para amostras termicamente grossa, $\mu_s \ll l_s$ implica em $\sigma_s l_s \ll 1$, logo,

$$\cosh(\sigma_s l_s) \approx \frac{e^{\sigma_s l_s} + e^{-\sigma_s l_s}}{2} \quad \text{e} \quad \sinh(\sigma_s l_s) \approx \frac{e^{\sigma_s l_s} - e^{-\sigma_s l_s}}{2}, \quad (2.80)$$

com as equações do S_F reduzindo-se aos itens apresentados na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência no regime termicamente grosso ($\mu_s \ll l_s$).

Incidência dianteira	Incidência traseira
$S_{TD} \sim f^{-1}$	$S_{TD} \sim e^{-b\sqrt{f}} f^{-1}$
$S_{TE} \sim f^{-1}$	$S_{TE} \sim f^{-1}$

Observando os gráficos da Figura 2.11 é possível notar que a partir de uma determinada frequência há uma predominância do mecanismo de flexão termoelástica no sinal fotoacústico, especialmente no caso de incidência traseira, que possui uma dependência com o inverso da frequência (f^{-1}). Esse mecanismo é diretamente proporcional ao coeficiente de expansão térmica linear (α_T), presente na constante C_2 .

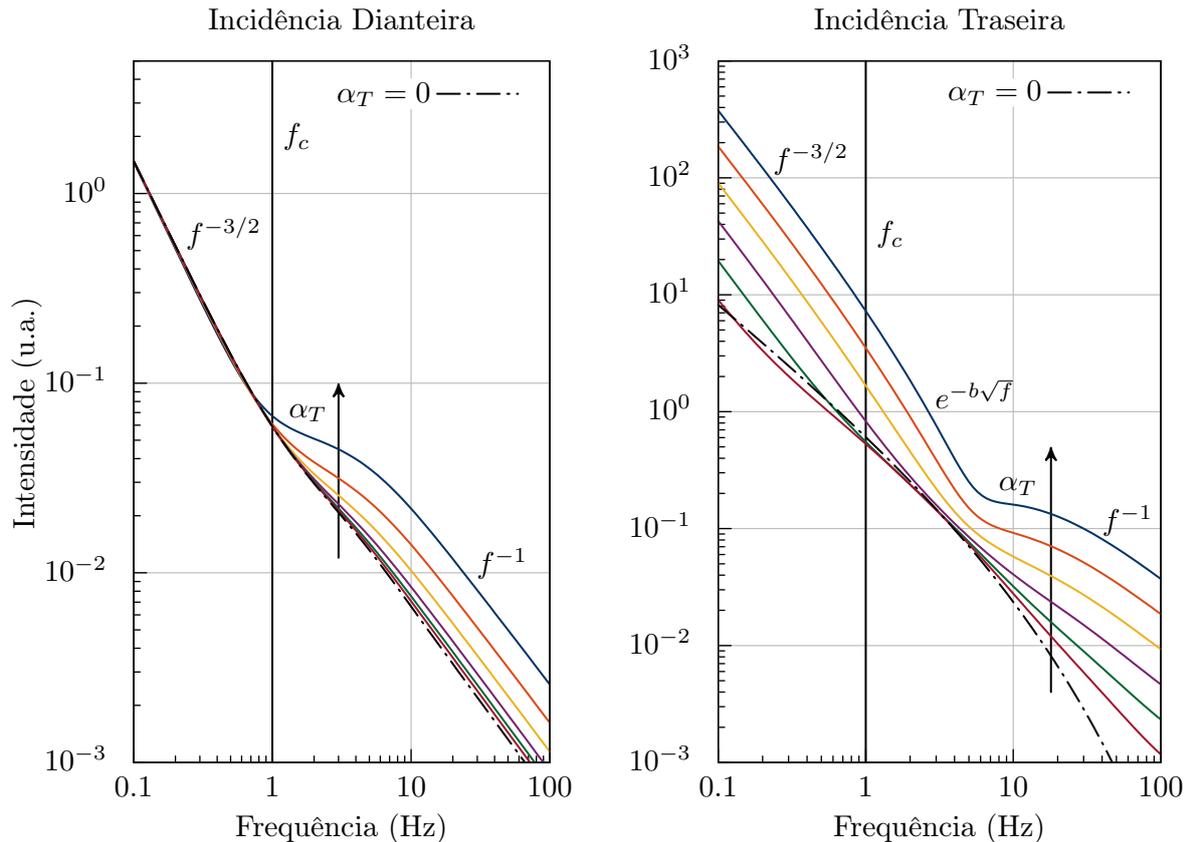


Figura 2.11: Dependência do sinal fotoacústico com a frequência no modelo de flexão termoelástica para os casos de iluminação dianteira e traseira. A transição do regime térmico ocorre em f_c , sendo $f > f_c$ o regime termicamente grosso, e $f < f_c$ o regime termicamente fino.

2.6 Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

Proposta por Silva e colaboradores [10] como uma alternativa ao detector fotoacústico de radiação convencional (*PA detector*), a técnica OPC (do inglês *open photoacoustic cell*), também conhecida por célula fotoacústica de volume mínimo, é apresentada na Figura 2.12. O método consiste em colocar o material absorvedor diretamente sobre o detector que, neste caso, é um simples microfone comercial de eletreto. Segundo Sessler [59], os componentes presentes em um típico microfone de eletreto são, em geral: uma fina camada metálica de eletreto com 50 a 100 nm de espessura, depositada sobre um diafragma feito de material dielétrico, normalmente teflon ou poliéster, de aproximadamente $12 \mu\text{m}$ de espessura; uma placa metálica de fundo, separada do diafragma por uma camada de gás de aproximadamente $45 \mu\text{m}$. O eletreto é ligado à placa metálica de fundo por uma resistência R , formando um circuito RC alimentado por uma fonte polarizada. O aquecimento periódico do material absorvedor gera uma variação de pressão na câmara fotoacústica, fazendo com que a estrutura do diafragma metalizado oscile, gerando uma

tensão V em R que, posteriormente, é amplificada por um transistor do tipo FET anexado ao circuito eletrônico do microfone.

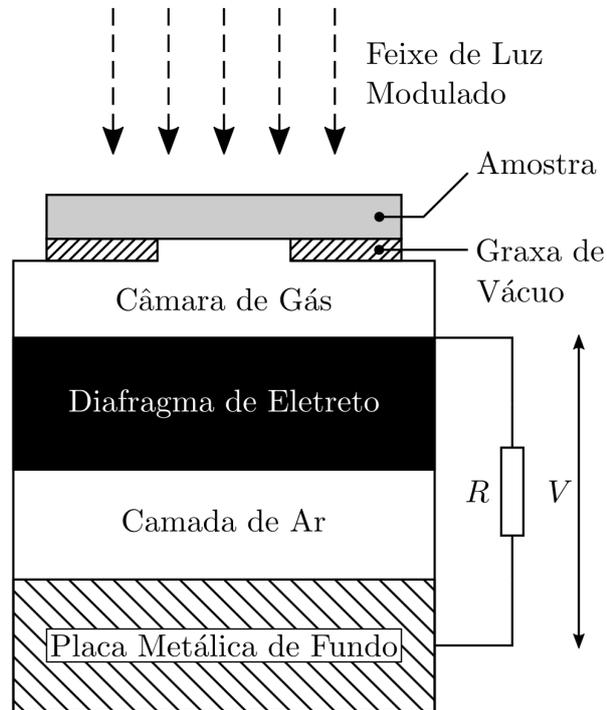


Figura 2.12: Diagrama da célula fotoacústica utilizada na OPC. Figura adaptada de [10].

A tensão produzida pelo microfone está associada às variações de pressão na câmara fotoacústica, de modo que V será dado por

$$V = V_0 \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t}, \quad (2.81)$$

sendo V_0 a tensão característica do microfone, dada por

$$V_0 = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0}, \quad (2.82)$$

l_b a espessura da camada de ar entre o diafragma e a placa metálica, l_m a espessura do diafragma, ε e ε_0 as constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente, σ_0 a densidade superficial de carga do eletreto, $\tau = RC$ a constante de tempo do circuito RC e C a capacitância do microfone.

A variação de pressão na célula é obtida por meio da resolução das equações de difusão térmica na amostra, gás e membrana, como descreve o modelo de Rosencwaig-Gersho [49].

No caso de um material opaco, a tensão gerada pela variação de pressão será dada por

$$V = V_0 \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \frac{\gamma I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g k_s T_0 f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)}, \quad (2.83)$$

Como discutido na seção 2.5, a equação (2.83) pode ser simplificada de acordo com o regime térmico da amostra. Assim, temos que:

No regime termicamente fino, a tensão V será

$$V = V_0 \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \frac{\gamma I_0 \alpha_s (\alpha_g)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} l_g k_s T_0 f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{f^{3/2}}. \quad (2.84)$$

Para amostras termicamente grossas, temos

$$V = V_0 \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \frac{\gamma I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}}{\pi l_g k_s T_0 f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{f}. \quad (2.85)$$

Neste caso, o sinal fotoacústico decai exponencialmente com $f^{1/2}$, como demonstrado na seção anterior. Neste trabalho, estudamos amostras que estão no regime termicamente grosso, logo, no intervalo de frequência em que o mecanismo de difusão for predominante, o sinal fotoacústico se comportará de acordo com a equação abaixo:

$$S_F = V \propto \frac{C'}{f} e^{-b\sqrt{f}}, \quad (2.86)$$

em que C' é uma constante, e $b = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} l_s$.

Para o modelo composto, termoelástico e difusão térmica, a equação que descreve a tensão pode ser escrita como

$$V = V_0 \chi \frac{\beta' I_0}{T_0 l_g k_s \sigma_g \sigma_s} \left[\frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} - \frac{3R_c^4 \alpha_T T_0}{2R_c'^2 l_s^2} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_g}} \left(\frac{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s) - \cosh(l_s \sigma_s) - 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right) \right], \quad (2.87)$$

em que o termo β' representa o coeficiente de absorção superficial (para um sólido opaco, $\beta' \approx 1$) e $\chi = \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau}$.

Por fim, as consequências da utilização de detectores capacitivos (nesse caso, o microfone de eletreto) devem ser considerados. Em circuitos do tipo RC o tempo de carga dos capacitores ($\tau = RC$) influenciam na resposta do sistema, especialmente para frequências de modulação muito baixas. No caso da OPC, a função resposta do sinal é dada pelo módulo do complexo conjugado do termo χ :

$$|\bar{\chi}| = |\chi^* \chi| = \frac{2\pi f \tau}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau)^2}}, \quad (2.88)$$

cujo comportamento é descrito na Figura 2.13.

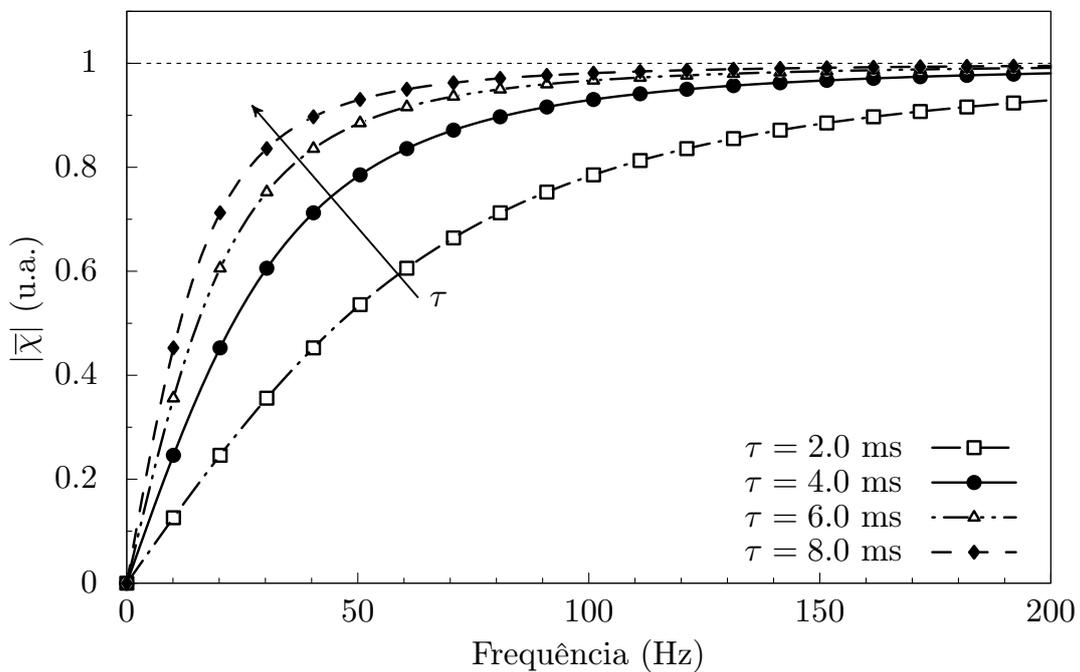


Figura 2.13: Dependência da função resposta com a frequência de modulação.

Métodos Experimentais

3.1 Amostra

3.1.1 Características gerais do grão de milho

Como descrito por Zerbetto [60], o milho, que pertence à espécie *Zea mays*, é um fruto de uma semente característico das gramíneas, sendo o grão constituído por quatro estruturas principais: endosperma, gérmen, pericarpo e ponta, como mostra a Figura 3.1. Na parte central do grão temos duas estruturas principais, o endosperma e gérmen, ambas envoltas por uma casca protetora, o pericarpo. Na extremidade inferior encontra-se a ponta, conhecida por pedúnculo, que prende o fruto à semente.

O endosperma representa em média 83 % do peso seco do grão, sendo constituído basicamente por amido (88 %) e proteínas (8 %). O amido se encontra na forma de grânulos, que são envoltos por proteínas. A forma com que o amido e a proteína se distribuem pelo endosperma determinam o tipo de endosperma, que pode ser classificado como farináceo ou vítreo.

O gérmen constitui cerca de 11 % do peso seco do grão de milho, sendo a parte do grão de maior valor nutricional. O gérmen é formado basicamente por lipídeos (óleo e vitamina E), minerais, proteínas e açúcares. Neste segmento do grão se encontram estruturas como a radícula, plúmula, escutelo, entre outros.

A ponta, ou pedúnculo, é a menor parte do grão, representando apenas 2 % do peso seco. A estrutura peduncular liga o grão de milho ao sabugo, além de controlar a

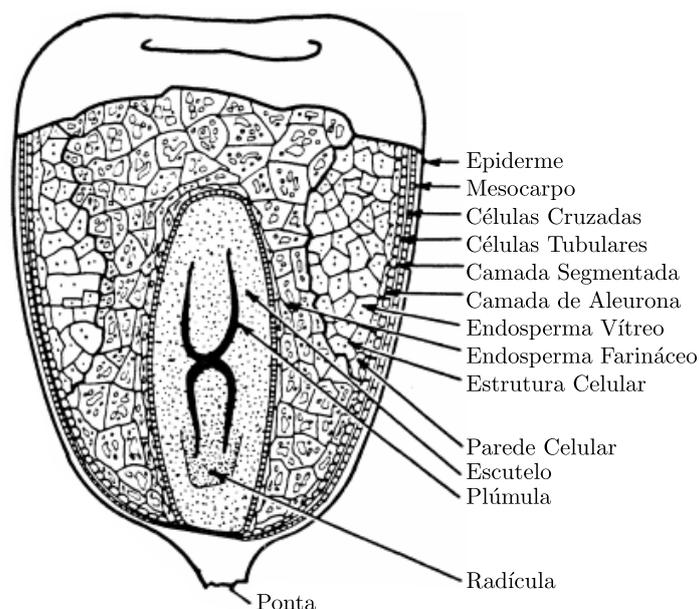


Figura 3.1: Representação do corte longitudinal do grão de milho. Figura adaptada de [61].

umidade nas demais estruturas. O pedúnculo é constituído basicamente por material lignocelulósico.

O pericarpo, que representa aproximadamente 5 % do peso seco, é responsável por proteger os outros constituintes do grão de milho de fatores como a umidade elevada. Sua estrutura é composta de quatro partes: epiderme, mesocarpo, células cruzadas e células tubulares (Figura 3.2). Segundo Watson [62], o pericarpo é constituído por uma mistura de polissacarídeos do tipo hemicelulose (67 %) e celulose (23 %), além de componentes secundários como o amido (7 %), açúcares (0,5 %) e lignina (0,1 %). Seu tamanho e espessura variam de acordo com o tipo de milho, como demonstrado no trabalho de Vázquez-Carrillo e colaboradores (Figura 3.3), podendo ser encontrado nas seguintes colorações: incolor, vermelho, marrom e laranja. No milho de pipoca, além de proteger, o pericarpo também é responsável por manter uma condição ideal de temperatura e pressão no interior do grão, como descreve o modelo de vaso de pressão [63], permitindo que o milho de pipoca estoure quando aquecido. A capacidade de estourar durante o cozimento é uma característica única do milho pipoca, e ocorre graças à combinação de estruturas como o pericarpo, normalmente mais espesso e expansível do que o pericarpo dos demais tipos de milho, e o endosperma vítreo, encontrado em grandes concentrações no milho pipoca.

De modo geral, o milho pode ser dividido em cinco tipos: o milho dentado, duro, farináceo, pipoca e doce. A diferença entre os tipos advém da estrutura característica de cada cultivar, como o tamanho e o formato do grão. Essas características são determinadas de acordo com a estrutura do endosperma e do tamanho do germen (Figura 3.4).

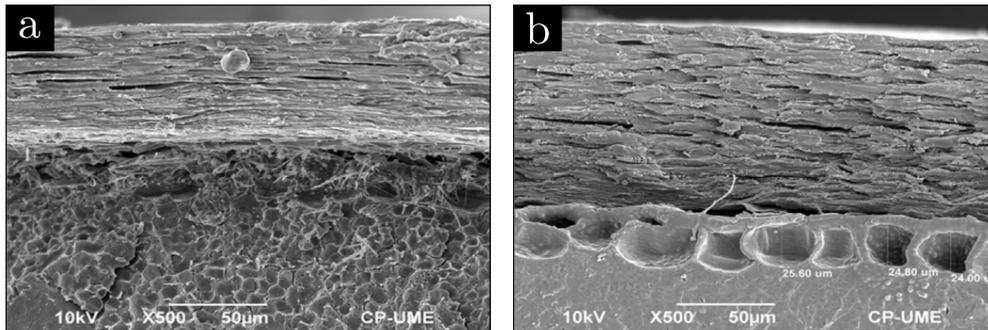


Figura 3.2: Microscopia eletrônica de varredura do pericarpo de milho pipoca Chapalote, espécie nativa do México. As duas figuras representam as variações do milho pipoca Chapalote 608 (a), e 612 (b). Figura retirada de [64].



Figura 3.3: Fotografia de alguns pericarpos estudados neste trabalho. As variedades presentes nesta fotografia são, da esquerda para a direita: D46, C44, J48, P17 e P29, de acordo com a classificação apresentada na tabela A.1 do apêndice A.

O milho duro, também conhecido por *flint*, possui uma pequena camada de endosperma farináceo ao redor do gérmen, além de possuir um formato mais arredondado. Por outro lado, o milho de pipoca possui um formato mais achatado e seu pericarpo é mais grosso do que os demais tipos de milho, além de quase não possuir endosperma farináceo. O milho doce, como sugere o nome, possui uma reserva significativamente maior de açúcar do que os demais tipos de milho. Isto pois a conversão de açúcar em amido é consideravelmente mais baixa neste cultivar.

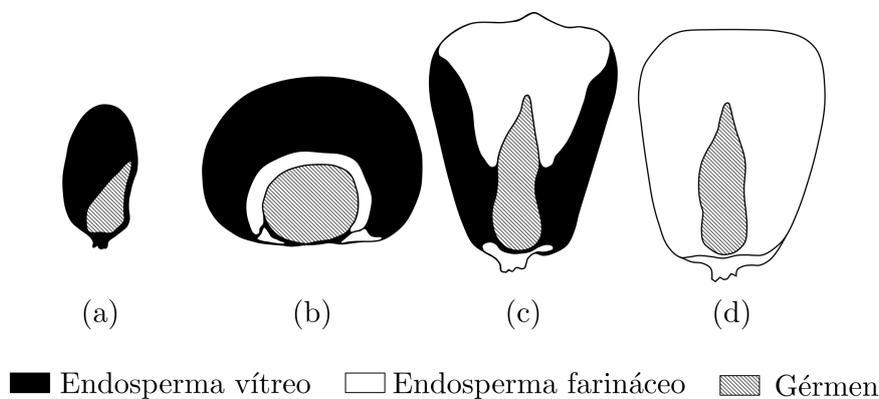


Figura 3.4: Representação dos cinco tipos de milho: (a) Pipoca, (b) Duro, (c) Dentado e (d) Farináceo. Figura adaptada de [65].

3.1.2 Linhagens de milho utilizadas

Para as medidas de difusividade térmica foram utilizados quatro tipos de milho, classificados como milho doce (D), comum (C), canjica (J) e pipoca (P), totalizando quarenta e nove genótipos: quarenta e três variedades distintas de pipoca, duas de milho doce, duas de milho comum e duas de milho canjica. Os dados referentes ao genótipo, tipo, caracterização genética e a procedência dos milhos são apresentados no apêndice A deste trabalho.

3.2 Metodologia

3.2.1 Plantio das amostras de milho

As amostras de milho utilizadas neste trabalho foram cultivadas no distrito de Iguatemi-PR, na Fazenda Experimental de Iguatemi (FEI) da Universidade Estadual de Maringá, durante a safra de 2017/2018.

O método adotado para o cultivo das 49 variedades de milho contou com um modelo de três repetições composto por blocos, com cada bloco contendo um exemplar de cada variedade. Os blocos foram divididos em duas fileiras de 5 m, com espaçamento de 90 cm. As sementes foram distribuídas nas fileiras aos pares (duas sementes para cada cova), em intervalos de 20 cm de comprimento. Este modelo foi adotado pois possibilita a redução de erros que possam estar associados a variáveis como o tempo de exposição à luz, quantidade de chuva absorvida durante o desenvolvimento da planta, distribuição irregular de nutrientes no solo, contaminações diversas, entre outros.

3.2.2 Remoção e preparo do pericarpo

A fim de facilitar a remoção dos pericarpos, os grãos de milho foram previamente imersos em água por um período de aproximadamente 8 horas. Uma vez extraído, todo e qualquer resquício de água em excesso foi removido das amostras com o auxílio de lenços de papel. Quando retirado do grão de milho, o pericarpo mantém o formato curvo característico do grão, o que acaba por dificultar as medidas de difusividade térmica por meio da OPC, uma vez que nesta técnica é a própria amostra que realiza a vedação da câmara fotoacústica. Assim sendo, após serem removidos, os pericarpos foram comprimidos en-

tre duas placas de vidro sob um massa de aproximadamente 1,2 kg, por um período de no mínimo 12 horas.

Mesmo se tratando de uma estrutura com baixa absorção de água [66, 67], quando exposto por um longo período a um ambiente com umidade elevada, o pericarpo acaba absorvendo alguma concentração de água em sua estrutura. Dito isso, a umidade relativa do ar se torna um fator de extrema relevância nas medidas de difusividade térmica, fato observado durante a fase preliminar deste trabalho. Por este motivo, optou-se por realizar o processo de alisamento das amostras com as placas de vidro armazenadas em um dessecador preenchido com sílica azul. Este recipiente, normalmente construído em vidro e hermeticamente fechado, reduz a umidade relativa do ar graças ao seu agente desseccante, neste caso a sílica, possibilitando o armazenamento de amostras em um ambiente de baixa umidade. Ao término do processo de secagem, os valores referentes a umidade no dessecador foram registrados por um termo-higrômetro ICEL, modelo HT208. Os valores registrados oscilaram entre 22 e 28 %, variando de acordo com o número de amostras presentes nas placas de vidro e a umidade relativa do ar no dia em que as medidas foram realizadas. Vale ressaltar que as amostras eram retiradas do dessecador momentos antes da medida de difusividade térmica, minimizando assim o tempo de exposição do pericarpo a variáveis como a temperatura e umidade do ambiente.

Em medidas com técnicas fotoacústicas, a transparência do material estudado pode se tornar um incômodo para as análises de propriedades térmicas e absorptivas. Para contornar este problema, é de praxe anexar à amostra um material que seja altamente absorvedor e que ao mesmo tempo não interfira nas propriedades térmicas do material estudado [54, 68, 69]. Por ser um polímero de baixa absorção superficial, anexou-se ao pericarpo uma folha de alumínio para servir de meio absorvedor. Para isso, foram utilizadas folhas de Al comercial com 7 μm de espessura, cortadas em formato de disco com o auxílio de uma ferramenta de punção. Para fixar os discos de Al e manter um contato térmico constante com o pericarpo foi empregada uma camada muito fina de óleo entre os dois materiais. Em razão das propriedades térmicas do alumínio e do óleo, o sinal fotoacústico não apresenta contribuição desses materiais, que para frequências da ordem de até 1 kHz, estão no regime termicamente fino¹.

A maneira com que a folha de alumínio foi fixada ao pericarpo é retratada na Figura 3.5. Nesse processo foram utilizadas folhas de alumínio de 4 mm de diâmetro e uma pequena gota de óleo de imersão para microscopia. Nenhuma dosagem relativa à quantidade de óleo depositada no pericarpo foi realizada, e nem poderia, uma vez que a

¹A frequência de corte para uma folha de alumínio com 7 μm de espessura é de aproximadamente 630 kHz, enquanto que para uma camada de 3 μm de óleo, a frequência de corte será superior a 2 kHz (os valores de referência para a difusividade foram retirados de [46])

quantidade necessária para manter o contato térmico entre as partes muda de acordo com o tamanho e formato do pericarpo. Deste modo, a quantidade de óleo depositada entre as partes ficou sujeita a percepção do próprio experimentador. Para a remoção do excesso de óleo foram utilizadas folhas de papel sulfite, que eram colocadas sobre as superfícies da amostra, formando um “sanduíche” de papel, alumínio e pericarpo. Ao pressionar o conjunto, o óleo em excesso era transferido da amostra para o papel sulfite, evitando o acúmulo indesejado de óleo na superfície externa do alumínio e da parte exposta do pericarpo. Para aumentar a absorção da luz e intensificar o sinal fotoacústico, pequenos círculos foram desenhados na superfície opaca do alumínio. Estes desenhos foram feitos com um marcador de retroprojeter de tinta permanente da cor preta. A vedação da célula e a fixação da amostra foram realizadas com uma fina camada de graxa de silicone para alto vácuo, cuidadosamente espalhada pela face da célula fotoacústica em movimentos de pinça a fim de evitar a formação de bolhas de ar entre a amostra e a célula.

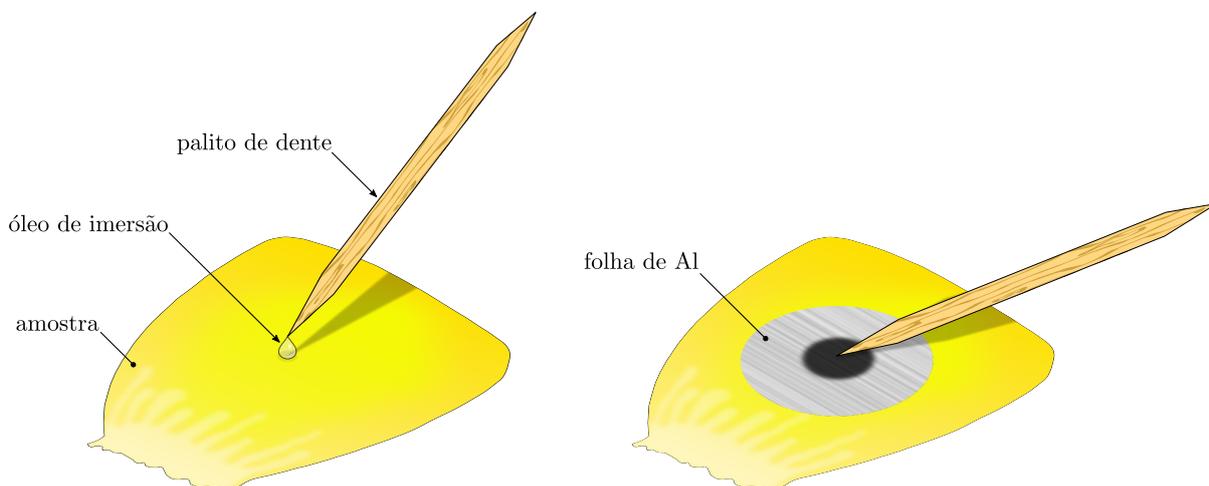


Figura 3.5: Processo de fixação da folha de alumínio ao pericarpo.

3.3 Montagem Experimental

3.3.1 Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

O arranjo experimental utilizado para as medidas da difusividade térmica do pericarpo pode ser observado na Figura 3.6. Como fonte de excitação utilizamos um laser de HeCd (Kimmon, modelo IK5651R-G), com emissão no UV-VIS (325 nm e 442 nm), alimentado por uma fonte (Kimmon, KR1801C).

Para a modulação do feixe de luz, utilizamos um modulador eletromecânico (Stanford Research Systems, SR540). O *chopper* em questão possui um conjunto de pás, cada

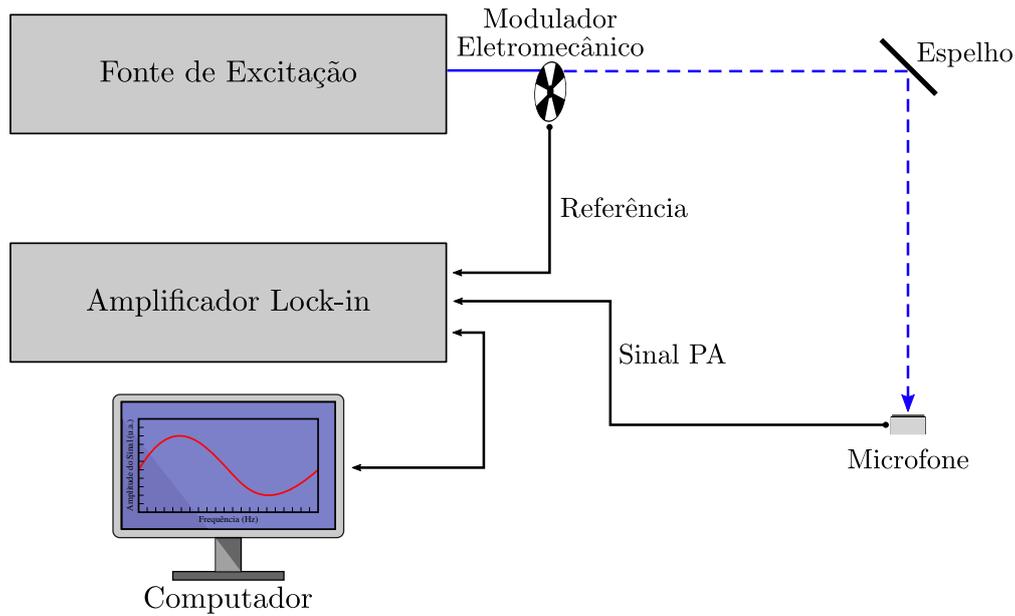


Figura 3.6: Ilustração da montagem experimental utilizada na OPC.

uma volta para um *range* de frequência específico. Para este experimento utilizamos a pá de 6/5 furos, que corresponde a uma frequência de modulação entre 4 Hz e 400 Hz no diâmetro externo.

O amplificador de sinal utilizado foi o SR830 DSP Lock-In Amplifier, também produzido pela Stanford Research Systems. Em técnicas como a espectroscopia fotoacústica, sistemas como o amplificador lock-in são ferramentas extremamente valiosas, pois são capazes de detectar sinais AC da ordem de alguns poucos nanovolt, mesmo que estes sinais estejam sobrepostos por ruídos de fundo (*back ground noise*). Seu funcionamento baseia-se na técnica de detecção sensível a fase, que usa detectores do tipo PSD (*Phase Sensitive Detector*) para separar o sinal desejado do ruído de acordo com a frequência de referência (seja ela externa ou interna) e a fase (Figura 3.7). O lock-in utilizado neste experimento é capaz de detectar sinais entre 2 nV até 1 V, em uma faixa de frequência entre 1 mHz e 102 kHz.

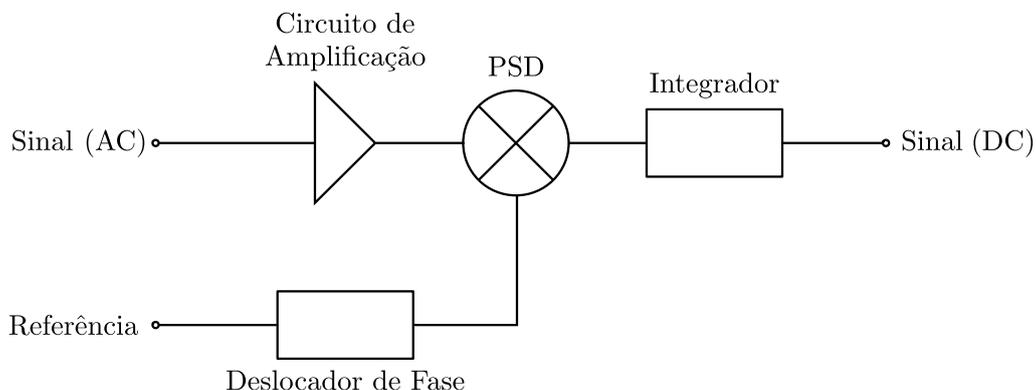


Figura 3.7: Diagrama simplificado de um amplificador lock-in. Figura adaptada de [70].

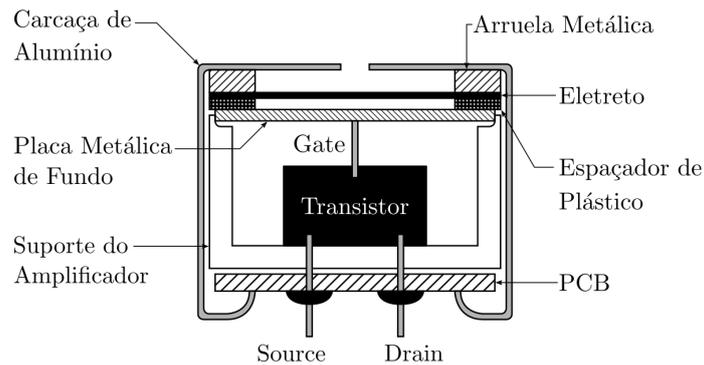


Figura 3.8: Diagrama de um microfone de eletreto. Figura adaptada de [71].

O detector utilizado foi um microfone de eletreto comercial, com 9 mm de diâmetro, 6 mm de altura e abertura de 1,5 mm, alimentado por uma fonte DC de 6 V construída especialmente para este experimento (a fonte em questão utiliza um circuito denominado por ponte retificadora, que transforma uma corrente alternada, neste caso a da rede elétrica, em corrente contínua). O diagrama do microfone de eletreto pode ser visto na Figura 3.8. Sua construção consiste em um disco feito de um material dielétrico, como o poliéster, coberto por uma fina camada metálica. Este dielétrico passa por um processo de polarização permanente que o deixa com um número fixo de cargas elétricas.^{2,3} O disco de eletreto é fixado próximo à uma placa metálica, formando um capacitor de placas paralelas, como mostra o diagrama acima. Os dois discos são separados por um espaçador anelar feito de um material não-condutivo. A espessura deste espaçador determina a capacitância do microfone, o que, por sua vez, influencia na sensibilidade do detector. Conforme as ondas sonoras interagem com o microfone, o eletreto passa a atuar como um diafragma, movendo-se no sentido perpendicular à placa metálica de fundo. Este movimento altera a capacitância do microfone, criando assim um sinal elétrico condizente com a onda sonora captada. Neste tipo de dispositivo, o sinal elétrico produzido é muito pequeno, precisando ser previamente amplificado. Para este fim, se utilizam transistores do tipo JFet⁴, que captam o sinal elétrico por meio de seu terminal receptor, neste caso um *Gate* de canal N, amplificando-o em um segundo terminal (*Drain*) [74]. Estes microfones servem uma grande gama de finalidades, uma delas, é a captação de sinais acústicos de baixa amplitude, como ocorre nas técnicas fotoacústica. O principal atrativo deste tipo de microfone é seu preço baixo, tornando-o ideal para experimentos que necessitem de

²O processo de polarização consiste em aquecer o dielétrico até uma determinada temperatura T (no caso do poliéster, $T = 230^{\circ}\text{C}$) enquanto o material é exposto a um campo elétrico homogêneo de alta intensidade. Quando polarizado, o dielétrico passa a ser um material capaz de gerar um campo elétrico permanente, conferindo-o a alcunha de eletreto, que seria o análogo da eletrostática a palavra magneto [72, 73].

³Apesar de o eletreto perder cargas elétricas com o decorrer do tempo, a razão de decaimento de suas cargas é desprezível, de modo que o efeito de polarização se mantém praticamente inalterado durante o tempo de vida útil de um dispositivo como o descrito neste parágrafo. Portanto, o termo permanente pode ser utilizado sem grandes problemas.

⁴*Junction Field Effect Transistor*, ou, em tradução livre, transistor de junção por efeito de campo.

detectores descartáveis [56, 75, 76]

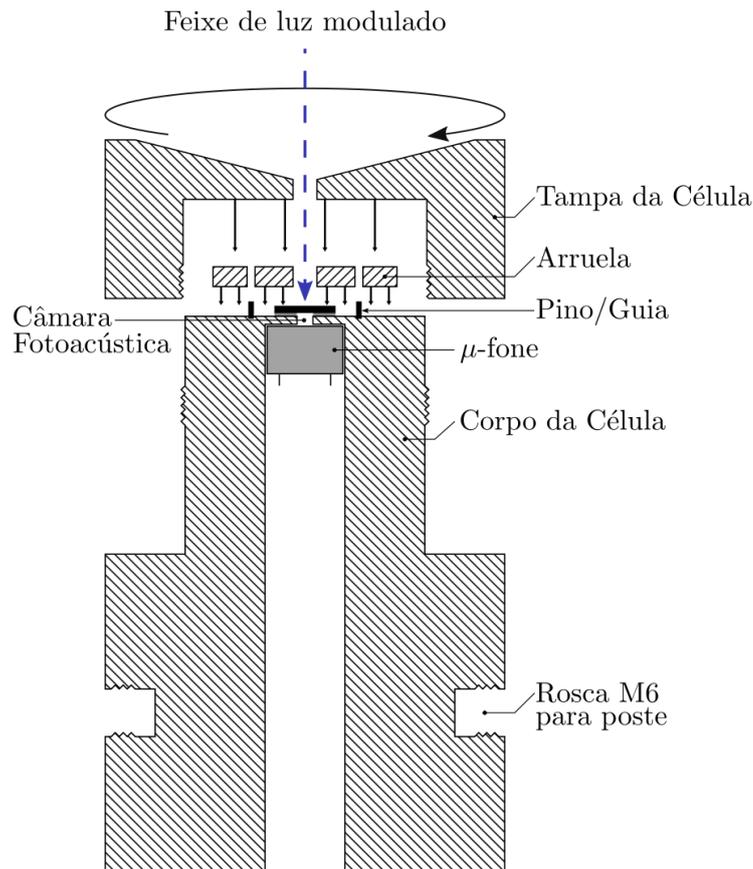


Figura 3.9: Diagrama da célula de acrílico desenvolvida para as medidas de difusividade térmica do pericarpo.

Durante os testes preliminares percebeu-se que algumas amostras de pericarpo, mesmo quando comprimidas, não eram capazes de manter o formato plano necessário para OPC. Em consequência disto, estas amostras se descolavam do microfone de eletreto. Para contornar este problema foi usinado uma peça em acrílico (Figura 3.9 e 3.10) para fixar o pericarpo sobre o microfone de eletreto. Esta peça possui uma anilha de acrílico que prende a amostra diretamente sobre o microfone, impedindo que o pericarpo se descole da célula durante o experimento. A pressão sobre a amostra é ajustada com uma tampa, também de acrílico, que se prende ao corpo da peça por meio de roscas laterais. Os pinos/guias metálicos mantêm a anilha fixa, impedindo que a amostra rotacione conforme a tampa é comprimida contra o corpo da célula. Como o sinal fotoacústico é inversamente proporcional ao volume da câmara fotoacústica ($S_F \propto V^{-1}$), usinou-se a peça de acrílico de modo que o volume total da câmara fotoacústica (volume interno do microfone mais o volume da câmara PA da célula de acrílico) fosse o menor possível. O volume final obtido foi de aproximadamente 98 mm^3 , sendo 78 mm^3 do microfone e 20 mm^3 da célula de acrílico.

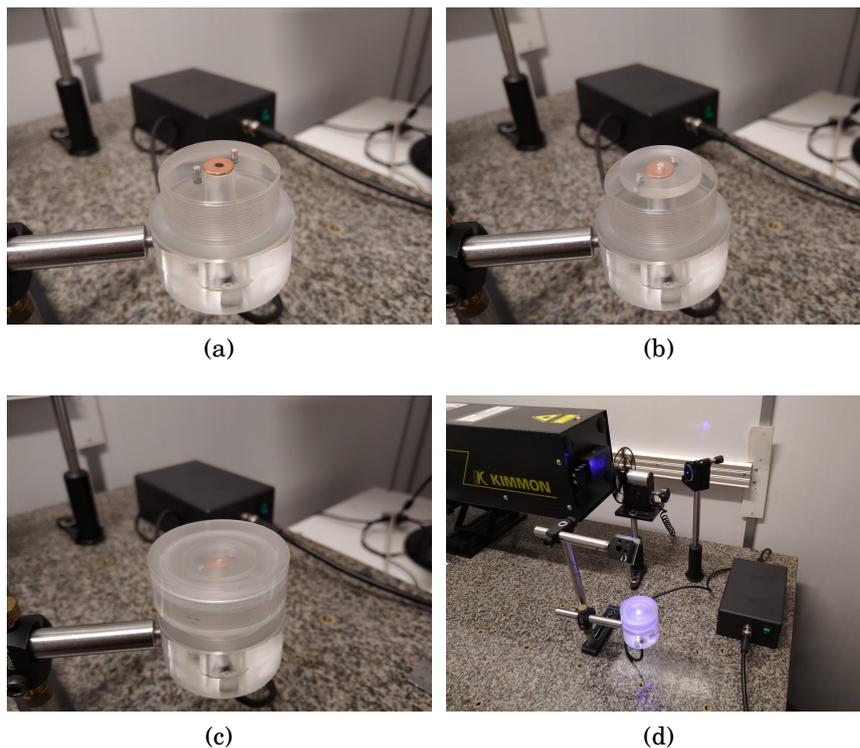


Figura 3.10: Fotos do aparato experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica. Os itens presentes nesta figura são: (a) disco de cobre preso ao corpo da célula de acrílico; (b) célula de acrílico com a arruela de pressão sobre o disco de Cu; (c) conjunto da célula de acrílico completo (amostra, corpo, arruela e tampa); (d) foto da montagem experimental em funcionamento.

A aquisição dos dados foi feita por meio de um computador ligado ao lock-in. O programa de aquisição, desenvolvido em laboratório, coleta os dados referentes à medida, como a fase do sinal fotoacústico, amplitude do sinal e frequência, além de alterar a frequência de modulação do *chopper*, mudando a tensão na porta de saída de acordo com o passo desejado. Os resultados obtidos foram analisados por meio de rotinas criadas em um *software* de licença aberta (Gnuplot).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais dos pericarpos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (FEI, Quanta 250), disponibilizado pelo Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). As amostras foram preparadas de maneira idêntica ao método utilizado nas medidas de difusividade térmica, com as análises de perfil sendo obtidas por meio de pericarpos fraturados nas regiões próximas ao centro de massa da amostra, com o plano de fratura orientado perpendicularmente à base formada pelo pedúnculo, e normal à superfície da amostra. Os pericarpos

foram presos aos suportes metálicos (*stubs*) com fita condutora de carbono. Em seguida, foram realizados os procedimentos de metalização das amostras (*Sputtering*) com nanopartículas de ouro, de acordo com o procedimento padrão vigente (Ago/2019) adotado pelo CMI-COMCAP-UEM. Todas as medidas foram realizadas na configuração de alto-vácuo, com 10 kV de tensão no filamento e *spot* em 3.0.

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro (Shimadzu, XRD-700), equipado com um detector PSD linear. A radiação utilizada foi emitida por um tubo de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. As varreduras de 2θ ⁵ foram realizadas entre 10° e 40° , com velocidade de 5° por minuto.

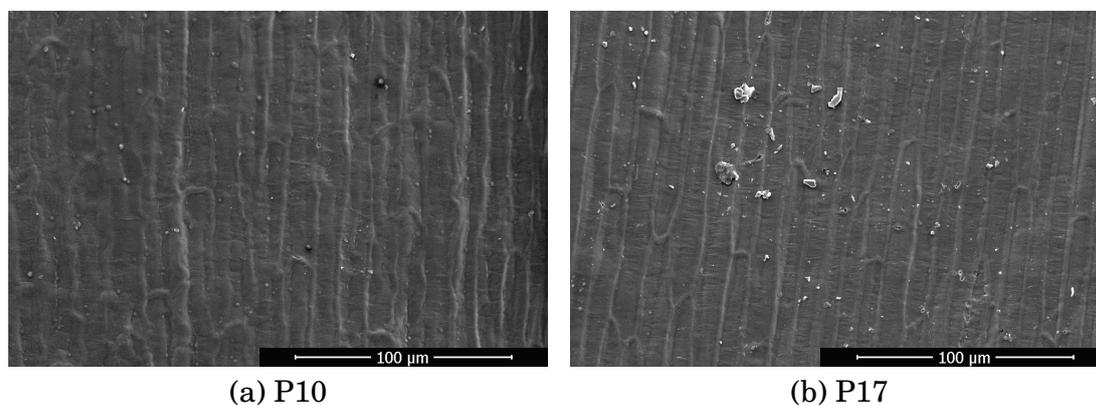


Figura 3.11: Face externa (epiderme) dos exemplares P10 (a) e P17 (b) obtidos via microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram realizadas com ampliação de 1000 vezes. Durante o processo de metalização das amostras, algumas partículas de sílica (Si) azul acabaram por contaminar a amostra, formando pequenos pontos brancos nas imagens de MEV.

Por motivos diversos, optou-se por realizar as medidas de DRX em um número reduzido de amostras, usando a difusividade térmica do pericarpo como critério na escolha dos genótipos. As amostras escolhidas foram: C44, D45, J48, P02, P03, P04, P06, P10, P17, P29 e P43. Durante os testes preliminares, constatou-se que a contagem registrada no difratograma é maior quando o eixo central da amostra, formado por uma linha imaginária que vai do pedúnculo ao topo do pericarpo, é perpendicular ao feixe incidente, indicando uma direção preferencial da amostra. Como mostram as Figuras 3.11 (a) e (b), a topografia da epiderme é formada por um entrelaçado de fibras com direção preferencial. Portanto, este ganho em contagem pode estar relacionado a orientação das cadeias biopoliméricas encontradas na superfície do pericarpo.

⁵Este modo de varredura considera tanto o ângulo de varredura da fonte, como o do detector.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional (FTIR-ATR)

As medidas de FTIR-ATR foram realizadas em um espectrômetro (BRUKER, VERTEX 70v) com modulo ATR acoplado. Ao todo foram analisadas dez amostras de pericarpos (C44, P03, D46, J48, P01, P02, P04, P06, P10 e P43), medidas em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Os dados obtidos foram tratados com o *software* OPUS 6.5, que ficou encarregado de retirar as linhas de base de todas as medidas. Por fim, cada espectros de absorção foi normalizado em relação ao pico localizado em 1029 cm^{-1} .

Resultados e Discussões

4.1 Resultados

Para cada genótipo de milho foram coletados quinze pericarpos (cinco pericarpos por repetição), que foram medidos uma única vez em um intervalo de modulação fixo, de 4 a 400 Hz, com passo de 4 Hz. O comprimento de onda escolhido para irradiar as amostras foi de 442 nm, com potência nominal de 80 mW.

Os resultados das medidas de OPC podem ser observados na Figura 4.1, em que a amplitude do sinal fotoacústico das amostras P37, C44, D46 e J48 é apresentada em escala logarítmica. Nesta escala, fica clara a existência de ao menos dois mecanismos de geração de sinal fotoacústico, assim como as regiões de predominância de cada mecanismo. Para frequências abaixo dos 25 Hz, o sinal fotoacústico decai exponencialmente, indicando a predominância do mecanismo de difusão. Para frequências acima dos 100 Hz, a dependência de S_f com a frequência se aproxima de f^{-1} , o que evidencia a predominância do fenômeno termoelástico. De modo geral, o comportamento apresentado na Figura 4.1 foi observado em todas as medidas, independentemente do tipo de milho.

Inicialmente, a difusividade térmica do pericarpo foi obtida por meio do logaritmo natural do sinal fotoacústico normalizado pela função resposta do microfone (χ), como mostra a Figura 4.2. Neste caso, α_s pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta, como na seguinte equação:

$$\ln[Sf] = -b\sqrt{f} + C, \quad (4.1)$$

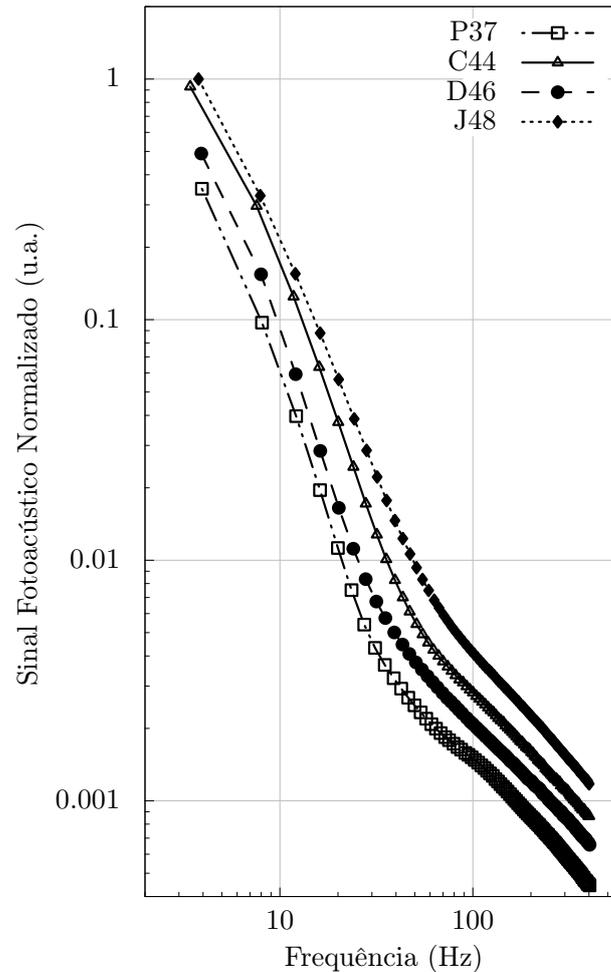


Figura 4.1: Sinal fotoacústico típico de cada um dos tipos de milho. Com exceção da amostra J48, os dados referentes ao sinal fotoacústico normalizado foram deslocados a fim de facilitar a compreensão do gráfico.

em que $b = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}}$, com l_s sendo a espessura do pericarpo e C uma constante.

Os valores de l_s foram obtidos com um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-Lite), com resolução de $1 \mu\text{m}$ e precisão de $\pm 2 \mu\text{m}$. A espessura utilizada no cálculo de α_s corresponde à parte irradiada da amostra (parte central do pericarpo), com área de aproximadamente $4,0 \text{ mm}^2$. Por ser uma amostra com formato irregular e espessura não uniforme, a área de contato entre o micrômetro e o pericarpo foi reduzida a fim de aumentar a precisão nas medidas de l_s . Para este fim, foi usinado uma peça em alumínio com formato cônico para ser presa à uma das hastes do dispositivo de medida. Com esta peça, a área da região de contato foi reduzida de 30 mm^2 (diâmetro da haste) para pouco mais de 1 mm^2 . Em média, a área das amostras utilizadas variam entre 20 e 60 mm^2 , mudando de acordo com o tipo de milho.

A difusividade térmica média de cada genótipo de milho foi determinada de acordo

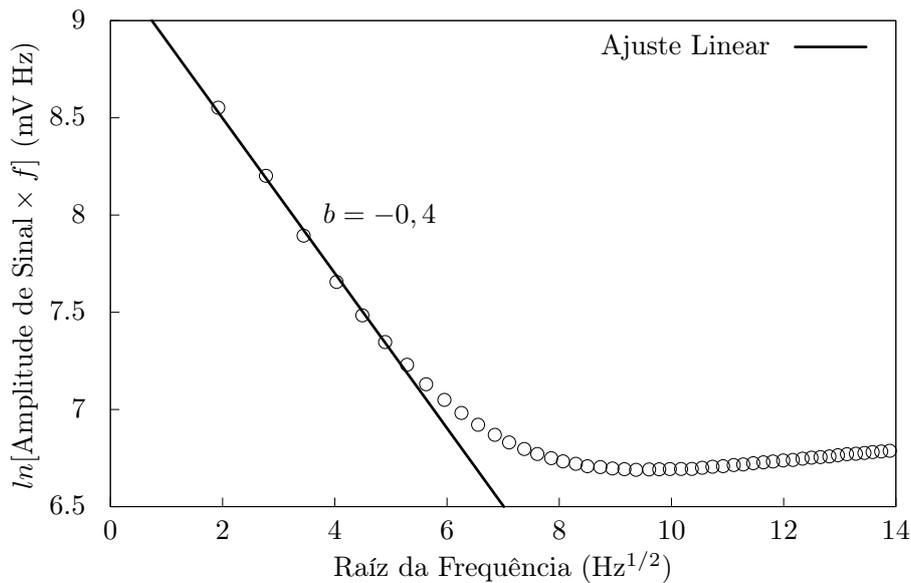


Figura 4.2: Região da varredura de frequência utilizada para o cálculo da difusividade térmica. Os resultados apresentados aqui são referentes à um exemplar da primeira repetição do milho pipoca P01.

com a seguinte equação:

$$\bar{\alpha}_s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i, \quad (4.2)$$

com N sendo o número de amostras medidas para cada genótipo. Da mesma forma foram calculadas as espessuras médias de cada genótipo. Os resultados obtidos por meio do sinal fotoacústico normalizado (S_F/χ) são apresentados na tabela 4.1

Nos casos em que o material estudado possui uma frequência de corte relativamente baixa, como o pericarpo, que possui uma frequência de corte semelhante a de um polímero¹, o sinal fotoacústico obtido em baixa frequência não corresponde ao sinal real, uma vez que, nesta faixa de frequência, a resposta do microfone de eletreto não é linear. Neste caso, o sinal fotoacústico precisa ser corrigido de acordo com o microfone utilizado. Para obter a função resposta (Eq. 2.88) foi utilizado um laser de Argônio Coherent (modelo Innova 90 Plus) com 70 mW de potência para aquecer uma amostra padrão de alumínio com 121 μm de espessura. A medida foi realizada abaixo do limite de transição entre o regime termicamente fino e termicamente grosso do alumínio (neste caso, abaixo de 2 kHz), seguindo a faixa de frequência utilizada nas medidas de difusividade térmica. O resultado obtido para a função resposta do microfone é apresentado na Figura

¹Para um polímero como o poliestireno (PS), a frequência de corte para $l_s = 100 \mu\text{m}$ será menor do que 2 Hz.

Tabela 4.1: Difusividade térmica média e espessura média dos pericarpos de milho. O erro apresentado esta relacionado ao desvio padrão associado ao valor médio de α_s e l_s encontrado para cada genótipo de milho.

Amostra	α_s ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	l_s (μm)	Amostra	α_s ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	l_s (μm)
P01	$0,16 \pm 0,09$	$35,6 \pm 5,1$	P26	$0,31 \pm 0,21$	$52,9 \pm 10,8$
P02	$0,85 \pm 0,36$	$59,6 \pm 7,8$	P27	$0,30 \pm 0,17$	$45,4 \pm 2,7$
P03	$0,61 \pm 0,30$	$57,7 \pm 20,0$	P28	$0,23 \pm 0,16$	$54,1 \pm 6,1$
P04	$0,59 \pm 0,25$	$70,7 \pm 7,7$	P29	$0,07 \pm 0,03$	$21,7 \pm 1,2$
P05	$0,57 \pm 0,32$	$61,7 \pm 10,4$	P30	$0,28 \pm 0,09$	$45,4 \pm 10,8$
P06	$0,18 \pm 0,10$	$30,0 \pm 5,4$	P31	$0,20 \pm 0,08$	$38,9 \pm 3,0$
P07	$0,40 \pm 0,30$	$49,8 \pm 10,1$	P32	$0,21 \pm 0,09$	$39,3 \pm 7,9$
P08	$0,13 \pm 0,10$	$32,2 \pm 2,4$	P33	$0,36 \pm 0,12$	$64,5 \pm 3,1$
P09	$0,39 \pm 0,25$	$47,2 \pm 17,5$	P34	$0,36 \pm 0,27$	$63,1 \pm 21,2$
P10	$0,12 \pm 0,05$	$29,7 \pm 4,5$	P35	$0,19 \pm 0,08$	$43,5 \pm 10,0$
P11	$0,33 \pm 0,27$	$47,0 \pm 4,5$	P36	$0,21 \pm 0,11$	$37,5 \pm 4,2$
P12	$0,33 \pm 0,16$	$61,3 \pm 8,9$	P37	$0,52 \pm 0,25$	$96,6 \pm 15,3$
P13	$0,15 \pm 0,05$	$30,3 \pm 4,0$	P38	$0,50 \pm 0,16$	$98,6 \pm 7,7$
P14	$0,46 \pm 0,19$	$72,7 \pm 9,3$	P39	$0,38 \pm 0,24$	$65,7 \pm 7,5$
P15	$0,26 \pm 0,14$	$46,3 \pm 9,4$	P40	$0,35 \pm 0,20$	$65,3 \pm 25,1$
P16	$0,33 \pm 0,15$	$65,6 \pm 15,5$	P41	$0,14 \pm 0,06$	$26,5 \pm 2,7$
P17	$0,60 \pm 0,33$	$57,5 \pm 2,1$	P42	$0,30 \pm 0,19$	$55,9 \pm 5,9$
P18	$0,30 \pm 0,22$	$55,2 \pm 19,3$	P43	$0,18 \pm 0,10$	$39,7 \pm 6,3$
P19	$0,19 \pm 0,08$	$44,5 \pm 22,5$	C44	$0,21 \pm 0,11$	$46,5 \pm 11,2$
P20	$0,24 \pm 0,11$	$41,1 \pm 4,7$	C45	$0,22 \pm 0,04$	$37,9 \pm 3,2$
P21	$0,18 \pm 0,07$	$28,7 \pm 3,7$	D46	$0,24 \pm 0,16$	$44,1 \pm 5,0$
P22	$0,18 \pm 0,11$	$35,3 \pm 4,7$	D47	$0,21 \pm 0,13$	$39,0 \pm 8,7$
P23	$0,46 \pm 0,35$	$57,7 \pm 22,7$	J48	$0,15 \pm 0,06$	$29,3 \pm 6,2$
P24	$0,20 \pm 0,09$	$37,5 \pm 3,6$	J49	$0,27 \pm 0,14$	$46,3 \pm 9,1$
P25	$0,18 \pm 0,11$	$46,3 \pm 7,2$			

4.3. Neste gráfico observa-se que o sinal fotoacústico é linear a partir dos 250 Hz, com $\tau = 4,13$ ms. Este resultado é compatível com o esperado para microfones de baixo custo e de construção simples como o microfone de eletreto [77].

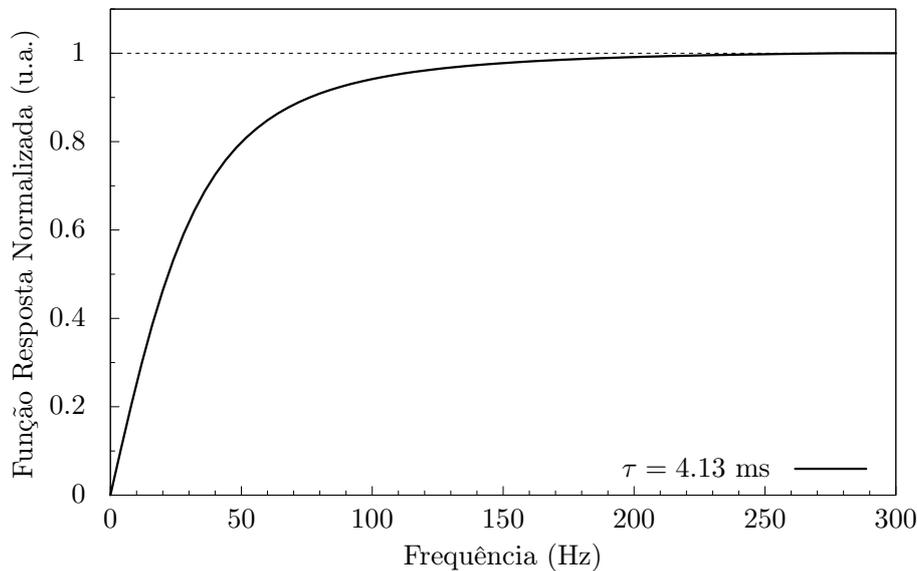


Figura 4.3: Medida experimental do comportamento da função resposta com a frequência do microfone de eletreto.

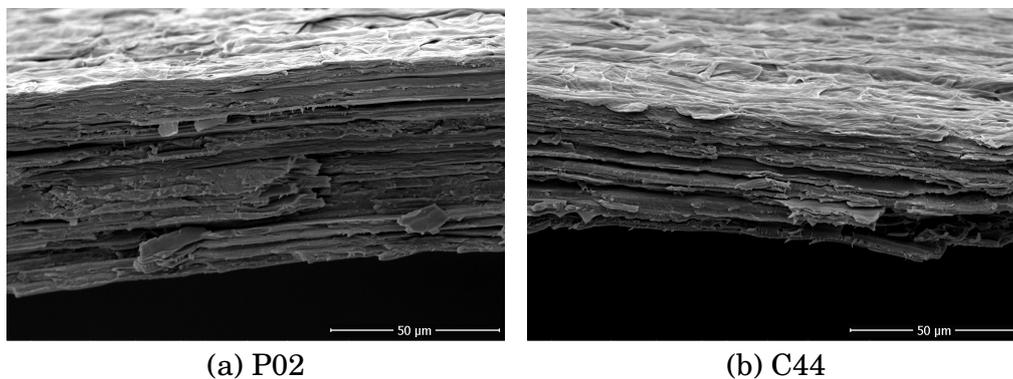


Figura 4.4: Perfil dos exemplares P02 (a) e C44 (b) obtidos via microscopia eletrônica de varredura. As partes superiores das micrografias (área mais clara) correspondem a região de contato entre o mesocarpo e as células cruzadas. As imagens foram realizadas com ampliação de 2000 vezes.

Em decorrência do processo adotado para a extração do pericarpo, descrito na seção 3.2.2, as estruturas extraídas para as medidas de difusividade térmica não possuem as camadas celulares (células tubulares e cruzadas) presentes no pericarpo, como demonstra a Figura 4.4, obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesta etapa, o grão de milho é imerso em água por algumas horas com o objetivo de amolecer as suas camadas externas, facilitando a separação do pericarpo. Durante este processo, as camadas mais superficiais do pericarpo, formadas pelo mesocarpo e epiderme, se separam

das camadas celulares. Portanto, quando cita-se as amostras estudadas no texto, faz-se menção à apenas duas parte do pericarpo, a epiderme e o mesocarpo.

O coeficiente de expansão térmica linear (α_T) foi obtido para um número reduzido de genótipos, escolhidas de acordo com a difusividade térmica medida durante a primeira etapa deste trabalho. Para os milhos de pipoca, foram escolhidas as amostras P02, P03, P04, P16, P17, P27, P30, P37, P01 e P29, que representam genótipos de pipoca com baixa, média e alta difusividade térmica. Para os demais tipos de milho, as amostras escolhidas foram a C44, D46 e a J48.

A Figura 4.5 mostra o melhor ajuste dos dados experimentais de uma amostra do genótipo P37 pela equação 2.87, que leva em consideração a contribuição do efeito termoelástico ao sinal fotoacústico ($S_{TD}+S_{TE}$). Os valores médios encontrados para a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica linear são apresentados na tabela 4.2.

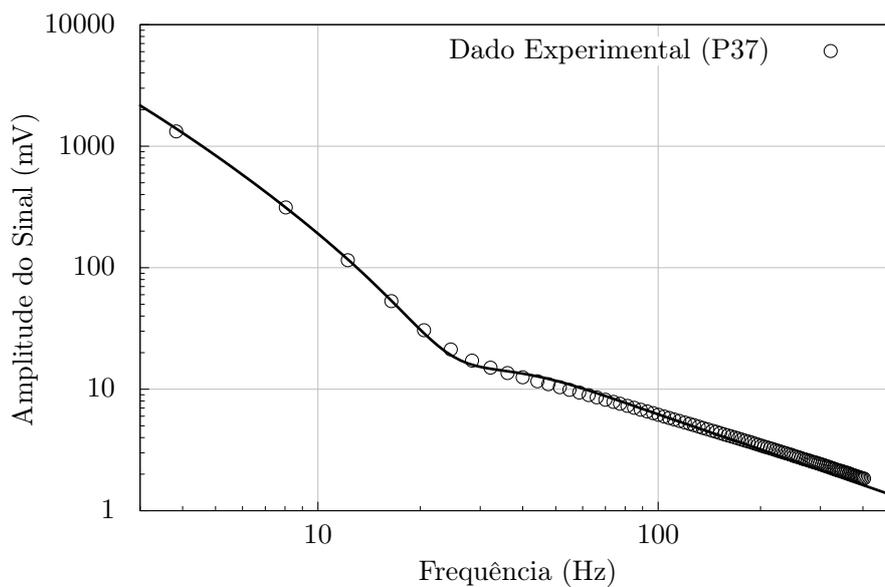


Figura 4.5: Amplitude do sinal fotoacústico medido para uma amostra do genótipo P29. A linha sólida representa o melhor ajuste para a equação 2.87.

Tabela 4.2: Difusividade térmica e coeficiente de expansão térmica linear dos pericarpos de alguns exemplares de milho pipoca, comum, doce e canjica.

Amostra	$\alpha_s (S_{TD} + S_{TE})$ ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	$\alpha_s (S_{TD})$ ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	α_T (10^{-5} K^{-1})
P02	$0,30 \pm 0,11$	$0,85 \pm 0,36$	$16,33 \pm 5,93$
P03	$0,34 \pm 0,17$	$0,61 \pm 0,30$	$13,23 \pm 4,00$
P17	$0,24 \pm 0,13$	$0,60 \pm 0,33$	$4,11 \pm 2,30$
P04	$0,29 \pm 0,12$	$0,59 \pm 0,25$	$12,65 \pm 7,24$
P37	$0,39 \pm 0,16$	$0,52 \pm 0,25$	$10,02 \pm 3,80$
P16	$0,24 \pm 0,15$	$0,33 \pm 0,15$	$4,85 \pm 2,40$
P27	$0,17 \pm 0,15$	$0,30 \pm 0,17$	$5,22 \pm 2,56$
P30	$0,15 \pm 0,08$	$0,28 \pm 0,09$	$5,96 \pm 2,46$
P01	$0,07 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,09$	$8,71 \pm 6,50$
P29	$0,03 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$	$3,26 \pm 1,87$
C44	$0,15 \pm 0,07$	$0,21 \pm 0,11$	$3,53 \pm 2,45$
D46	$0,15 \pm 0,08$	$0,24 \pm 0,16$	$4,96 \pm 2,80$
J48	$0,07 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,06$	$5,62 \pm 0,98$

4.2 Discussão

Para o modelo de difusão térmica (S_{TD}), o valor médio da difusividade térmica encontrado para o milho comum, doce e canjica foi de 0,21, 0,23 e $0,21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Para o milho de pipoca, a difusividade média encontrada foi de $0,31 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, com α_s variando entre 0,07 (P29) e $0,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (P02), o menor e o maior valor encontrado entre todos os quarenta e nove genótipos estudados. Este resultado mostra que, em média, o pericarpo do milho pipoca é 1,42 vezes mais difusivo do que o pericarpo dos demais tipos de milho, com este valor podendo chegar a quase quatro vezes quando comparado com os pericarpos mais difusivos. Resultados semelhantes já foram observados para um número menor de genótipos de milho, como demonstrado por Silva no artigo [63], em que os valores de α_s obtidos para o grupo pipoca foram em média 2,9 vezes maiores do que os valores encontrados para o milho comum.

Quanto a espessura dos pericarpos, o valor médio de l_s para o milho comum, doce e canjica foi de 42,2, 41,55 e 37,8 μm , respectivamente. Já no milho pipoca, a espessura média encontrada foi de 50,14 μm , com o maior e menor valor sendo representados pelo genótipo P37, com 97,6 μm , e pelo genótipo P29, com 21,7 μm .

De início, esperava-se poder discriminar os tipos de milho de acordo com a difusividade térmica do pericarpo. Conforme mostra a Figura 4.19 (página 71), disposta em ordem crescente em relação a difusividade térmica, os valores de α_s encontrados para os milhos comum, doce e canjica não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores encontrados para os pericarpos de milhos de pipoca de baixa e média difusividade térmica.

O gráfico 4.19 demonstra uma aparente correlação positiva entre a difusividade térmica e a espessura do pericarpo. Em termos do coeficiente de correlação de Pearson (r), a correspondência entre as duas variáveis referentes ao milho pipoca fica ainda mais evidente, como mostra a Figura 4.6. Para α_s e l_s do grupo P, o coeficiente encontrado foi de $r = 0,74$, indicando uma forte correlação positiva entre as duas variáveis (os valores de r variam entre -1 e +1, sendo ± 1 uma correlação perfeita, e $r = 0$ a inexistência de correlação). Neste gráfico, a linha tracejada representa o melhor ajuste linear entre l_s e α_s , enquanto os pontos coloridos representam a posição das amostras C (verde), D (azul) e J (vermelho) no diagrama de dispersão.

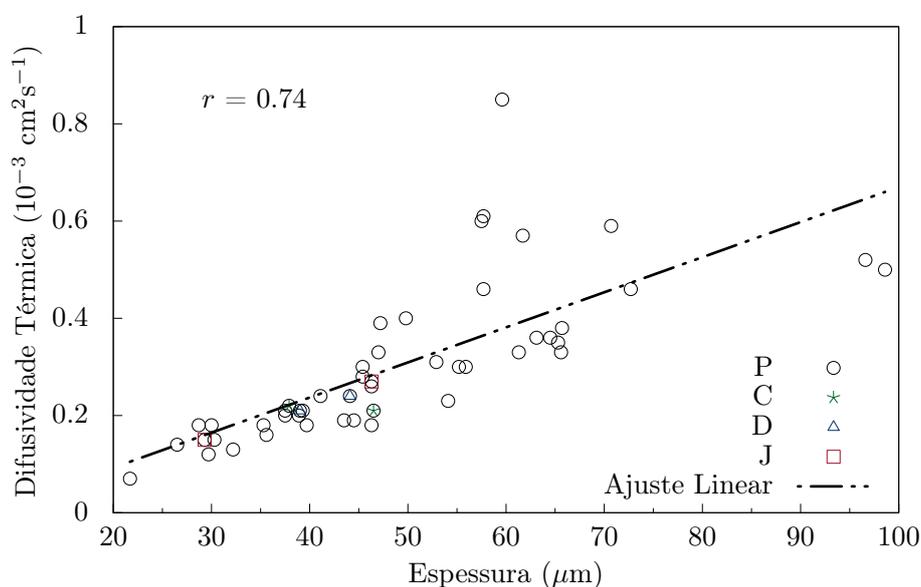


Figura 4.6: Diagrama de dispersão entre a difusividade térmica e espessura dos pericarpos de milho pipoca.

A incerteza associada às medidas de α_s e l_s do grupo P apresentaram, para um número significativo de amostras, valores bem elevados. Em relação a α_s , o desvio percentual variou entre 32,0 % (P38) e 81,8 % (P11). Para l_s , o desvio registrado ficou entre

os 3,6 % (P16) e 50,6 % (P19). Este alto nível de imprecisão pode ser atribuído a alguns erros estatísticos e sistemáticos que serão abordados em seguida.

Por definição, os erros estatísticos são provocados por variáveis que não podem ser controladas, como as características fenotípicas de uma população de milho que podem ser influenciadas por fatores ambientais (variação de temperatura, tempo de exposição à luz e umidade), variações genéticas, entre outros. Ao contrário dos trabalhos anteriores, em que a difusividade térmica de um grupo pequeno de amostras era medida por mais de uma vez, consecutivamente [60,63], resolvemos adotar um sistema de repetições com um número elevado de amostras, medindo uma única vez a difusividade térmica e a espessura de cada um dos pericarpos. Por se tratar de uma amostra biológica, a formação das camadas externas do pericarpo está sujeita a diversas influências, sejam elas externas, como dito anteriormente, ou internas (variabilidade genética entre sementes do mesmo genótipo). Portanto, é plausível que os parâmetros analisados variem amplamente dentro de um mesmo genótipo de milho, especialmente para um número elevado de amostras.

Outra possibilidade avaliada foi a influência da espessura média do pericarpo na dispersão de l_s e α_s em um mesmo genótipo. Em relação ao desvio percentual de l_s (Figura 4.7), o coeficiente de correlação encontrado ($r = 0,1$) indica uma correlação muito fraca, ou até mesmo inexistente entre as duas variáveis. Para o desvio percentual de α_s , a dispersão dos pontos no gráfico da Figura 4.8 é muito grande, com $r \approx 0$ indicando a inexistência de correlação com a espessura.

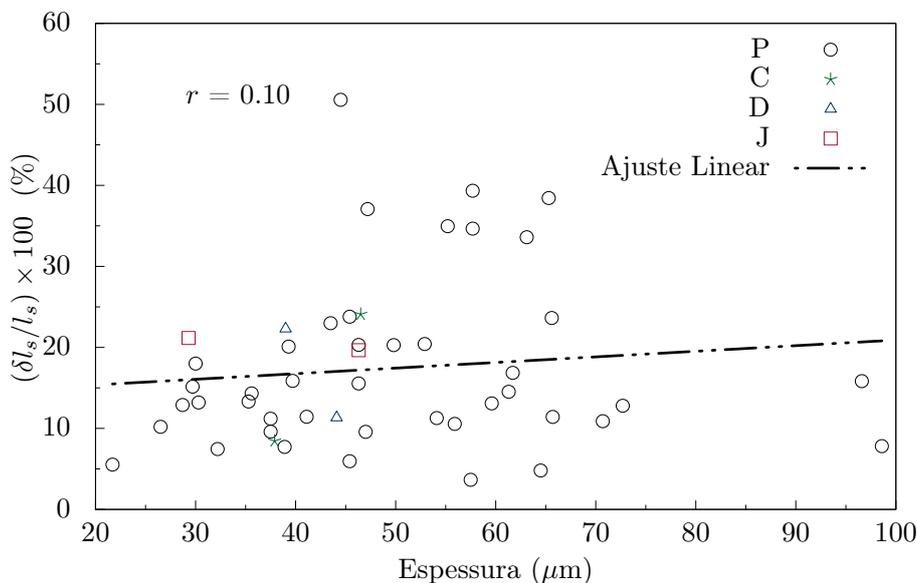


Figura 4.7: Diagrama de dispersão entre a espessura e o desvio percentual de l_s dos pericarpos pertencentes ao grupo P.

A partir destes resultados, é razoável admitir que o desvio padrão associado aos valores médios de α_s e l_s sejam consequência de uma variabilidade natural das propri-

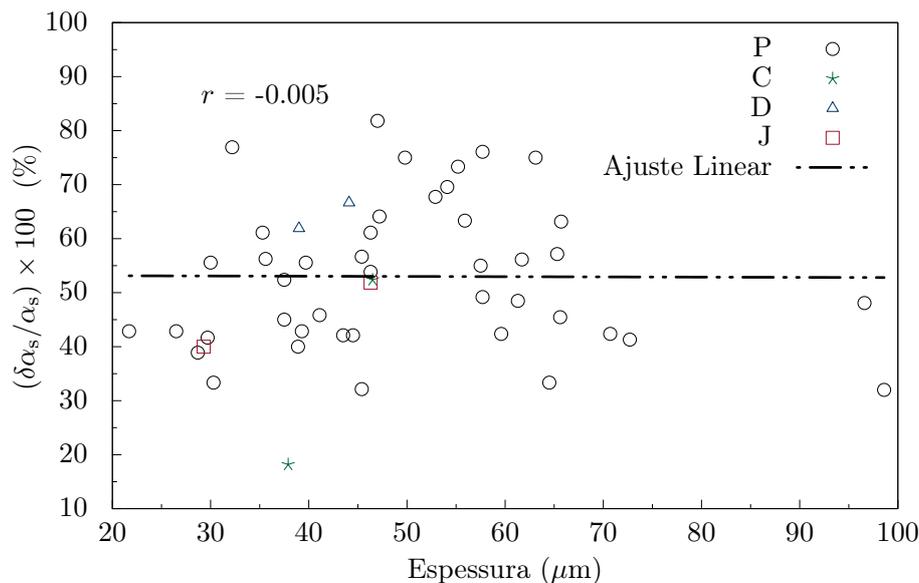


Figura 4.8: Diagrama de dispersão entre a espessura e o desvio percentual de α_s dos pericarpos pertencentes ao grupo P.

idades medidas, que pode ou não ficar mais evidente conforme o número de amostras analisadas.

Além destes fatores, por mais que se tome cuidado, as incertezas sempre carregam alguns erros sistemáticos provocados pelo experimentador. Variáveis como a quantidade de óleo depositado sobre o pericarpo ou a pressão utilizada no aperto da tampa da célula quase nunca se repetem de uma amostra para a outra, podendo assim provocar pequenas variações nos resultados finais.

4.2.1 Resultados obtidos para o modelo $S_{TD}+S_{TE}$

Os resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica linear (α_T) do pericarpo (Tabela 4.2) estão na mesma ordem de grandeza que os valores encontrados na literatura para materiais semelhantes a celulose e hemicelulose (Tabela B.1, apêndice B). No grupo P, o valor encontrado para α_T ficou entre $3,26$ e $16,33 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Para os demais tipos de milho, o coeficiente de expansão térmica medido foi de $3,53 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (C), $4,96 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (D) e $5,62 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (J).

Os valores ajustados pela equação 2.87 para α_s ($S_{TD}+S_{TE}$) apresentaram resultados próximos aos encontrados nas análises iniciais deste trabalho, especialmente para milhos do tipo C, D e J. Para o grupo P, os resultados obtidos ficaram abaixo dos valores calculados inicialmente para os pericarpos termicamente mais difusivos.

Assim como nas primeiras análises da difusividade térmica (S_{TD}), os valores de α_s obtidos pelo modelo de flexão termoelástica ($S_{TD}+S_{TE}$) apresentam uma forte correlação positiva com a espessura do pericارpo (Figura 4.9), com o $r = 0,84$.

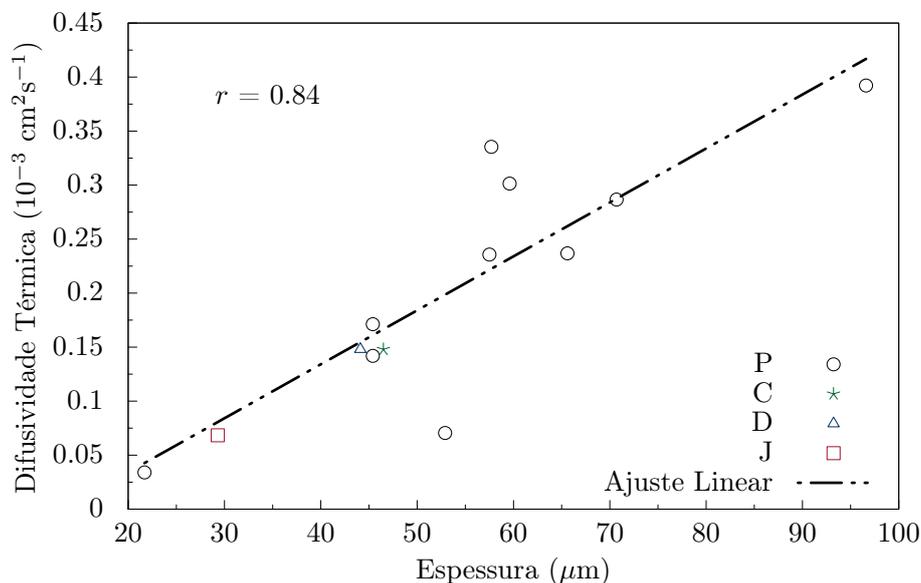


Figura 4.9: Diagrama de dispersão entre a espessura e a difusividade térmica obtida pelo modelo com flexão termoelástica para as amostras do grupo P.

De modo semelhante, α_T também mostrou acompanhar as tendências observadas para a difusividade térmica, porém, crescendo de maneira mais moderada em relação à espessura do pericارpo. A correlação observada entre l_s e α_T foi dada por $r = 0,46$ (Figura 4.10), valor muito menos expressivo do que os observados para a difusividade térmica.

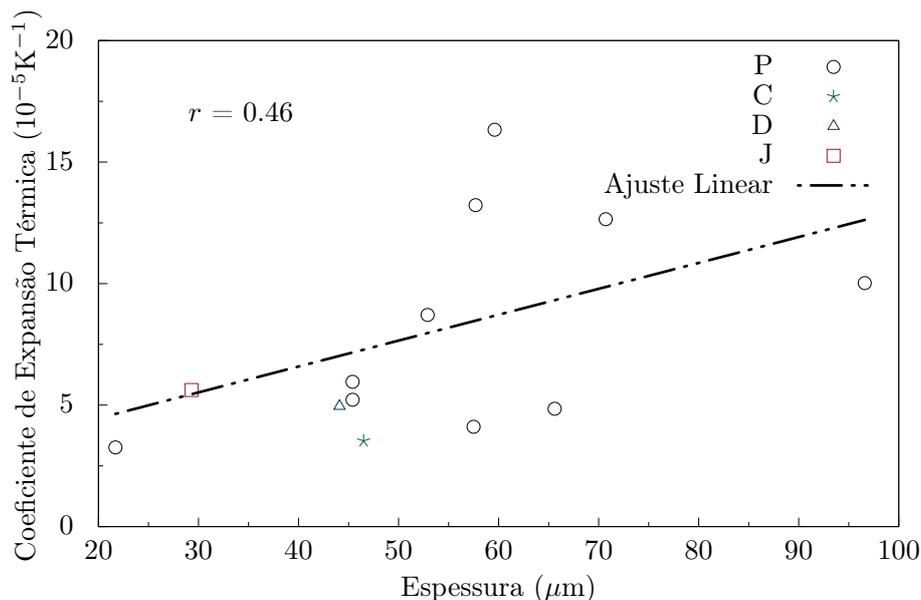


Figura 4.10: Diagrama de dispersão entre a espessura e o coeficiente de expansão térmica linear para as amostras do grupo P.

4.2.2 Quanto a difusividade térmica dos pericarpos

Em [63], é levantada a hipótese de que a difusividade térmica é mais elevada nos pericarpos de milho pipoca devido a sua organização estrutural ser menos amorfa em comparação ao pericarpo de milho comum. Para investigar esta suposição, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), e a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

A primeira técnica abordada foi a difração de raios X (DRX), possivelmente a técnica mais comum em experimentos que envolvam estado sólido. Por possuir um comprimento de onda da mesma ordem que a distância interatômica, o feixe de raios X é capaz de formar padrões de interferência a partir da interação com os átomos de um material. Segundo a lei de Bragg, se a diferença de caminho entre dois feixes incidentes em planos consecutivos for igual a um número inteiro do comprimento de onda λ , forma-se um padrão de interferência construtiva, como mostra a equação 4.3 e a Figura 4.11.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda. \quad (4.3)$$

Os padrões formados por estes picos são únicos de cada material, e revelam informações quanto a estrutura cristalina, distâncias interplanares, parâmetro de rede, entre outros [78, 79].

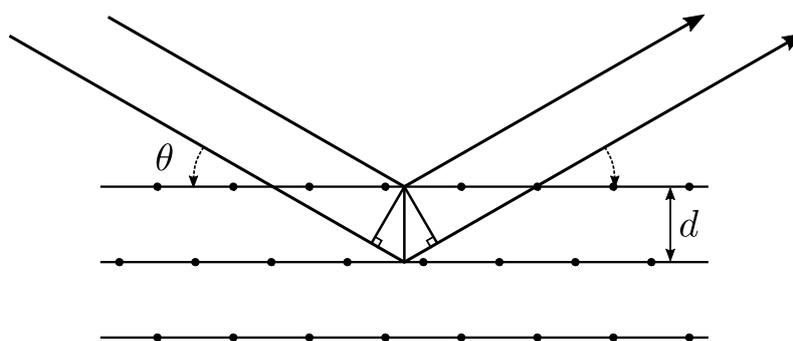


Figura 4.11: Reflexão de Bragg para dois planos vizinhos separados por uma distância d . Neste caso, a diferença de caminho é dada por $2d \sin(\theta)$. Figura adaptada de [78, 79].

A figura 4.12 mostra os padrões de difração dos raios X do pericarpo. Os resultados foram normalizados em relação ao primeiro ponto do difratograma (10°) e, em seguida, deslocados verticalmente para facilitar a visualização. O comportamento observado nesta figura mostra que, em seu estado natural, o pericarpo é uma amostra amorfa, apresentando picos pouco definidos em $16,5^\circ$, $21,5^\circ$ e $34,8^\circ$. Como citado no capítulo anterior, neste estado, o pericarpo é constituído por uma mistura de hemicelulose (67 %), fibras de

celulose (23 %), e componentes secundários que incluem o amido, açúcares, lignina, entre outros. Vale notar que, os componentes de maior presença no pericarpo, a hemicelulose e celulose, são polissacarídeos com diferentes arranjos estruturais (a hemicelulose é um heteropolissacarídeo amorfo, enquanto a celulose é um homopolissacarídeo cristalino [80]).

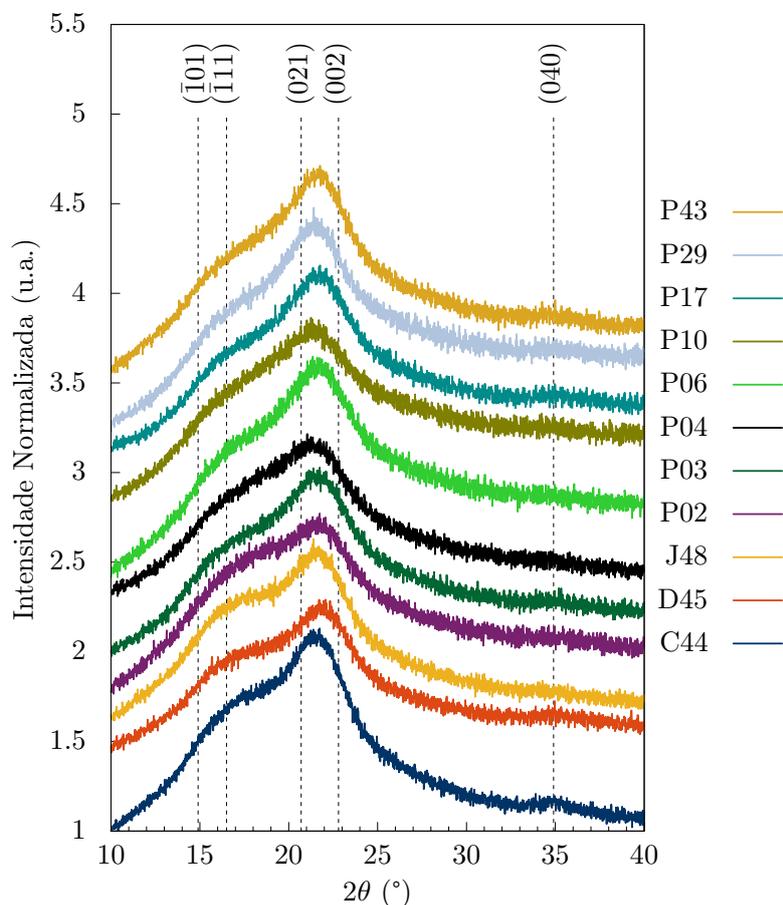


Figura 4.12: Difratoograma de raios-x de algumas amostras de pericarpo. Os difratogramas foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado para amostras deste tipo [81–83]. Os difratogramas apresentaram um comportamento amorfo em todos os genótipos analisados, sem apresentar qualquer comportamento, como o estreitamento de algum pico, que pudesse indicar um maior nível de organização estrutural das amostras mais termicamente difusivas. Os difratogramas retratados na Figura 4.12 foram sobrepostos com os picos mais relevantes para a celulose nativa, classificada pelo *International Diffraction Data* com o código 00-003-0289 [82].

Por fim, realizou-se uma análise qualitativa sobre as áreas integradas dos padrões formados pela difração de raios X. Para isso, os resultados foram suavizados pelo filtro Savitzky-Golay em um processo conhecido por convolução. Em seguida, os padrões suavizados foram normalizados pelos seus respectivos pontos de máxima intensidade. A área abaixo da reta formada entre o primeiro e o último ponto foi subtraída do difratograma,

como demonstrado na Figura 4.13. Esta área representa o *background* da medida, resultante de espalhamentos difusos, como o espalhamento do ar [84].

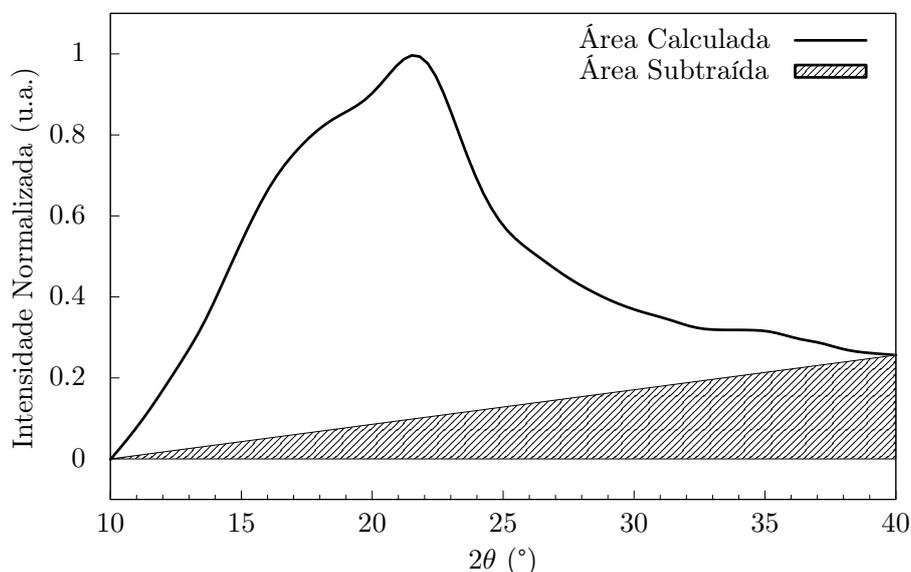


Figura 4.13: Representação do *background* presente no padrão de difração do pericarpo.

Os resultados deste processo podem ser vistos na Figura 4.14. Neste gráfico, os padrões das onze amostras foram sobrepostos, com as linhas referentes aos genótipos P02, C44, D46 e J48 destacadas. Como pode-se observar, o ombro que antecede o pico em $\approx 21,5^\circ$ é mais proeminente nas amostras P02, J48, P04 e P10. Este destacamento pode ser consequência de uma mudança na distância entre os planos paralelos da região cristalina do pericarpo, ou ainda um indício da formação de fases mais cristalinas. A integração da área formada pelos padrões são apresentadas na tabela 4.3. Como podemos observar, os resultados encontrados apresentam valores próximos, com a área da amostra de maior difusividade térmica (P02) ligeiramente superior à área das demais amostras.

Tabela 4.3: Área integrada dos padrões de difração.

Amostra	Área	Amostra	Área
P43	10,37	P03	10,66
P29	10,45	P02	11,92
P17	10,00	J48	10,63
P10	11,55	D46	10,52
P06	10,96	C44	10,12
P04	10,90		

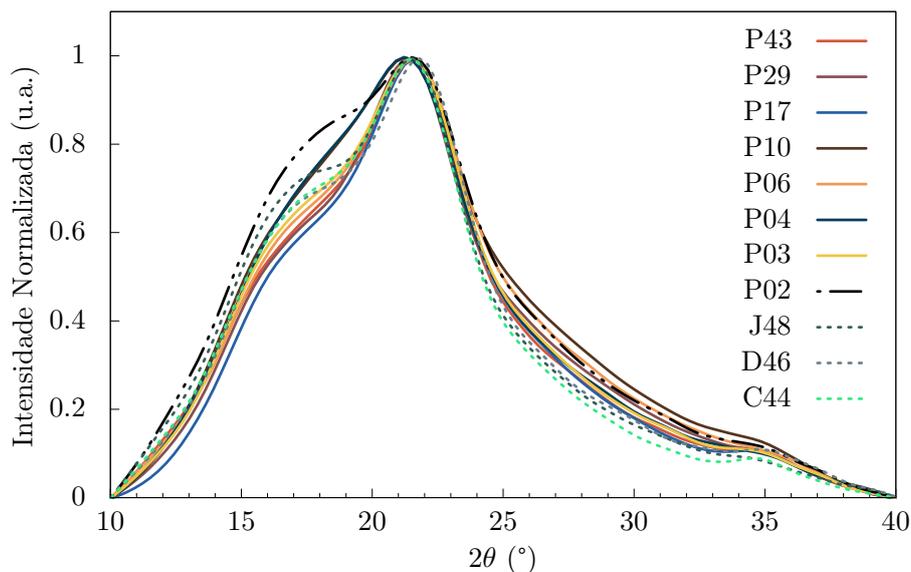


Figura 4.14: Padrão de difração característico de algumas amostras de pericarpo.

Na Figura 4.15 é apresentado o gráfico de dispersão entre a área e a difusividade térmica dos pericarpos. Ao contrário das correlações anteriores, os pontos referentes às amostras do tipo comum, doce e canjica foram levados em consideração. O coeficiente encontrado foi de $r = 0.31$, indicando uma correlação muito fraca entre os dois parâmetros.

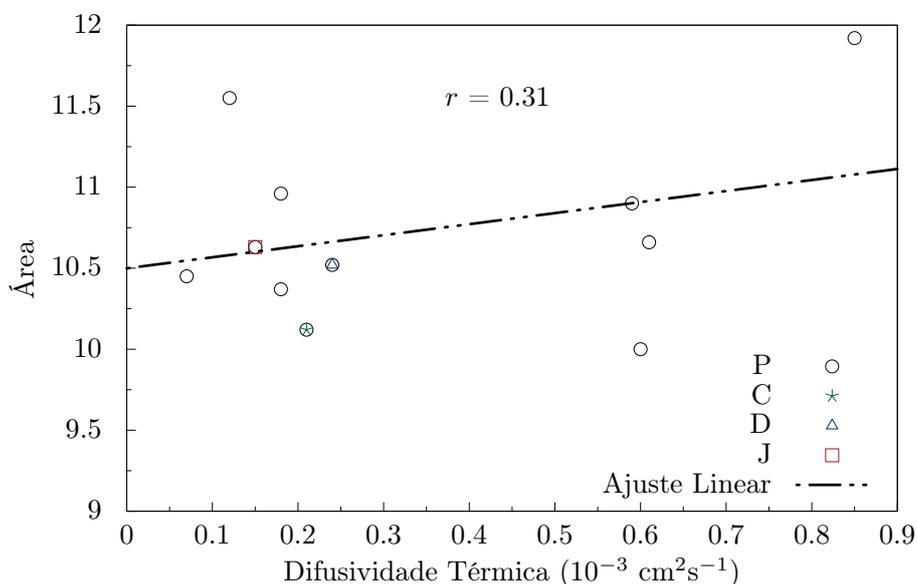


Figura 4.15: Diagrama de dispersão entre a espessura e o coeficiente de expansão térmica linear para as amostras do grupo P.

Em uma análise mais aprofundada da Figura 4.14, foi criada uma linha de base em relação à amostra de milho comum C44. A Figura 4.16 retrata o comportamento dos picos subtraídos pela amostra C44 nas regiões de $2\theta > 21,5^\circ$ e $2\theta < 21,5^\circ$. Aparentemente não foram observadas correlações de maior ou menor cristalinidade entre os grupos P,D,C e

J para os picos à esquerda de $2\theta = 21,5^\circ$. Entretanto, para $2\theta > 21,5^\circ$, na faixa entre 25° e 35° , pode-se observar que há uma função residual (após subtraído o milho comum C44) indicando maior cristalinidade para os pericarpos de pipoca (P), seguido pelo milho doce (D) e canjica (J).

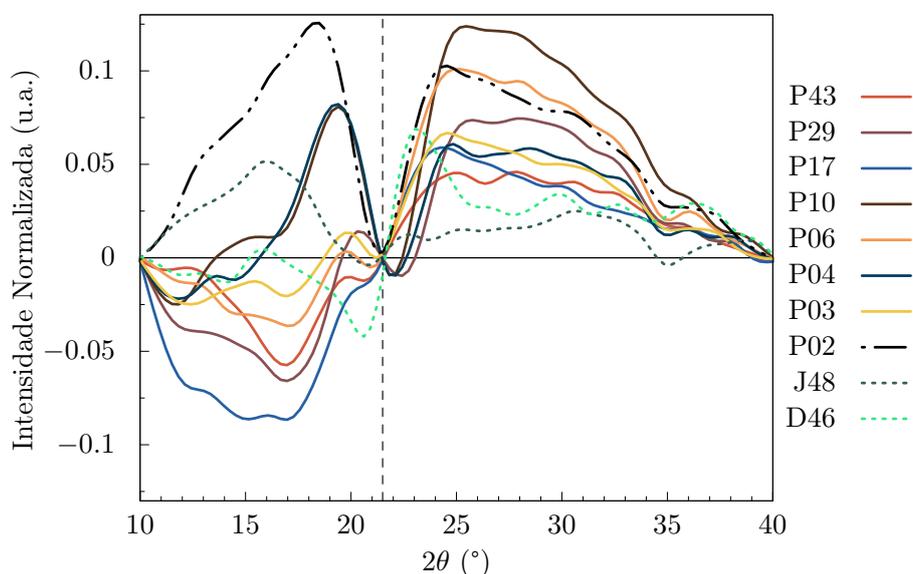


Figura 4.16: Área dos padrões de difração após a subtração pela área do milho comum C44. A linha tracejada representa o ponto de normalização utilizado na figura anterior.

Em resumo, os resultados obtidos pelas análises de DRX não descartam a possibilidade de uma correlação entre o arranjo estrutural e a difusividade térmica dos pericarpos. Entretanto, se a correlação for verdadeira, a influência da organização estrutural sobre o resultado final de α_s será muito pequena, sendo praticamente desprezível quando comparada a influência da espessura na difusividade. Também ficou claro que, independentemente do tipo de milho ou da difusividade térmica, a proporção de amorpho-cristalino parece ser constante nas amostras de pericarpo.

Na segunda técnica, foi realizada uma caracterização das amostras de pericarpo por meio da técnica de espectroscopia vibracional (FTIR) equipada com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). A técnica FTIR consiste em captar as vibrações das moléculas e átomos (induzidas por radiação infravermelho) oriundas da formação ou da variação de dipolos elétricos entre os átomos de uma ligação química. A ATR é uma variação da técnica de espectroscopia por infravermelho que visa facilitar certos aspectos das análises de infravermelho, como a preparação das amostras e a reprodutibilidade dos espectros. Uma das principais vantagens da ATR é a capacidade de analisar diferentes amostras em um mesmo comprimento de penetração, o que permite o uso de amostras com diferentes espessuras.

Como podemos observar na Figura 4.17, o resultado encontrado se assemelha ao espectro característico de materiais lignocelulósicos, que normalmente são definidos pelas bandas de absorção encontradas na região entre 1500 e 750 cm^{-1} [85–88]. A banda de absorção localizada entre 3600 e 3000 cm^{-1} está relacionada à ligação de estiramento entre os átomos de O-H [87,89]. Os picos em 2915 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} representam as ligações de estiramento entre os elementos C-H presentes na camada externa do pericarpo (epiderme) [88]. Na região denominada por *fingerprint*² (1500 - 500 cm^{-1}), a banda de maior intensidade (1029 cm^{-1}) é acompanhada por dois ombros localizados em 897 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} . Esta banda está relacionada às vibrações de estiramento dos elementos C-O-C presentes na celulose e hemicelulose [90].

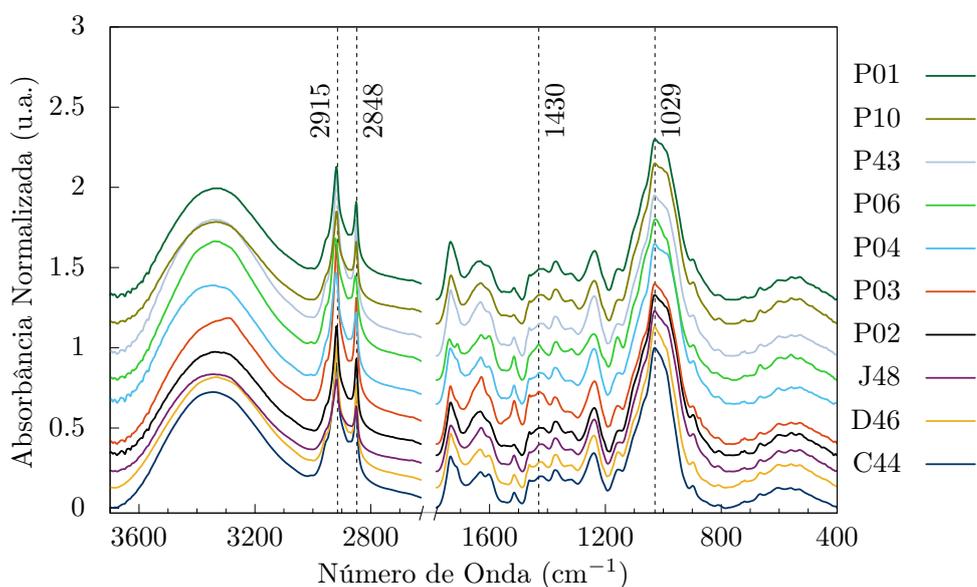


Figura 4.17: Espectro de ATR dos pericarpos de milho do doce, pipoca, canjica e comum.

Em geral, para estruturas compostas por celulose, a cristalinidade é representada pelas bandas de absorção localizadas na região 1500 - 899 cm^{-1} , especialmente pela banda em 1430 cm^{-1} , conhecida por “banda de cristalinidade” [91]. Como observa-se na Figura 4.17, os picos nesta região não mostram indícios de uma formação estruturalmente mais organizada para os milhos de α_s elevado, apresentando um comportamento na região de *fingerprint* relativamente idêntico para todas as amostras medidas.

Considerações finais

Ao que tudo indica, a correlação entre a difusividade térmica e a espessura do pericarpo pode ser explicada pela forma com que as cadeias de biopolímeros são ligadas umas

²Região característica de um determinado material.

às outras. Como mostram as imagens de microscopia eletrônica (Figuras 3.2 e 4.4), as camadas externas do pericarpo, epiderme e mesocarpo, são formadas por diversas camadas constituídas por uma combinação entre celulose e hemicelulose, que estão dispostas em diversas cadeias lineares, sobrepostas umas às outras (Figura 4.18).

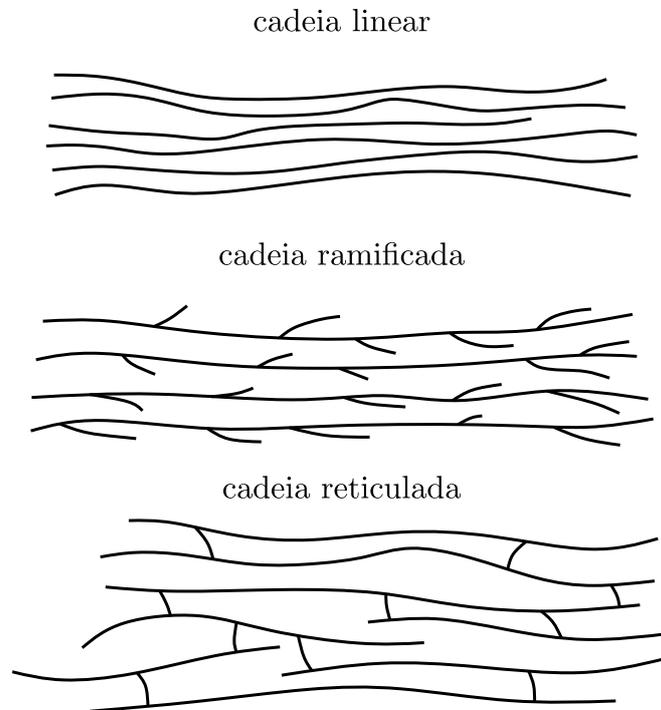


Figura 4.18: Tipos de cadeias poliméricas. Figura adaptada de [92].

No caso dos pericarpos com maior espessura, é provável que, durante o processo de desenvolvimento das camadas externas do pericarpo, as cadeias biopoliméricas tenham sofrido um processo químico conhecido por reticulação, que cria ligações covalentes entre diversas cadeias lineares ou ramificadas, formando ligações cruzadas (*cross-link*) entre uma ou mais cadeias [92]. De acordo com Seymour [93], a transmissão de energia térmica (calor) em polímeros é favorecida pela presença de redes cristalinas ordenadas e de ligações covalentes entre átomos. Em regra, a condução de calor em um material homogêneo não depende da espessura do mesmo. Entretanto, em caso de reticulação do polímero, a difusividade térmica efetiva do material pode aumentar de acordo com o número de ligações covalentes presentes no pericarpo, o que explicaria a correlação observada entre a difusividade térmica e a espessura.

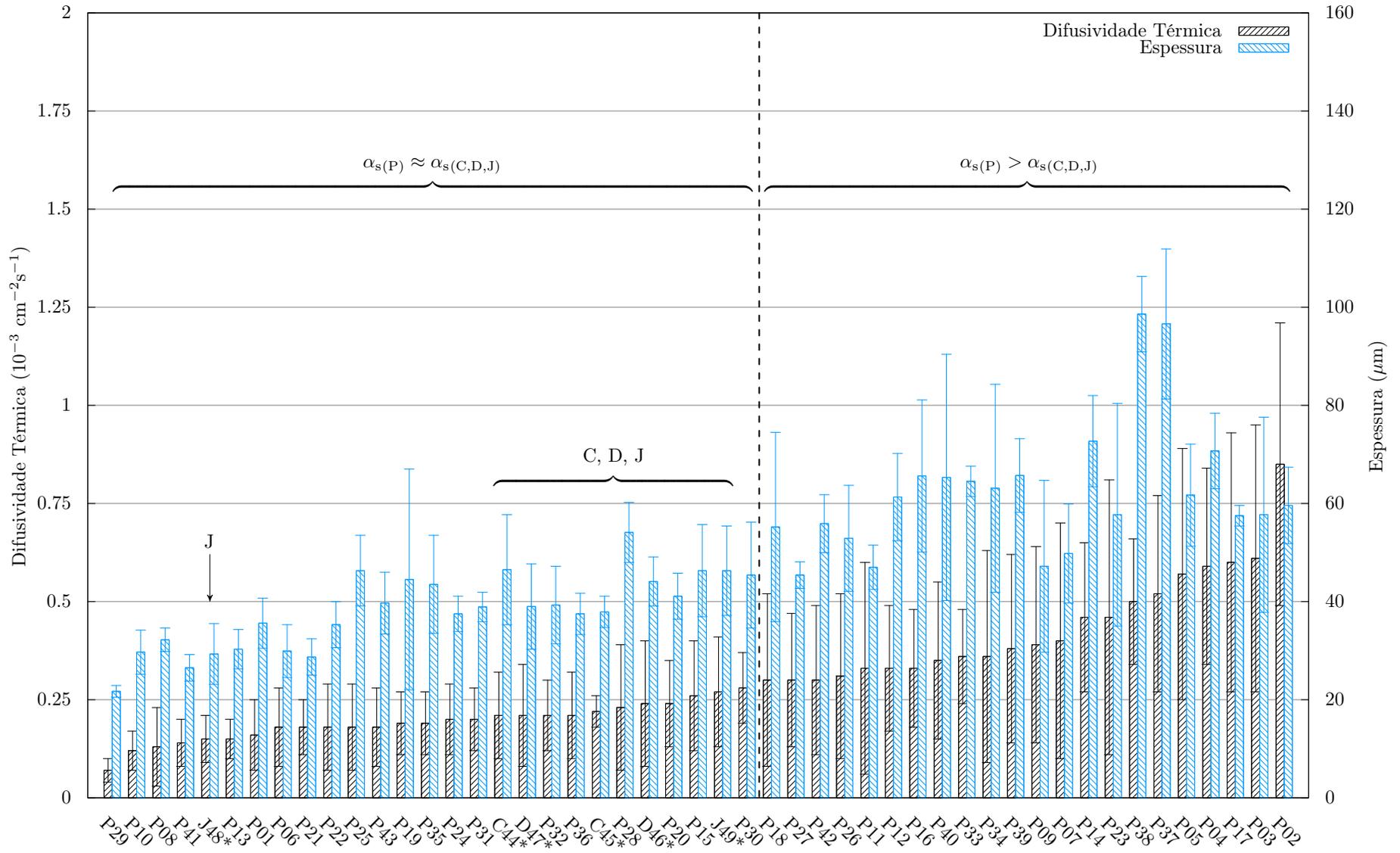


Figura 4.19: Gráfico dos valores médios encontrados para a difusividade térmica e espessura dos pericarpos P, C, D e J.

Conclusão

Neste trabalho, a técnica Célula Fotoacústica Aberta (OPC) foi aplicada com sucesso no estudo do pericarpo de diferentes tipos de milho. A difusividade térmica foi obtida para os pericarpos de milhos pipoca, doce, comum e canjica, com os resultados encontrados de acordo com os valores esperados para materiais do tipo lignocelulósico (da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). O modelo de flexão termoelástica nos permitiu aferir o coeficiente de expansão térmica linear do pericarpo em um grupo de amostras com difusividade térmica variada. Os resultados obtidos para α_T também ficaram muito próximos aos valores de referência encontrados na literatura (da ordem de 10^{-5}K^{-1}).

O resultado principal de α_s e sua correlação com o genótipo não foi conclusivo, embora metade do grupo P apresentasse valores de α_s maiores do que os encontrados para D, C e J. A outra metade das amostras analisadas apresentaram difusividades térmicas próximas aos valores de α_s encontrados para D, C e J, como mostra a figura 4.19. Assim, outras técnicas de análises foram utilizadas para tentar entender também a correlação entre α_s dos quatro tipos de milho e as características estruturais, envolvendo o aumento de multicamadas policristalina, além de reticulação cruzada devido ao empacotamento de várias camadas de formação do pericarpo.

As análises de difração de raios X (DRX) mostraram que o nível de organização estrutural das amostras de pericarpo não possui uma influência significativa nas propriedades térmicas do pericarpo. A técnica também mostrou que, independentemente do tipo de milho, a concentração de cristalino-amorfo no pericarpo é praticamente a mesma.

Os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho (FTIR) apontam para as mesmas conclusões obtidas pelas análises de DRX. As bandas encontradas para o pericarpo mostram estar em conformidade com os resultados encontrados na literatura para materiais lignocelulósicos.

A existência de uma correlação entre a difusividade térmica e a espessura do pericarpo pode ser atribuída ao processo de reticulação das cadeias biopoliméricas, representadas no pericarpo pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose. Durante este processo, múltiplas ligações covalentes são constituídas entre os átomos de uma ou mais cadeias biopoliméricas, o que pode acabar contribuindo para o aumento da difusividade térmica em amostras com maior espessura.

Como vimos em trabalhos anteriores, as propriedades térmicas do pericarpo interferem no produto final do milho pipoca. Portanto, como perspectiva, esperamos que os resultados apresentados neste trabalho possam servir como referência para pesquisas relacionadas ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos híbridos de milho pipoca.

Amostras Utilizadas

Neste apêndice são apresentados alguns dados referentes as amostras utilizadas no decorrer desta pesquisa. Os dados mostrados aqui apresentam informações referentes ao genótipo, tipo, caracterização genética e procedência das amostras de milho fornecidas pelo Professor Dr. Carlos Alberto Scapim do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

Tabela A.1: Classificação das amostras de milho utilizadas neste trabalho. Tabela adaptada de [94].

Nº	Genótipo	Tipo	Caracterização genética	Procedência
P01	Colombiana	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P02	Composto Vanin	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P03	Composto Matheus	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P04	UNB2UC5	Pipoca	Variedade de Polinização	UFPR
P05	Composto Elizete	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P06	PARA 170 branco	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P07	CMS42	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P08	ARMZ 07049	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P09	URUG 298 amarelo	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P10	SC 016 branco	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P11	PA 091	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P12	Viviane	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P13	RR 046 branca	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P14	Xuxu Viçosa amarelo	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P15	Composto Márcia	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P16	Beija-Flor amarelo	Pipoca	Variedade de Polinização	UFV

P17	Composto Gaúcha	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P18	Composto Chico	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P19	Composto misto	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P20	PR 023	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P21	PARA 172	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P22	ARMZ 13050	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P23	Viçosa	Pipoca	Variedade de Polinização	UFV
P24	SE 013	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P25	ARMZ 05083	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P26	SAM	Pipoca	Variedade de Polinização	Sul
P27	PA 038 branca	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P28	Composto Aelton	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P29	BOZM 260	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P30	PA 79 branca	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P31	Boya 462	Pipoca	Variedade de Polinização	CIMMYT
P32	UEM J1	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P33	Barão Viçosa	Pipoca	Variedade de Polinização	UFV
P34	Composto branco	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P35	PR 009	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P36	SC 002	Pipoca	Variedade de Polinização	*
P37	Poptop	Pipoca	Híbrido Simples	SEEMAX
P38	Poptop II	Pipoca	Híbrido Simples	*
P39	IAC 125	Pipoca	Híbrido Topcross	IAC
P40	RS 20	Pipoca	Variedade de Polinização	Ipagro/Agroeste
P41	PR 017 branca	Pipoca	Variedade de Polinização	UEM
P42	Zélia	Pipoca	Variedade de Polinização	Pioneer
P43	Ângela branca	Pipoca	Variedade de Polinização	EMBRAPA
C44	Dow2B433PW	Milho	Híbrido Triplo	Dow
C45	DKB 290 PRO 3	Milho	Híbrido Simples	Dekalb
D46	BR 402	Milho Doce	Variedade de Polinização	EMBRAPA
D47	IAC Doce cubano	Milho Doce	Variedade de Polinização	IAC
J48	IAC Nelore	Canjica	Híbrido Intervarietal	IAC
J49	IPR 119	Canjica	Híbrido Duplo	IAPAR

Valores de Referência

Tabela B.1: Valores de referência para a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica linear. Os dados referentes a α_s e α_T foram retirados de [46,95], respectivamente.

Amostra	α_s ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	α_T (10^{-5} K^{-1})	Amostra	α_s ($10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	α_T (10^{-5} K^{-1})
Alumínio	932,80	2,22	Polipropileno (PP)	0,70 [58]	10 - 20
Ouro	1273,20	1,42	Guta-percha	*	19,80
Cobre	1166,00	1,66	Quartzo	35,00 [96]	0,08 - 0,14
Chumbo	241,30	2,80	Ar	0,22	*
Aço AISI (316)	34,80	1,60	Água	1,46 [96]	*
Silício	892,10	0,30	Óleo	0,80	*
Baquelite	1,10	0,22	Vidro	5,00	4,00 - 9,00
Parafina	*	1,06 - 4,80	Teflon	1,40	*
Madeira (Carvalho)	1,30	0,54	Resina Acrílica	1,02 [97]	0,75
Borracha (macia)	0,60	*	Celuloide	*	10,00
Borracha (dura)	*	7,70	Acetato de Celulose	0,80 [58]	13,00
Poliestireno (PS)	0,58 [98]	7,00	Nitrato de Celulose	*	8,00 - 12,00
Polietileno (PE)	1,60 - 10,20 [99]	20			

Referências Bibliográficas

- [1] S. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. 01 1996.
- [2] M. Terazima, N. Hirota, S. E. Braslavsky, A. Mandelis, S. E. Bialkowski, G. J. Diebold, R. J. D. Miller, D. Fournier, R. A. Palmer, and A. Tam, “Quantities, terminology, and symbols in photothermal and related spectroscopies (IUPAC recommendations 2004),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, pp. 1083–1118, Jan. 2004.
- [3] J. A. Sell, *Photothermal Investigations of Solids and Fluids*. 05 1989.
- [4] W. Szpak, “Desenvolvimento de um sistema magnetoacústico para o estudo de transição de fase em materiais magnetocalóricos,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [5] L. Olenka, *Utilização de Técnicas Fototérmicas na Determinação de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003.
- [6] J. A. Balderas-López, Y. M. G. y Gómez, M. E. Bautista-Ramírez, J. A. Pescador-Rojas, L. Martínez-Pérez, and P. A. Lomeli-Mejía, “Self-normalized photoacoustic technique for the quantitative analysis of paper pigments,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Jan. 2018.
- [7] L. Bychto and M. Maliński, “Determination of the optical absorption coefficient spectra of thin semiconductor layers from their photoacoustic spectra,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Aug. 2018.
- [8] G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello, E. C. da Silva, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, “Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: Application to metallic-ion-doped glasses,” *Physical Review B*, vol. 36, pp. 9812–9815, Dec. 1987.

- [9] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, “Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending,” *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 2955–2959, Oct. 1987.
- [10] M. D. da Silva, I. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda, “Open-cell photoacoustic radiation detector,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 20, pp. 1476–1478, Dec. 1987.
- [11] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand, “Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 2383–2391, May 1983.
- [12] E. Ortega-Robles, A. Cruz-Orea, and D. Elías-Viñas, “Simple and portable low frequency lock-in amplifier designed for photoacoustic measurements and its application to thermal effusivity determination in liquids,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, p. 034904, Mar. 2018.
- [13] Q. Pan, S. ye Qiu, S. yi Zhang, J. bin Zhang, and S. ming Zhu, “Application of photoacoustic spectroscopy to human blood,” in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, pp. 542–545, Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [14] Q. Zou, M. Abbas, L. Zhao, S. Li, G. Shen, and X. Yan, “Biological photothermal nanodots based on self-assembly of peptide–porphyrin conjugates for antitumor therapy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 1921–1927, Jan. 2017.
- [15] B. R. Smith and S. S. Gambhir, “Nanomaterials for in vivo imaging,” *Chemical Reviews*, vol. 117, pp. 901–986, Jan. 2017.
- [16] W. Chen, J. Ouyang, H. Liu, M. Chen, K. Zeng, J. Sheng, Z. Liu, Y. Han, L. Wang, J. Li, L. Deng, Y.-N. Liu, and S. Guo, “Black phosphorus nanosheet-based drug delivery system for synergistic photodynamic/photothermal/chemotherapy of cancer,” *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1603864, Nov. 2016.
- [17] E. Boisselier and D. Astruc, “Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 6, p. 1759, 2009.
- [18] E. Petronijevic, G. Leahu, A. Belardini, M. Centini, R. L. Voti, T. Hakkarainen, E. Koivusalo, M. Guina, and C. Sibilía, “Resonant absorption in GaAs-based nanowires by means of photo-acoustic spectroscopy,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Feb. 2018.
- [19] Springer Nature Publishing AG, “Ligh Harvesting.” <https://www.nature.com/subjects/light-harvesting>. Acessado em: 28/05/2019.

- [20] I. E. Castelli, F. Hüser, M. Pandey, H. Li, K. S. Thygesen, B. Seger, A. Jain, K. A. Persson, G. Ceder, and K. W. Jacobsen, “New light-harvesting materials using accurate and efficient bandgap calculations,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, p. 1400915, Aug. 2014.
- [21] F. R. Lamastra, M. L. Grilli, G. Leahu, A. Belardini, R. L. Voti, C. Sibilìa, D. Salvatore, I. Cacciotti, and F. Nanni, “Photoacoustic spectroscopy investigation of zinc oxide/diatom frustules hybrid powders,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Aug. 2018.
- [22] P. Helander, “Theoretical aspects of photoacoustic spectroscopy with light scattering samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 3410–3414, June 1983.
- [23] M. Nesic, M. Popovic, M. Rabasovic, D. Milicevic, E. Suljovrujic, D. Markushev, and Z. Stojanovic, “Thermal diffusivity of high-density polyethylene samples of different crystallinity evaluated by indirect transmission photoacoustics,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Dec. 2017.
- [24] S. Stolik, D. A. Fabila, J. M. de la Rosa, G. Escobedo, K. Suárez-Álvarez, and S. A. Tomás, “Detection of hepatic fibrosis in ex vivo liver samples using an open-photoacoustic-cell method: Feasibility study,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 36, pp. 2410–2416, Apr. 2015.
- [25] M. L. Alvarado-Noguez, P. Rojas-Franco, E. Cano-Europa, M. Franco-Colín, C. Hernández-Aguilar, F. A. Domínguez-Pacheco, A. Cruz-Orea, and F. Sánchez-Sinencio, “Curcuma longa treatment effect on blood samples of rat with hepatic damage: A photoacoustic spectroscopy application,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Aug. 2018.
- [26] G. Hansdah and B. K. Sahoo, “Pyroelectric property of binary nitrides (AlN, GaN and InN),” *International Journal of Thermophysics*, vol. 40, Jan. 2019.
- [27] J. L. González-Domínguez, A. Cruz-Orea, H. Rojas-Chávez, F. Sánchez-Sinencio, C. Hernández-Aguilar, and F. A. Domínguez-Pacheco, “Thermal effusivity of human fluids,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 40, Feb. 2019.
- [28] G. Rodríguez-Roldán, A. Cruz-Orea, and E. Suaste-Gómez, “Thermal characterization of a PPy/PLA composite by photoacoustic calorimetry and photopyroelectric techniques,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 40, Jan. 2019.
- [29] J. E. Rojas-Lima, F. A. Domínguez-Pacheco, C. Hernández-Aguilar, L. M. Hernández-Simón, and A. Cruz-Orea, “Kolmogorov–smirnov test for statistical characterization of photopyroelectric signals obtained from maize seeds,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 40, Nov. 2018.

- [30] S. Paoloni, U. Zammit, and F. Mercuri, “Photopyroelectric calorimetry investigations of 8cb liquid crystal–microemulsion system,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, Jan. 2018.
- [31] L. Yan, C. Gao, B. Zhao, Q. Sun, L. Liu, and H. Huan, “Defects of a-si thin-film solar cells detected by transmission photothermal radiometric imaging,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 36, pp. 829–834, Dec. 2014.
- [32] H. D. Koca, T. Evgin, N. Horny, M. Chirtoc, A. Turgut, and I. H. Tavman, “Investigation of thermal properties of high-density polyethylene/aluminum nanocomposites by photothermal infrared radiometry,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 38, Oct. 2017.
- [33] M. Liu, “Control of heat transfer in chips with nanometer-sized channels for greatly enhancing the photothermal detection sensitivity,” *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 22, pp. 67–82, Nov. 2017.
- [34] A. Marcano, G. Gwanmesia, and B. Workie, “Photothermal mirror method for the study of thermal diffusivity and thermo-elastic properties of opaque solid materials,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 38, July 2017.
- [35] F. Gordillo-Delgado, E. Marín, and A. Calderón, “Effect of azospirillum brasilense and burkholderia unamae bacteria on maize photosynthetic activity evaluated using the photoacoustic technique,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 37, July 2016.
- [36] C. L. Rodríguez-Páez, A. Carballo-Carballo, R. Rico-Molina, C. Hernández-Aguilar, A. Domínguez-Pacheco, A. Cruz-Orea, and E. Moreno-Martínez, “The optical absorption coefficient of maize grains investigated by photoacoustic spectroscopy,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 38, Nov. 2016.
- [37] A. Domínguez-Pacheco, C. Hernández-Aguilar, and A. Cruz-Orea, “Photoacoustic determination of non-radiative relaxation time of absorbing centers in maize seeds,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 38, May 2017.
- [38] FIESP, “Safrá Mundial de Milho.” <https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>. Acessado em: 22/06/2019.
- [39] W. S. Cardoso, F. de Abreu Pinheiro, F. de Paula Machado, J. T. da Silva Borges, and S. de Almeida Rios, “Indústria do milho,” in *Milho Biofortificado* (Suprema, ed.), ch. 8, pp. 173–195, 2011.

- [40] S. Strazzi, “Derivados do milho são usados em mais de 150 diferentes produtos industriais,” *Visão Agrícola*, vol. 13, 2015.
- [41] F. S., A. T., S. d., R. M., and M. G., “Predição de ganhos genéticos por índices de seleção na população de milho-pipoca unb-2u sob seleção recorrente,” *Bragantia*, vol. 66, pp. 389–396, 2007.
- [42] J. C. C. Galvão, E. Sawazaki, and G. V. Miranda, “Comportamento de híbridos de milho-pipoca em coimbra, minas gerais,” *Revista Ceres*, vol. 47, no. 270, pp. 201–218, 2000.
- [43] A. G. Bell, “On the production and reproduction of sound by light,” *American Journal of Science*, vol. s3-20, pp. 305–324, Oct. 1880.
- [44] M. Bellis, “Alexander graham bell’s photophone was an invention ahead of its time.” <https://www.thoughtco.com/alexander-graham-bells-photophone-1992318>. Acessado em: 11/04/2019.
- [45] “Apic / Hulton Archive / Getty Images, Photophone.” <https://www.thoughtco.com/alexander-graham-bells-photophone-1992318>. Acessado em: 11/04/2019.
- [46] D. Almond, P. Patel, and P. Patel, *Photothermal Science and Techniques*. 1996.
- [47] J. G. Parker, “Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique,” *Applied Optics*, vol. 12, p. 2974, Dec. 1973.
- [48] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Photoacoustic effect with solids: A theoretical treatment,” *Science*, vol. 190, pp. 556–557, Nov. 1975.
- [49] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, pp. 64–69, jan 1976.
- [50] F. A. McDonald and G. C. Wetsel, “Generalized theory of the photoacoustic effect,” *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 4, p. 2313, 1978.
- [51] F. P. I. D. P. D. Theodore L. Bergman, Adrienne S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer, Seventh Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 7 ed., 2011.
- [52] Notas de aula do curso de Espectroscopia Fotoacústica, ministrado pelo professor Dr. Antonio Carlos Bento no 2º semestre de 2014.
- [53] C. L. Cesar, “Efeito fotoacústico em sólidos,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1979.
- [54] A. C. Bento, “Aplicação da espectroscopia fotoacústica em materiais transparentes,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

- [55] O. Pessoa, C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni, and L. C. M. Miranda, “Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 1316–1318, Feb. 1986.
- [56] A. C. Bento, *Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [57] T. V. Moreno, N. E. S. Filho, A. Novatski, L. C. Malacarne, G. S. Dias, E. A. Volnistem, and N. G. Astrath, “Characterization of heat diffusion properties of rubberized two-layer systems using open photoacoustic cell spectroscopy,” *Applied Spectroscopy*, vol. 72, pp. 251–256, Nov. 2017.
- [58] N. Cella, “Contribuição por espectroscopia fotoacústica ao estudo de propriedades térmicas dos polímeros,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- [59] G. M. Sessler, “Electrostatic microphones with electret foil,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 35, pp. 1354–1357, Sept. 1963.
- [60] M. Zerbetto, *Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica ao Estudo de Sistemas Biológicos*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [61] D. Brooker, F. Bakker-Arkema, and C. Hall, *Drying cereal grains*. AVI Books, AVI Pub. Co., 1974.
- [62] S. Watson, *Description, development, structure and composition of the corn kernel*. Corn: Chemistry and Tecnology, American Association of Cereal Chemists Inc., 2003.
- [63] W. J. da Silva, B. C. Vidal, M. E. Q. Martins, H. Vargas, C. Pereira, M. Zerbetto, and L. C. M. Miranda, “What makes popcorn pop,” *Nature*, vol. 362, pp. 417–417, apr 1993.
- [64] M. G. Vázquez-Carrillo, D. Santiago-Ramos, and J. de Dios Figueroa-Cárdenas, “Kernel properties and popping potential of chapalote, a mexican ancient native maize,” *Journal of Cereal Science*, vol. 86, pp. 69–76, Mar. 2019.
- [65] M. C. D. Paes, “Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho,” *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, 2006.
- [66] K. Muthukumarappan and S. Gunasekaran, “VAPOR DIFFUSIVITY AND HYGROSCOPIC EXPANSION OF CORN KERNELS DURING ADSORPTION,” *Transactions of the ASAE*, vol. 33, no. 5, p. 1637, 1990.

- [67] K. Muthukumarappan and S. Gunasekaran, “Finite element simulation of corn moisture adsorption,” *Transactions of the ASAE*, vol. 39, no. 6, pp. 2217–2222, 1996.
- [68] R. Florian, J. Pelzl, M. Rosenberg, H. Vargas, and R. Wernhardt, “Photoacoustic detection of phase transitions,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 48, pp. K35–K38, July 1978.
- [69] M. J. Adams and G. F. Kirkbright, “Analytical optoacoustic spectrometry. part III. the optoacoustic effect and thermal diffusivity,” *The Analyst*, vol. 102, no. 1213, p. 281, 1977.
- [70] M. P. de Albuquerque, L. C. Resende, J. L. Gonzalez, R. A. A. Nunes, and M. Bochner, *O Amplificador Lock-in*. CBPF, 2008.
- [71] Open Music Labs, “Electret Microphones.” <http://www.openmusiclabs.com/learning/sensors/electret-microphones/index.html>. Acessado em: 23/09/2019.
- [72] G. M. Sessler and J. E. West, “Foil-electret microphones,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 40, pp. 1433–1440, Dec. 1966.
- [73] M. Broadhurst, G. Sessler, G. Davis, R. Gerhard-Multhaupt, B. Gross, S. Mascarenhas, G. Sessler, T. J., and J. West, *Electrets*.
- [74] eletronPi, “M042 - O Transistor Jfet.” <http://www.eletronpi.com.br/ce-042-transistor-jfet.aspx>. Acessado em: 23/09/2019.
- [75] M. E. Garcia, G. M. Pastor, and K. H. Bennemann, “Theory for the photoacoustic response to x-ray absorption,” *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 121–124, July 1988.
- [76] Y. Sugitani, S. Aoki, K. Kato, and Y. Kobayashi, “Simultaneous detection of photoacoustic and fluorescence signals by x-ray excitation,” in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, pp. 31–32, Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [77] D. Eustace, “Microphones.” http://www.acoustics.salford.ac.uk/acoustics_info/microphones/?content=index. Acessado em: 11/08/2019.
- [78] N. Ashcroft, N. Mermin, and M. De Oliveira, *Física Do Estado Sólido*. CENGAGE DO BRASIL, 2011.
- [79] I. Oliveira and V. Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.

- [80] L. Saulnier, C. Mestres, J.-L. Doublier, P. Roger, and J.-F. Thibault, “Studies of polysaccharides solubilized during alkaline cooking of maize kernels,” *Journal of Cereal Science*, vol. 17, pp. 267–276, May 1993.
- [81] A. S. Tandjung, S. Janaswamy, R. Chandrasekaran, A. Aboubacar, and B. R. Hamaker, “Role of the pericarp cellulose matrix as a moisture barrier in microwaveable popcorn,” *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 1654–1660, May 2005.
- [82] E. Gutiérrez-Cortez, I. Rojas-Molina, A. Rojas, J. Arjona, M. Cornejo-Villegas, Y. Zepeda-Benítez, R. Velázquez-Hernández, C. Ibarra-Alvarado, and M. Rodríguez-García, “Microstructural changes in the maize kernel pericarp during cooking stage in nixtamalization process,” *Journal of Cereal Science*, vol. 51, pp. 81–88, Jan. 2010.
- [83] N. Terinte, R. Ibbett, and K. Schuster, “Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction (waxd): Comparison between measurement techniques,” *Lenzinger Berichte*, vol. 89, 01 2011.
- [84] A. S. Carolino, “Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeors semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios x,” Dissertação de Mestrado, ruUniversidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.
- [85] X. Liu, B. Jiang, X. Yin, H. Ma, and B. S. Hsiao, “Highly permeable nanofibrous composite microfiltration membranes for removal of nanoparticles and heavy metal ions,” *Separation and Purification Technology*, vol. 233, p. 115976, Feb. 2020.
- [86] Y. Yao, X. he Huang, B. ya Zhang, Z. Zhang, D. Hou, and Z. kun Zhou, “Facile fabrication of high sensitivity cellulose nanocrystals based QCM humidity sensors with asymmetric electrode structure,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 302, p. 127192, Jan. 2020.
- [87] K. Zhao, W. Wang, A. Teng, K. Zhang, Y. Ma, S. Duan, S. Li, and Y. Guo, “Using cellulose nanofibers to reinforce polysaccharide films: Blending vs layer-by-layer casting,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 227, p. 115264, Jan. 2020.
- [88] C. Barron and X. Rouau, “FTIR and raman signatures of wheat grain peripheral tissues,” *Cereal Chemistry Journal*, vol. 85, pp. 619–625, Sept. 2008.
- [89] J. Jose, V. Thomas, A. Raj, J. John, R. M. Mathew, V. Vinod, I. Rejeena, S. Mathew, R. Abraham, and A. Mujeeb, “Eco-friendly thermal insulation material from cellulose nanofibre,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, p. 48272, July 2019.
- [90] A. Boukir, S. Fellak, and P. Doumenq, “Structural characterization of argania spinosa moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared

- spectroscopy (ATR-FTIR) and x-ray diffraction (XRD),” *Heliyon*, vol. 5, p. e02477, Sept. 2019.
- [91] M. Navarra, C. D. Bosco, J. S. Moreno, F. Vitucci, A. Paolone, and S. Panero, “Synthesis and characterization of cellulose-based hydrogels to be used as gel electrolytes,” *Membranes*, vol. 5, pp. 810–823, Nov. 2015.
- [92] N. Cella, *Contribuição por Espectroscopia Fototérmica ao Estudo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais Orgânicos e Inorgânicos*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [93] C. E. C. Jr., *Seymour/Carraher’s Polymer Chemistry*. CRC Press, July 2007.
- [94] M. A. Saito, “Análise de trilha e correlação canônica para capacidade térmica de expansão em genótipos de milho,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.
- [95] M. Supplies, “List of Thermal Expansion Coefficients (CTE) for Natural and Engineered Materials.” <https://www.ms Supplies.com/pages/list-of-thermal-expansion-coefficients-cte-for-natural-and-engineered-materials>. Acessado em: 29/11/2019.
- [96] J. W. Neri, “Aplicação do efeito fotoacústico a sistemas biológicos,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1986.
- [97] P. B. Messersmith, A. Obrez, and S. Lindberg, “New acrylic resin composite with improved thermal diffusivity,” *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 79, pp. 278–284, Mar. 1998.
- [98] Y. Agari, M. Shimada, and A. Ueda, “Thermal diffusivity and conductivity of PS/PPO blends,” *Polymer*, vol. 38, pp. 2649–2655, May 1997.
- [99] O. Almanza, M. Rodríguez-Pérez, and J. de Saja, “Measurement of the thermal diffusivity and specific heat capacity of polyethylene foams using the transient plane source technique,” *Polymer International*, vol. 53, pp. 2038–2044, Aug. 2004.