

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física

D
530
C87m

N. Cham.: D 530 C87m
Autor: Costa, Antônio Carlos Rodri
Título: Medida da difusividade



867330

Ac. 14772

BCF

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UFC/BU/BCF 01/09/1998



R867330

Medida da difusividade termica
do polípi

C344958

530

C87m

**MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO
POLIPIRROL CONDUTOR**

Antônio Carlos Rodrigues da Costa

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará
como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

PROF. ORIENTADOR -

Dr. Antônio Fernandes Siqueira

Fortaleza, março de 1995.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C87m Costa, Antônio Carlos Rodrigues da.
Medida da difusividade térmica do polipirrol condutor / Antônio Carlos Rodrigues da Costa. – 1995.
61 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1995.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Fernandes Siqueira.
1. Impedância elétrica. 2. Polímeros condutores. 3. Difusividade térmica. I. Título.
- CDD 530
-

MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO POLIPIRROL CONDUTOR

Antônio Carlos Rodrigues da Costa

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antônio Fernandes Siqueira(UFC)
Orientador

Prof. Dr. Antônio Pinto Neto
Departamento de Física da UFMA

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física da UFC

Fortaleza-Ce, 22 de fevereiro de 1995

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho
à minha mãe
Maria Rodrigues da Costa

à minha esposa
Carminha

e
às minhas filhas
Karina
Kelen
e Kamila

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Fernandes Siqueira, pela orientação, dedicação e ensinamentos a mim transmitido, além da leitura crítica do manuscrito.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, Coordenador da Pós-Graduação do DF- UFC, pelo incentivo para conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Pinto Neto do DF-UFMA, pelas suas discussões e sugestões apresentadas para o melhoramento deste trabalho.

Ao Prof. PhD. Jônathas de Barros Nunes do DF-UFPI, e ao Prof. PhD. Isaac M. Xavier Jr. do DQF-UFPE, pelo incentivo à continuidade de minha formação pós-graduada.

À Profª. Dra. Rosa Maria Souto Maior do Laboratório de Polímeros Condutores do DQF-UFPE, pela sua colaboração no nosso aprendizado da técnica de destilação do pirrol e ao mesmo tempo ter colocado à nossa disposição o seu laboratório.

Ao Severino, Técnico do Laboratório de Polímeros Condutores, pela sua ajuda quando estive no DQF-UFPE.

As alunas, Suzana (Iniciação Científica) e Cláudia Regina (Mestrado) do DQF-UFPE, por terem me acompanhado no processo de destilação do pirrol.

Ao colega Adriano de Oliveira Sousa (Mestrado-UFC), pela sua incansável ajuda na preparação da versão final deste trabalho.

A todos os colegas, alunos de Iniciação Científica, alunos de Mestrado, alunos de Doutorado e os Técnicos, de Laboratório e Oficina Mecânica do DF-UFC, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao amigo Francisco Airton Franco Filho por ter me cedido o seu apartamento,
durante o período do Curso de Mestrado.

Ao CNPq e à Universidade Federal do Piauí pelo apoio financeiro a mim
concedido.

ABSTRACT

Using a photoacoustic technique we measured the thermal diffusivity of conducting polypyrrole, in an open photoacoustic cell (OPC) configuration. The samples constituted of films were obtained by electrochemical deposition from solutions of pyrrole dissolved in p-toluene sulfonic acid 0.08M. The films analysed have thicknesses in the range of 50 μ m to 125 μ m, and the thermal diffusivity α was found to be very dependent of the conditions carried out in the synthesis of the material.

RESUMO

Usando a técnica fotoacústica, foi medida a difusividade térmica do polipirrol condutor em uma configuração de célula aberta (OPC). As amostras constituídas de filmes foram obtidas por deposição eletroquímica de solução de pirrol diluída em ácido p-tolueno sulfônico 0.08M. Os filmes analisados têm espessuras que variam entre 50 μ m e 125 μ m, e a difusividade térmica α foi encontrada com uma dependência muito forte das condições de síntese do material.

INDICE GERAL

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Descrição Geral do Efeito Fotoacústico.....	1
2. Polímeros Orgânicos.....	4
2.1 Polímeros Condutores.....	4
3. Referências.....	9

Capítulo 2

Mecanismos de Transporte de Calor

1. Introdução.....	10
2. Difusão do Calor.....	11
3. Efeito Termoelástico.....	20
3.1. Incidência Traseira.....	24
3.2. Incidência Frontal.....	25
4. Expansão Térmica.....	26
5. Referências.....	29

Capítulo 3

Medida da Difusividade Térmica

1. Introdução.....	31
2. Procedimento Experimental.....	44
2.1. Deposição do Polipirrol.....	44
2.1.1. Célula de Teflon.....	46
2.2. Medida Fotoacústica.....	47
2.2.1. Parâmetros Mensuráveis.....	47
3. Referências.....	49

Capítulo 4

Resultados e Discussões

1. Introdução.....	51
2. Resultados.....	51
3. Discussão dos Resultados.....	57
4. Referências.....	58

Capítulo 5

Conclusões

1. Introdução.....	59
2. Perspectivas.....	60
3. Trabalhos Futuros.....	60
4. Referências.....	61

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. Descrição Geral do Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico foi descoberto independentemente por John Tyndall¹, Wilhehn C. Roentgen² e Alexander Granham Bell³ em 1880. Observa-se uma variação de pressão em uma célula contendo gás ao se fazer incidir luz periódicamente sobre uma amostra sólida, líquida ou mesmo gasosa contida na célula. Estas flutuações de pressão podem ser detectadas, em forma de onda acústica por um pequeno microfone.

Sòmente uma camada de ar relativamente fina, próxima à superfície do sólido responde tèrmicamente ao fluxo periódico de calor na vizinhança da amostra. Este contorno na camada de ar pode então ser considerado como um pistão vibratório⁴, e se constitue o agente gerador do sinal acústico. Uma vez que a intensidade das flutuações periódicas de pressão na célula seja proporcional à quantidade do calor gerado no sólido, existe uma correspondência entre o sinal acústico gerado e a quantidade de luz absorvida pela amostra.

A absorção da luz modulada incidente é transformada em energia cinética das moléculas ou átomos da amostra que, por transferência até o gás imediatamente em contato gera uma variação de pressão dando origem ao processo de compressão e dilatação.

A análise quantitativa do efeito fotoacústico em sólidos mostra que a amplitude e fase do sinal acústico dependem das propriedades tèrmicas da amostra, do gás na célula e da freqüência de modulação. O fluxo periódico de calor do sólido para o

gás circunvizinho cria as flutuações de pressão, as quais são detectadas pelo microfone na célula. Se a energia da luz absorvida não é dissipada por processo radiativo, como é o caso que ocorre na fluorescência, ou processos de recombinação, o espectro fotoacústico é comparável ao de absorção óptica.

Uma das vantagens do efeito fotoacústico é que ele nos leva a obter espectros similares aos de absorção óptica para qualquer tipo de material sólido (inclusive semicondutores)^{(4),(9)}, semisólido ou gás. Isto é possível porque somente a luz absorvida é responsável pela geração do sinal acústico não dependendo da luz refletida ou transmitida.

A técnica fotoacústica tem sido utilizada em uma grande variedade de problemas que vão desde aplicações na Medicina, Biologia, Química como na determinação de propriedades físicas de transporte nos materiais, inclusive a Difusividade Térmica. A importância da difusividade térmica como quantidade física pode ser comparada a do coeficiente de absorção óptica, ambos são únicos para cada material. Ela mede a taxa de transferência de calor através do material e está relacionada à condutividade térmica k pela relação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}$$

onde ρ e c são a densidade e o calor específico à pressão constante, do material.

Dois métodos tem sido usados para determinar a difusividade térmica: o método do fluxo de calor transiente e o método do fluxo de calor periódico. O método fotoacústico que usamos aqui está relacionado com o segundo tipo.

Usando o modelo teórico de Rosencwaig e Gersho⁴, mostraremos nos capítulos I e II que através da análise do sinal fotoacústico gerado em função da frequência de modulação da luz incidente é possível determinar a difusividade térmica.

A luz absorvida pela amostra é convertida, parcial ou completamente, em calor através de processo de conversão não radiativo no interior da amostra. Consequentemente, o sinal fotoacústico pode ser originado por diferentes mecanismos, os quais são.⁽⁵⁾

a) Difusão Térmica - o fluxo periódico de calor da amostra na vizinhança do gás gera flutuações de pressão no gás. A principal fonte de sinal acústico é a flutuação térmica periódica do gás que circunda a amostra. Com a iluminação frontal, a oscilação de pressão na célula depende somente da transferência do calor gerado para a camada fronteira do gás.

b) Flexão Termoelástica - um gradiente de temperatura que surge ao longo da espessura faz com que a expansão térmica seja diferente em diferentes pontos perpendiculares ao gradiente. O aquecimento periódico faz com que a amostra sofra uma expansão e contração. A superfície da amostra em contato com o gás, passa a funcionar como um "pistão vibratório". As ondas acústicas geradas são detectadas pelo microfone e contribuem para o sinal. Esse efeito de "curvatura termoelástica" é, essencialmente, devido à existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra, que causa expansão térmica na direção do eixo z. Ele é dominante principalmente em altas frequências.

c) Expansão Térmica - a existência do efeito de expansão térmica exige um aquecimento uniforme da amostra. À amostra, periodicamente aquecida, se expande e se contrai gerando uma onda acústica.

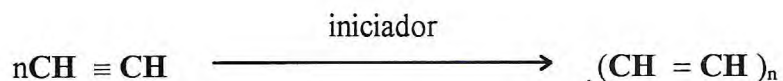
Nas amostras analisadas as frequências foram ajustadas de modo que as contribuições dos processos de expansão térmica e flexão termoelástica são desprezíveis comparadas com a difusão térmica.

2. Polímeros Orgânicos

Usa-se o termo polímero para descrever uma molécula muito grande constituída de muitas unidades moleculares que se repetem. Estas unidades são chamadas monômeros. A reação que faz com que os monômeros se agreguem para constituir o polímero é chamado de polimerização. Na medida em que as reações de polimerização se tornaram melhor conhecidas e que as técnicas se tornaram mais aperfeiçoadas foi possível produzir polímeros com notáveis propriedades físicas.

2.1. Polímeros Condutores⁽⁷⁾

Os polímeros orgânicos são sintetizados por reações de funções de grupos de monômeros. O protótipo de polímero é o poliacetileno, um membro da grande classe dos polímeros vinil. O seu próprio monômero, o acetileno, que é muito conhecido como um gás usado para soldar, contém ligações carbônicas $\text{CH}=\text{CH}$ insaturadas. Em 1958, Natta, Mazzanti e Corradini pela primeira vez converteram o monômero em polímero usando como catalizador $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$ para estimular o início da ligação insaturada dada por



O polímero resultante é conhecido adicionando o prefixo “poli” para o nome do monômero, isto é, poliacetileno e a notação abreviada $(\text{CH})_n$. Poliacetileno é uma molécula planar. Em princípio existem quatro estruturas possíveis de isômeros como, trans-transóide, cis-transóide, trans-cisóide e cis-cisóide como nas figuras abaixo.

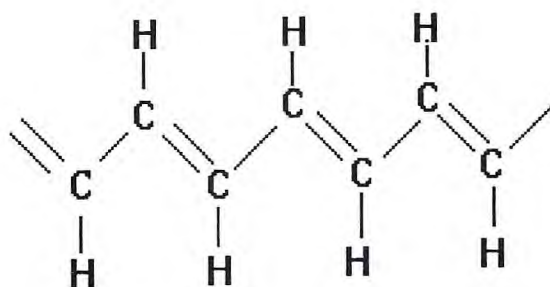


fig.(1.1) - Trans-transóide

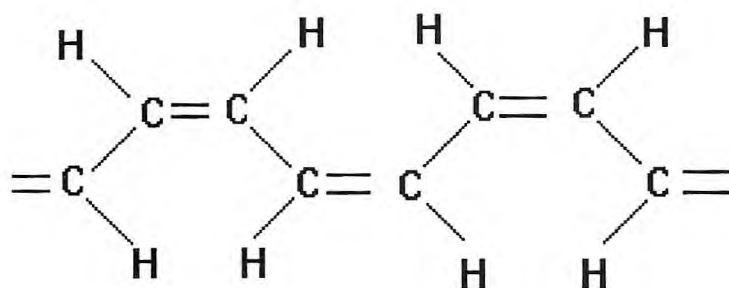


fig.(1.2) - Cis-transóide

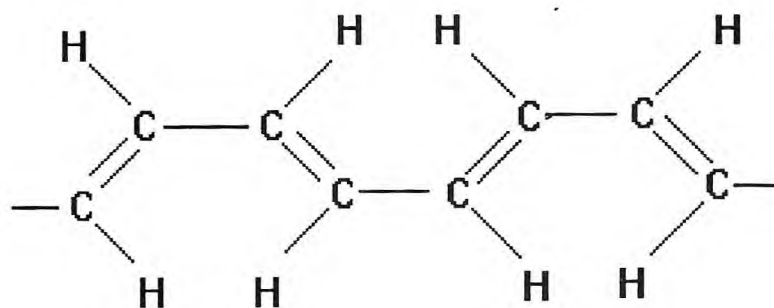


fig.(1.3) - Trans-cisóide

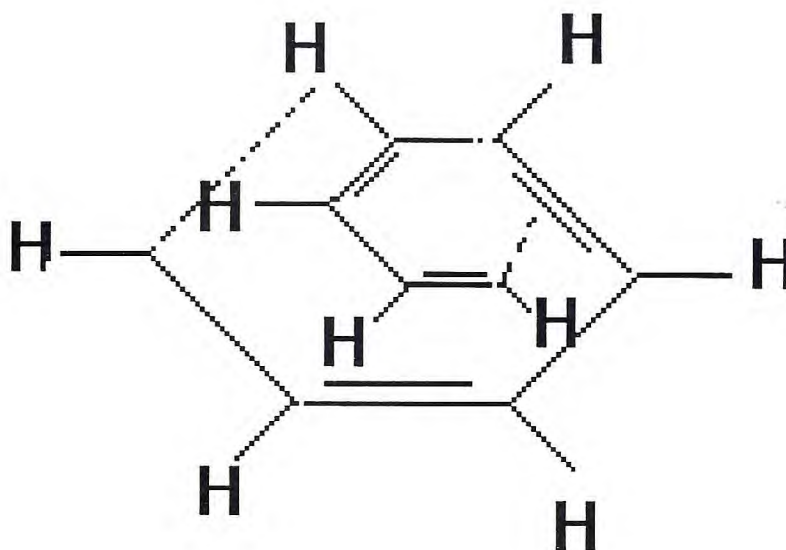


fig.(1.4) - Cis-cisóide

Vários problemas de ordem prática, como a perda de sua condutividade em consequência da rápida oxidação quando exposto ao ar, tornaram difícil o trabalho experimental com o poliacetileno. Muitos esforços foram desenvolvidos no sentido de encontrar um substituto para ele, com os prováveis candidatos sendo os polímeros conjugados cujas estruturas remontassem à do próprio poliacetileno. O polipirrol, um desses candidatos, se destaca como um forte concorrente em aplicações comerciais para polímeros condutores, devido principalmente à sua boa estabilidade química e resistência mecânica. Como outros polímeros condutores, uma vantagem do polipirrol está na facilidade de sintetizá-lo eletroquimicamente e de controlar seu grau de dopagem.

O polipirrol, obtido pela polimerização de anéis de pirrol, apresenta uma cadeia conjugada de ligações π (pi) e σ (sigma), onde os anéis estão ligados através das posições $\alpha - \alpha'$, conforme mostra a fig.(1.5) abaixo.

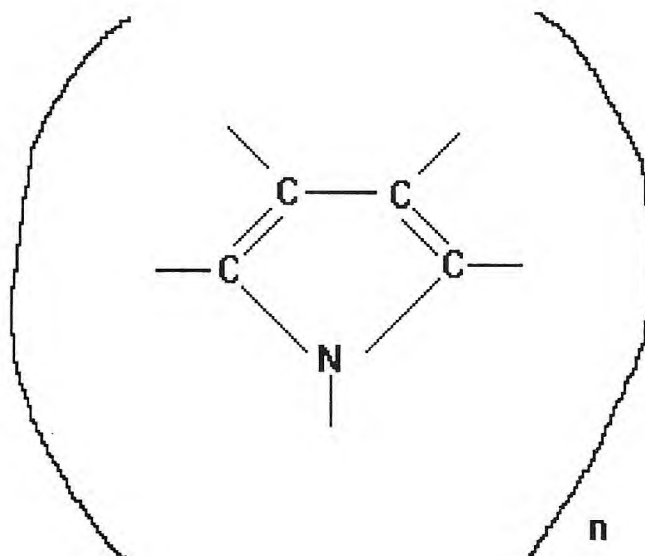


fig.(1.5) - Formula Estrutural do Polipirrol

Um importante passo no desenvolvimento dos polímeros condutores, como o polipirrol, ocorreu em 1979 quando foi mostrado que filmes de polipirrol de alta condutividade e homogeneidade mantinham as mesmas propriedades elétricas e mecânicas depois de destacados do eletrodo no qual foi feita a síntese.

Amostras de polipirrol normalmente preparadas em soluções aquosas têm condutividades entre ~ 0 e 100 S/cm. O uso de técnicas avançadas de síntese leva a filmes de alta qualidade e condutividade superior a 300 S/cm. Outras técnicas aliadas a estas, como o estiramento da amostra polimérica, permitem aumentar a condutividade do polipirrol para 3.0×10^3 S/cm⁽⁶⁾.

Embora existindo vários projetos implementados e até mesmo com aplicações comerciais de componentes à base de polímeros condutores, ainda não existe à caracterização térmica da difusividade desses materiais, de forma que a pesquisa em ciência básica de polímeros não convencionais continua sendo de fundamental importância.

Porisso neste trabalho tivemos como objetivo principal a aplicação do modelo RG para medir a difusividade térmica em filmes poliméricos e especialmente em polímeros condutores como o polipirrol.

No capítulo 2 descrevemos três processos do mecanismo de transporte de calor através da amostra, além dos tipos de câmaras, denominadas célula aberta e célula de dois feixes.

No capítulo 3 descrevemos todo o procedimento experimental desenvolvido para obtermos a medida da difusividade térmica, incluindo a descrição de uma célula de teflon, previamente projetada para fazer a deposição do polipirrol, e o processo de eletrodeposição utilizado para o crescimento dos filmes.

No capítulo 4 apresentamos os resultados e discussões assim como os gráficos e tabela obtidos.

No capítulo 5 apresentamos as conclusões deste trabalho, as nossas perspectivas e sugestões para futuros trabalhos.

Alguns pontos a serem discutidos neste trabalho serão feitos de forma mais pedagógica possível. O nosso intuito é que este material seja usado em nossos Laboratórios como um referencial para trabalhos futuros neste campo da investigação científica.

3. Referências

1. John Tyndall, Proc. R. Soc. London **31**, 307(1881)
2. Wilhehn C. Roentgen, Philos. Mag. **11**, 308(1881)
3. Alexander Granham Bell; On the Production and Reproduction of Sound by Light; Am. J. Science, **120**, 305-324(1880).
4. Rosencwaig and Gersho; Theory of the Photoacoustic Effect with Solids; J. Applied Physics, **47**(1), 64(1976).
5. Rousset, G., Lepoutre, F., Bertrand, L.; Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals; J. Appl. Phys. **54**(5) 2383(1983).
6. Francisco L. dos Santos. Estudo Experimental da Condutividade como Função da Temperatura para Amostras de Polipirrol Condutor. Tese de Mestrado. DF-UFPE. Janeiro de 1994.
7. Norman L. Allinger e outros. Química Orgânica. 2ª edição, Ed. Guanabara Dois.
8. YU Lu. Solitons & Polarons in Conducting Poymers. Copyright © 1988 World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
9. Antônio Pinto Neto. Caracterização Fotoacústica de Semicondutores: Propriedades Ópticas, Térmicas e de Transporte. Tese de Doutorado. Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP-S.P. (1990).

Capítulo 2

Mecanismos de Transporte de Calor

1. Introdução.

Na condução térmica um fluxo estacionário de calor propagando-se através de uma barra longa, produz um gradiente de temperatura em sua extensão. A grandeza que relaciona o fluxo de calor ao gradiente de temperatura é definida como sendo o coeficiente de condutividade térmica. Durante o processo, as partículas sofrem frequentes colisões até a energia calorífica se difundir através de todo o material. Isto implica que o processo de transferência de energia térmica é aleatório.

Medidas de condutividade térmica podem fornecer a natureza do transporte térmico no sólido, isto é, se ele é feito por portadores de carga(elétrons) ou pelas vibrações da rede(fónons)⁽³⁾.

Da teoria cinética dos gases a condutividade térmica é dada por

$$k = \frac{1}{3} C v \lambda \quad (2-1)$$

onde, v é a velocidade do som no meio, C é a capacidade calorífica por unidade de volume e λ é o livre caminho médio dos portadores de calor. Em geral, k possui as duas contribuições,

$$k = k_e + k_f \quad (2-2)$$

sendo uma ou outra predominante. Por exemplo, para os metais os portadores majoritários são os elétrons e daí

$$k \approx k_e \quad (2-3)$$

enquanto que para outros materiais onde os portadores majoritários são os fónons, temos

$$k \approx k_f \quad (2-4)$$

Neste capítulo discutiremos três processos de transporte de calor: difusão térmica, efeito termoelástico e expansão térmica

2. Difusão do Calor

A importância do fluxo de calor, que sai da amostra e aquece o gás, foi identificado por Parker⁽¹¹⁾ e subsequentemente, Rosencwaig-Gersho⁽¹⁾ propuseram um modelo unidimensional e atribuíram a geração do sinal como consequência da camada vizinha do gás. Esse modelo é chamado de “Pistão Térmico”⁽¹⁾ e descreve com grande sucesso a dependência do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação, às propriedades ópticas e térmicas da amostra e às propriedades térmicas do gás. O problema do contato amostra-gás, que induz uma resistência térmica no acoplamento, foi estudado por Vargas⁽⁷⁾. O efeito do volume de gás residual do microfone e, principalmente, o processo de flutuação da pressão na célula, que é tratado como isocórico-adiabático, foi estudado por Korpium-Buchener⁽¹⁴⁾.

A difusão do calor em materiais dielétricos ou não, depende intensamente da densidade e da natureza das imperfeições encontradas na rede cristalina. Os defeitos microestruturais, como poros e rugosidades, afetam em muito a difusão do calor. Impurezas podem inibir o processo de difusão térmica, mas, a eficiência no transporte de calor e o processo de difusão térmica dependem da qualidade do material.

A grandeza física utilizada para medir a difusão do calor é a difusividade térmica. A difusividade térmica está relacionada com a velocidade que o calor se propaga em um

meio. A difusividade térmica se constitui um bom parâmetro na caracterização térmica dos materiais, por ela ser única para cada material. A sua determinação nos leva, indiretamente, à medida da condutividade térmica, desde que a densidade e o calor específico do material sejam conhecidos. Dentre os métodos experimentais usados para a medida da Difusividade Térmica, utilizaremos o efeito fotoacústico, por sua simplicidade aliada a uma grande precisão dos resultados.

Após a absorção de radiação pelo material, ocorrem processos de transferência de energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a radiação penetrou. A transmissão de energia térmica para o resto do material, através da condução, caracteriza a difusão térmica. Uma fina camada de gás em contato direto com a amostra põe-se a vibrar sob a ação do calor a ela transferida, em um movimento semelhante ao de um pistão térmico. O tratamento teórico deste modelo foi apresentado pela primeira vez por Rosencwaig-Gersho⁽¹⁾.

Para encontrar a flutuação de pressão δP na célula mostrado na fig.(2.1) abaixo, usamos o modelo de Rosencwaig-Gersho⁽¹⁾ para produção de sinal PA. De acordo com esse modelo a flutuação de pressão no efeito PA é somente devido ao fluxo de calor, resultando na absorção da luz, dentro da câmara PA. Admitindo que o ar na câmara PA responde adiabaticamente, a pressão acústica é dada por

$$\delta P = (\gamma P_0 / T_0) \langle T_g \rangle \quad (2-5)$$

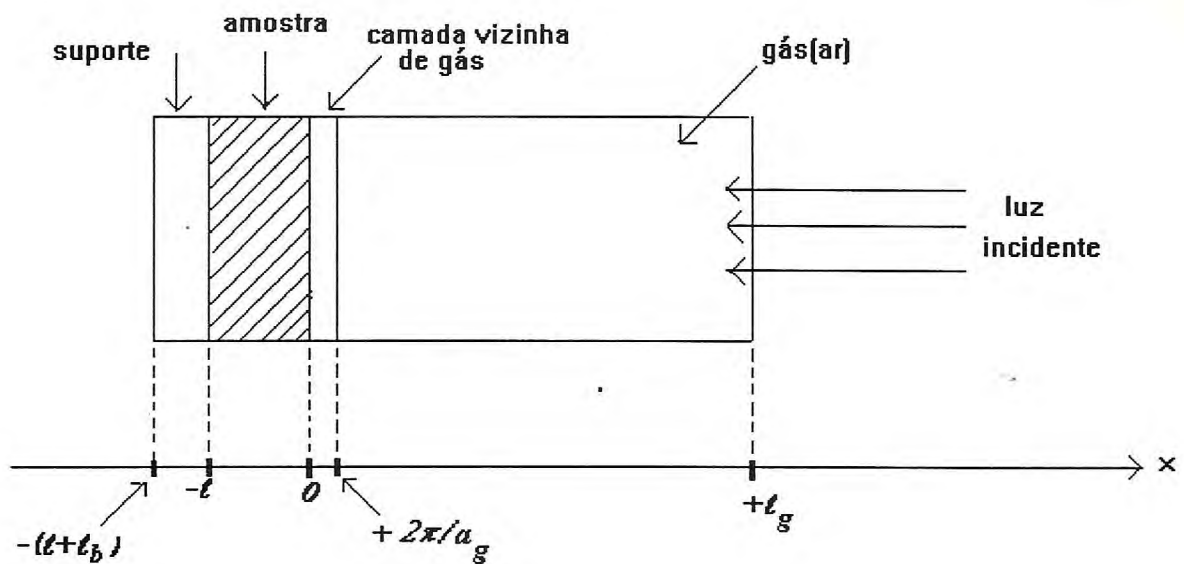


fig. (2.1) - Modelo de Célula Cilíndrica

onde T_0 é a temperatura ambiente e $\langle T_g \rangle$ é a flutuação média da temperatura na câmara PA (na região $x = \pm l_g$ a $x = 0$). A flutuação de temperatura no sistema amostra-gás-câmara, é obtido da solução da equação de difusão térmica no sistema esquematizado na fig.(2.1). Admitindo-se que um feixe de luz modulada com frequência $\omega = 2\pi f$, com uma intensidade $I_0 \exp(j\omega t)$ incide sobre uma amostra com coeficiente de absorção óptica β e tempo de relaxação não radiativo τ para o comprimento de onda incidente pode ser descrito pelas equações de difusão de calor (para a configuração OPC).

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad (\text{GÁS}) \quad (2-6a)$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + f(x, t) \quad (\text{AMOSTRA}) \quad (2-6b)$$

$$\frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b}{\partial t} \quad (\text{SUPORTE}) \quad (2-6c)$$

sujeitas às condições de contorno: $T_i = T_j$ e $k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} = k_j \frac{\partial T_j}{\partial x}$

Foi analisado um modelo unidimensional do fluxo de calor numa simples célula cilíndrica como é mostrada na fig.(2.1). A célula tem um diâmetro D e comprimento L. O comprimento L é pequeno comparado ao comprimento de onda do sinal acústico, e o microfone(não mostrado) detecta a pressão média produzida na célula. A amostra é considerada na forma de um disco com diâmetro D e espessura ℓ . A amostra é colocada entre a parte da célula que esta exposta ao gás(ar) e a superfície interna do suporte, que é um condutor térmico de espessura ℓ_b . O comprimento ℓ_g da coluna de gás na célula é então dado por $\ell_g = L - \ell - \ell_b$. Desde que o gás e o suporte não estão absorvendo luz, podem ser definidos os seguintes parâmetros:

k_i - a condutividade térmica do material i (cal/cm.seg.°C)

ρ_i - a densidade do material i (g/cm³)

c_i - o calor específico do material i (cal/g.°C)

$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$ - a difusividade térmica do material i (cm²/seg)

$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ - o coeficiente de difusão térmica do material i (cm⁻¹)

$\mu_i = .1/a_i$ - o comprimento de difusão térmica do material i (cm).

i pode ser substituído por s, g e b para representar a amostra, o gás e o suporte, respectivamente.

ω - indica a frequência modulada da luz incidente em radianos/segundo.

Para uma fonte de luz monocromática sinusoidalmente modulada com comprimento de onda λ , a intensidade do feixe incidente sobre a amostra é dada por

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (2-7)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente (W/cm^2). Desde que β é o coeficiente de absorção óptica da amostra para um comprimento de onda λ , a densidade de calor produzida em qualquer ponto x devido à luz absorvida neste ponto é dada por

$$\frac{1}{2} \beta I_0 \exp(\beta x) (1 + \cos \omega t)$$

onde x assume valores negativos no intervalo $x = 0$ à $x = -\ell$, com a luz incidente em $x = 0$. Observe na figura que a coluna de ar vai desde $x = 0$ à $x = \ell_g$ e o suporte de $x = -\ell$ à $x = -(\ell + \ell_b)$.

A equação de difusão térmica para a amostra, levando-se em conta o calor distribuído pela fonte, pode ser escrita

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (2-8)$$

para $-\ell \leq x \leq 0$

com $A = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s}$ onde T é a temperatura e η é a eficiência de transformação em calor

da luz absorvida com comprimento de onda λ isto é, a quantidade de energia que é convertida em calor por processo de desexcitação não radiativo. Para a maioria dos

sólidos opacos à temperatura ambiente faz-se $\eta = 1$. Para o suporte e o gás, as equações de difusão de calor podem ser,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad -l - l_b \leq x \leq -l \quad (2-9)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2-10)$$

A parte real da solução complexa $\phi(x, t)$ das equações (2-8), (2-9) e (2-10) é a solução de interesse físico e representa a temperatura na célula vinculada à temperatura ambiente como função da posição e do tempo. Assim a temperatura na célula é dada por

$$T(x, t) = \text{Re}[\phi(x, t)] + \phi_0, \quad (2-11)$$

onde Re representa a "parte real de" e ϕ_0 é a temperatura ambiente.

A solução completa das equações (2-8), (2-9) e (2-10) é obtida aplicando as condições de contorno apropriada para temperatura e a continuidade do fluxo de calor, fazendo-se $x = 0$ e $x = -l$. E a temperatura nas paredes da célula entre $x = +l_g$ e $x = -l - l_b$, é a ambiente.

A solução geral para $\phi(x, t)$ na célula desprezando os transientes pode ser escrita por

$$\phi(x, t) = \left(\frac{1}{\ell} \right) (x + l + l_b) W_0 + W \exp[\sigma_b(x + l) + j\omega t],$$

$$\text{para} \quad -l - l_b \leq x \leq -l, \quad (2-12)$$

$$\phi(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(j\omega t),$$

$$\text{para} \quad -l \leq x \leq 0 \quad (2-13)$$

$$\phi(x,t) = \left(1 - \frac{x}{\ell_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t), \quad \text{p/ } 0 \leq x \leq \ell_g \quad (2-14)$$

onde W, U, V, E e θ são constantes complexas, e_1, e_2, d, W_0 e θ_0 são constantes reais, e

$$\sigma_i = (1 + j)a_i \quad \text{com} \quad a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$$

Em particular θ e W representam as amplitudes complexas da temperatura para o contorno amostra-gás ($x = 0$) e o contorno amostra-suporte ($x = \ell$) respectivamente. A solução para o suporte e para o gás faz uso de que a temperatura relativa do ambiente é zero no interior da célula. As quantidades W_0 e θ_0 indicam as componentes dc da temperatura relativa do ambiente para a superfície da amostra desde $x = -\ell$ a $x = 0$, respectivamente. As quantidades E e d , determinadas pela função da força na equação (2-8), são dadas por

$$d = -\frac{A}{\beta^2}, \quad (2-15)$$

$$e \quad E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}, \quad (2-16)$$

Na solução geral, a equação (2-14), foi omitida a componente exponencial crescente das soluções para o gás e o suporte, porque para todas as frequências ω de interesse, o comprimento de difusão térmica é pequeno comparado ao comprimento do material. Isto é, $\mu_b \ll \ell_b$ e $\mu_g \ll \ell_g$ ($\mu_g \sim 0,02\text{cm}$ para o ar quando $\omega = 630\text{Hz}$), e por isso as componentes sinusoidal destas soluções são suficientemente amortecidas de modo que elas sejam efetivamente zero nas paredes da célula. Enquanto isso, as componentes

exponenciais crescentes das soluções, terão coeficientes que são essencialmente zero para satisfazer a temperatura vinculada às paredes da célula.

A temperatura e as condições de continuidade do fluxo para a superfície da amostra são dadas por

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t), \quad (2-17)$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t), \quad (2-18)$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(0, t) = k_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(0, t), \quad (2-19)$$

e

$$k_b \frac{\partial \phi_b}{\partial x}(-l, t) = k_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(-l, t), \quad (2-20)$$

onde os sub-índices s, b e g identificam a solução da equação (2-14) para a temperatura na amostra, suporte e gás, respectivamente. Estes vínculos aplicados separadamente para a componente dc e a componente sinusoidal da solução. Das equações (2-17 à 2-20), obtemos as componentes dc da solução

$$\theta_0 = e_1 + d \quad (2-21)$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l + d \exp(-\beta l) \quad (2-22)$$

$$-\left(\frac{k_g}{l_g}\right) \theta_0 = k_s e_2 + k_s \beta d \quad (2-23)$$

$$\left(\frac{k_b}{l_b}\right) W = k_s e_2 + k_s \beta d \exp(-\beta l) \quad (2-24)$$

$$W = U \exp(-\sigma \ell) + V \exp(\sigma \ell) - E \exp(-\beta \ell) \quad (2-26)$$

$$-k \sigma \theta = k \sigma U - k \sigma V - k \beta E \quad (2-27)$$

$$k \sigma W = U \exp(-\sigma \ell) - k \sigma V \exp(\sigma \ell) - k \beta E \exp(-\beta \ell) \quad (2-28)$$

Estas equações(2-25 à 2-28) juntas com a expressão de E na equação(1-15) determina os coeficientes U, V, W e θ . Por isso as soluções para as equações(2-21 a 2-28) permitem a calcular a distribuição de temperatura, na célula em termos dos parâmetros óptico, térmico e geométrico do sistema. A solução para θ em $x=0$ é dada por

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (r+1)(b+1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell) + 2(b-r)\exp(-\beta \ell)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell)} \right] \quad (2-29)$$

onde

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad (2-30)$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad (2-31)$$

$$r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s} \quad (2-32)$$

e como foi estabelecido antes $\sigma_s = (1+j)a_s$. Assim, a equação (2-29) pode ser calculada para parâmetros de valores específicos produzindo um número complexo cuja partes real e imaginária θ_1 e θ_2 respectivamente, determinam as componentes em fase e quadratura da variação periódica de temperatura na superfície da amostra em $x = 0$. Especificamente, a temperatura em $x = 0$ é dada por

$$T(0,t) = \phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t \quad (2-33)$$

quadratura da variação periódica de temperatura na superfície da amostra em $x = 0$.

Especificamente, a temperatura em $x = 0$ é dada por

$$T(0,t) = \phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t \quad (2-33)$$

onde ϕ é a temperatura ambiente para as paredes da célula e θ_0 é o acréscimo na temperatura devido à componente do estado estacionário do calor absorvido, θ_1 e θ_2 são parâmetros que dependem de σ_i , l_i , ... ou seja, podemos escrever θ_1 e θ_2 na forma $\theta_1 = \theta_1(\sigma_i, l_i, \dots)$ e $\theta_2 = \theta_2(\sigma_i, l_i, \dots)$, os quais podem ser obtidos da equação (2-29).

3. Efeito Termoelástico

O sinal fotoacústico também pode ser gerado por outro tipo de mecanismo, quando o material aquecido apresenta uma expansão térmica não uniforme. Isto constitui o efeito termoelástico e provoca dois efeitos diferentes no material, que dependem da constante de expansão térmica e da velocidade de propagação do som.

No primeiro efeito, o aquecimento periódico faz com que toda a amostra sofra expansão ou contração, e sua superfície passa a funcionar como um "Pistão Vibratório"⁽³⁾. Ondas acústicas são geradas e detectadas pelo microfone, contribuindo para o sinal fotoacústico, principalmente para frequências mais elevadas de modulação. Esse efeito é dominante em amostras com baixo coeficiente de absorção óptica, e não depende do comprimento de difusão, uma vez que toda a absorção deve contribuir para a expansão térmica.

temperatura na espessura provoca uma “Flexão Termoelástica”, que contribui para o sinal fotoacústico. Esse efeito é similar ao efeito “gongo”⁽⁹⁾ produzido no tambor, quando uma batida no centro provoca vibrações no plano.

As contribuições termoelásticas para o sinal fotoacústico foram demonstradas por Rousset⁽¹⁵⁾ e Charpentier⁽⁹⁾. O modelo teórico proposto da solução geral para as equações termoelásticas, onde são previstos deslocamentos em duas direções da amostra

u_r na direção radial

u_x na direção normal ao plano da amostra.

A fig.(2.2) representa esquematicamente o efeito termoelástico. Os deslocamentos radial e normal são dados por [2] e [16].

$$u_r(r, x) = r \alpha_T (\langle \tau \rangle + \langle T \rangle) \quad (2-34)$$

$$u_x(r, x) = \alpha_T \left\{ \frac{(R')^2 - r^2}{2} \langle \tau \rangle + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \ell_S \langle T \rangle - \frac{\nu}{1 - \nu} \left[\left(x^2 - \frac{\ell_S^2}{4} \right) \langle \tau \rangle + 2 \left(x - \frac{\ell_S}{2} \right) \langle T \rangle \right] \right\} \quad (2-35)$$

onde $\langle \tau \rangle$ representa o valor médio do gradiente de temperatura e $\langle T \rangle$, o valor médio da

temperatura na direção x, sendo dados por

temperatura na direção x, sendo dados por

$$\langle \tau \rangle = \frac{12}{l_s^3} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} x \theta_s dx \quad (2-36)$$

$$\langle T \rangle = \frac{1}{l_s} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} \theta_s dx \quad (2-37)$$

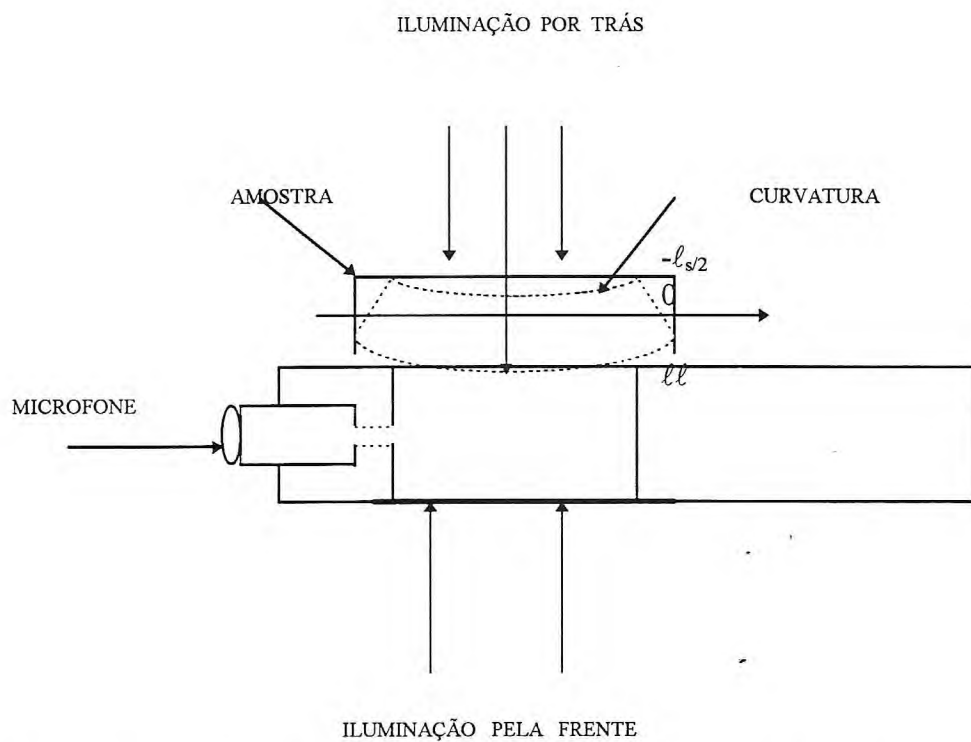


Fig. (2.2). MODELO DE CÉLULA DE DOIS FEIXES PARA O EFEITO TERMOELÁSTICO

θ_s é calculado a partir da equação

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}, t\right) = \frac{-1}{k_s \sigma_s} \int_{-\frac{l_r}{2}}^{\frac{l_r}{2}} \left[\frac{(b-1)e^{-\sigma_r\left(x+\frac{l_r}{2}\right)} - (b+1)e^{\sigma_r\left(x+\frac{l_r}{2}\right)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_r l_r} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_r l_r}} \right] f(x, t) dx \quad (2-38)$$

onde $b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}$, $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ e $r = (1+j) \frac{\beta}{2a_s} = \frac{\beta}{\sigma_s}$ (2-39)

Considerando-se a absorção superficial, para uma profundidade x_o . Daí, substituindo-se o termo de fonte de calor, $f(x_o) = -\beta_s I_o \delta(x_o)$, na equação (2-38) obtém-se

$$\theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta_s I_o}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh\left[\sigma_s\left(x \pm \frac{l_r}{2}\right)\right]}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2-40)$$

onde β_s é o coeficiente de absorção adimensional; o sinal “+” indica incidência frontal e “-”, indica incidência trazeira. Nesta geometria os parâmetros utilizados são

r, z , são coordenadas radial e normal

R', R , são os raios da amostra e da célula

α_T , é o coeficiente de expansão térmica da amostra

ν , é a razão de Poisson.

3.1 Incidência Traseira

Resolvendo a equação (2-40) para incidência traseira e substituindo na equação (2-36) e (2-37), podemos avaliar o deslocamento $u_x(r, x)$.

Na região de frequência, onde a amostra é termicamente grossa ($\mu_s \ll l_s$), o efeito de curvatura termoelástico por si mesmo é dominante⁽¹⁵⁾ quando $R > l_s$ e o valor de $u_x(r, x)$ em $x = l_s/2$ é

$$u_x\left(r, \frac{l_s}{2}\right) = \alpha_T \left\{ \frac{6[(R)^2 - r^2]}{l_s^3 \sigma_s^3 k_s} \beta I_0 \left(\frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right\} \quad (2-41)$$

a contribuição deste deslocamento, para a pressão na célula é dada por

$$P_{ac} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int 2\pi \mu_g u_x\left(r, \frac{l_s}{2}\right) dr \quad (2-42)$$

ou seja

$$P_{ac} = \frac{3\gamma P_0 \beta I_0 (R)^4}{R^2 l_s^3 \sigma_s^2 k_s l_g \sigma_g} \alpha_T \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left(\frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \quad (2-43)$$

A contribuição para a pressão, devido ao efeito de difusão do calor é

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0}{T_0 l_g} \int_0^{l_s/2} 2\pi \mu_g \theta_s \left(\frac{l_s}{2} \right) e^{-\sigma_s x} dx \quad (2-44)$$

usando $\theta_s(l/2)$ dado na equação (2-40), obtemos

$$P_{th} = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} \quad (2-45)$$

Segundo McDonald e Wetzel⁽¹²⁾, a pressão total na célula é dada por

$$P = P_{th} + P_{ac} \quad (2-46)$$

e daí a pressão para iluminação trazeira será

$$P_T = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \left[\frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} + \frac{3 T_o (R')^4}{R^3 l_s^3 \sigma_s} \alpha_T \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (2-47)$$

3.2 Incidência Frontal

Usando a equação (2-41) com essa configuração de iluminação, obtemos o deslocamento u_x de forma semelhante ao caso anterior, assim

$$u_x = \left(r, \frac{l_s}{2} \right) = \alpha_T \left\{ \frac{6 \left[(R')^2 - r^2 \right]}{l_s^3 \sigma_s^3 k_s} \beta I_o \left(\frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right\} \quad (2-48)$$

das equações (2-41) e (2-48), calculamos as equações (2-43) e (2-45). A pressão total na célula será

$$P_F = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \left[\frac{\cosh \sigma_s l_s}{\sinh \sigma_s l_s} + \frac{3 T_o (R')^4}{R^3 l_s^3 \sigma_s} \alpha_T \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (2-49)$$

4. Expansão Térmica

Efeitos da expansão térmica do sólido, chamado de "Pistão Mecânico", foram estudadas por McDonald- Wetzel⁽¹²⁾, onde amostras de grande espessura e fraca absorção, eram utilizadas. Os efeitos que dependem de um tratamento tridimensional foram estudadas por McDonald⁽¹³⁾, Chow⁽⁸⁾, Quimby⁽⁴⁾.

Ao contrário da contribuição termoelástica, a existência do efeito de expansão térmica exige um aquecimento uniforme da amostra.

Esse mecanismo foi explorado por Baesso⁽³⁾ para determinar os tempos de relaxação não radiativos e os de difusão térmica de centros absorvedores em uma matriz de vidro soda-lime moído.

O conjunto de equações na forma unidimensional, abaixo, acopladas, descrevem a difusão térmica para a fig.(2.2).

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_g(x,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \theta_g(x,t) = 0 \quad (l_g + l_s/2) < x < l_s/2 \quad (2-50a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_b(x,t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \theta_b(x,t) = 0 \quad -l_s/2 < x < (-l_s/2 + l_b) \quad (2-50b)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta_s(x,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \theta_s(x,t) = f(x,t) \quad l_s/2 < x < (-l_s/2) \quad (2-50c)$$

Elas podem ser resolvidas para o caso onde não haja transferência de calor para o gás, com as condições de contornos $\theta_i(x) = \theta_j(x)$ para a temperatura; e

$$k_s \frac{\partial}{\partial x} \theta_s(0) = 0; \quad k_s \frac{\partial}{\partial x} \theta_s(-\ell) = k_b \frac{\partial}{\partial x} \theta_b(-\ell) \quad (2-51)$$

para o fluxo de calor.

A expressão encontrada para a temperatura média na amostra é dada por

$$\Delta T = \frac{1}{l_s} \int_{-\ell}^0 \theta_s(x) dx \quad (2-52)$$

sendo

$$\theta_s(x) = \frac{E}{F} \left\{ \left[(r-b)e^{-\beta \ell} - (1+b)re^{\ell s \sigma_s} \right] e^{\sigma_s x} + \left[(r-b)e^{-\beta \ell} - (1-b)re^{-\ell s \sigma_s} \right] e^{-\sigma_s x} + e^{\beta x} \right\} \quad (2-53)$$

onde

$$E = \frac{-\beta l_0}{\sigma_s^2 k_s (r^2 - 1)} \frac{1}{(1 + j\omega r)} \quad (2-54)$$

$$F = \left[(1+b)e^{\sigma_s \ell s} - (1-b)e^{-\sigma_s \ell s} \right] \quad (2-55)$$

O valor médio de $\theta_s(x)$ encontrado para um caso geral é

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l_s} \left[\left(1 - e^{-\beta \ell} \right) - r^2 - \frac{r(r-b)e^{-\beta \ell} \left(e^{\sigma_s \ell s} - e^{-\sigma_s \ell s} + 2br \right)}{(1+b)e^{\sigma_s \ell s} - (1-b)e^{-\sigma_s \ell s}} \right] \quad (2-56)$$

$$\Delta x = \ell_s \alpha_T \Delta T \quad (2-57)$$

onde α_T é o coeficiente de expansão térmica da amostra.

E a variação de pressão na célula, devida á essa expansão térmica será

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_s}{\ell_s} \alpha_T \Delta T e^{i\omega t} \quad (2-58)$$

Para simplificar essa expressão e estudar os casos limites de interesse, primeiramente foi considerado $b \gg 1$, isto é, a condutividade térmica da amostra em questão é muito menor do que a do suporte e a equação (2-56) torna-se

$$\Delta T \cong \frac{E}{\beta \ell_s} \left\{ \left(1 - e^{\beta \ell_s} \right) - r^2 - r \left[\frac{\left(\frac{r}{b} - 1 \right) e^{-\beta \ell_s} \left(e^{\sigma s \ell_s} - e^{-\sigma s \ell_s} \right) + 2}{e^{\sigma s \ell_s} + e^{-\sigma s \ell_s}} \right] \right\} \quad (2-59)$$

no limite termicamente grosso, onde temos $\sigma_s \ell_s \gg 1$ e $\sigma/b \approx 0$, esta expressão se reduz a forma

$$\Delta T \approx \frac{E}{\beta \ell_s} \left[\left(1 - e^{-\beta \ell_s} \right) - r^2 + r e^{-\beta \ell_s} \right] \quad (2-60)$$

e para o caso da amostra transparente, onde $\beta \ell_s \ll 1$, pondo $e^{\beta \ell_s} \approx 1 + \beta \ell_s$, na equação (2-60) fica

$$\Delta T \approx -(r+1) \frac{\beta I_0}{\sigma_s^2 k_s (r^2 - 1)} \frac{1}{(1 + j\omega\tau)} \approx \frac{-\beta I_0}{\sigma_s^2 k_s \left(\frac{\beta}{\sigma_s} - 1 \right)} \frac{1}{(1 + j\omega\tau)} \quad (2-61)$$

5. Referências

1. A. Rosencwaig and A. Gersho; Theory of the Photoacoustic Effect with Solids; J. Appl. Physics, **47**(1) 64 (1976).
2. A. Graham Bell; On the Production and Reproduction of Sound by Light; Am. J. Science, **120** 305-324 (1880).
3. A. C. Bento; Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica; Tese de Doutorado, dezembro(1990).
4. R. S. Quimby and W.M. Yen; Three-dimensional Heat-Flow Effect in Photoacoustic Spectroscopy of Solids; Appl. Phys. Lett. **35**(1) 43 (1979).
5. M. J. Adams and G. F. Kirkbright; Thermal Diffusivity and Thickness Measurements for Solid Samples Utilising the Photoacoustic Effect; Analyst, **102** 678-682 (1977).
6. C. L. Cesar, H. Vargas, J. Mendes Filho and L. C. M. Miranda; Photoacoustic Determination of Thermal Diffusivity of Solids: Application to CdS; Appl. Phys. Lett. **43**(6) 555(1983).
7. C. L. Cesar, H. Vargas, J. A. Meyer and L. C. M. Miranda; Photoacoustic Effect in Solids; Physical Review Letters, **42**(23) 1570-73 (1979).
8. H. C. Chow; Theory of Three-dimensional Photoacoustic Effect with Solids; J. Appl. Phys. **51**(8) 4053-58 (1980).
9. P. Charpentier; F. Lepoutre and L. Bertrand; Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity Description of the "Drum Effect"; J. Appl. Phys. **53**(1) 608-614 (1982).
10. M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda; Open Photoacoustic Cell Spectroscopy; Meas. Sci. Technol. **2** 325-330 (1991).

11. Parker, J. G.; Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique; Appl. Opt. 12 2974 (1973).
12. McDonald, F. A., Wetzel Jr., G. C.; Generalized Theory of the Photoacoustic Effect; J. Appl. Phys. 49(4) 2313 (1978).
13. McDonald, F. A.; J. Opt. Soc. Am. 70 555 (1980).
14. Korpium, P., Buchener; On the Thermodynamics of the Photoacoustic Effect of Condensed Matter in Gas Cells; Appl. Phys. B 30 121 (1983).
15. Rousset, G., Lepoutre, F., Bertrand, L.; Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals; J. Appl. Phys. 54(5) 2383 (1983).

Capítulo 3

Medida da Difusividade Térmica

1.Introdução

A medida da difusividade térmica foi realizada em uma configuração de célula aberta⁽¹⁵⁾, esquematizada na fig.(3.1)

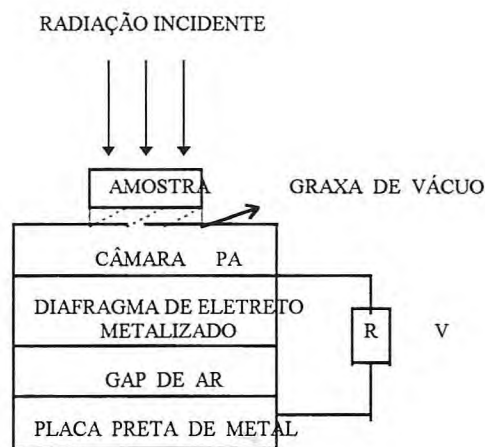


fig. (3.1) - Célula Aberta

Quando a difusão térmica é predominante para a geração do sinal fotoacústico e a absorção da radiação incidente se dá na superfície da amostra, a voltagem de saída do microfone, na configuração de célula aberta⁽¹⁵⁾ é dada por:

$$V = V_0 \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} \frac{\beta \cdot I_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \frac{\left(1 - e^{-\sigma_g l_g}\right)}{\sinh(\sigma_s l_s)} e^{j\omega t} \quad (3-1)$$

onde

$$V_0 = \frac{\ell_b \ell_m \sigma_0}{(\ell_b \varepsilon + \ell_m \varepsilon_0)}$$

$$\tau_E = RC$$

β é o coeficiente de absorção da superfície

I_0 é a intensidade da radiação incidente

$$\sigma_i = (1 + j)a_i$$

$$a_i = \left(\frac{\pi f}{\alpha_i} \right)^{1/2} \quad \text{é o coeficiente de difusão térmica do material } i.$$

$\omega = 2\pi f$, f é a frequência de modulação da radiação incidente

ℓ_i, k_i, α_i , é a espessura, a condutividade térmica e a difusividade térmica do material

i , respectivamente.

$$j = \sqrt{-1}$$

Podemos escrever a equação (3-1) na forma $V = |V|e^{j\phi_V}$. Para isso

vamos denominar os seguintes fatores

$$R = \frac{j\omega\tau_E}{1 + j\omega\tau_E} = |R|e^{j\phi_R}$$

$$U = \sigma_g \sigma_s = |U|e^{j\phi_U}$$

$$G = 1 - e^{-\sigma g l} g = |G| e^{j\phi_G}$$

$$S = \sinh(\sigma_S l_S) = |S| e^{j\phi_S}$$

$$V_0' = \frac{V \beta' I}{T \ell k}$$

Com isso podemos reescrever a eq. (3-1) como:

$$V = \frac{V_0' |R| e^{j\phi_R} |G| e^{j\phi_G}}{|U| e^{j\phi_U} |S| e^{j\phi_S}} e^{j\omega t} = |V| e^{j\phi_V} \quad (3-2)$$

onde $|V| = \frac{V_0' |R| |G|}{|U| |S|}$ e

$$j\phi_V = j(\omega t + \phi_R - \phi_U + \phi_G - \phi_S)$$

então $V = |V| e^{j\phi_V}$

Explicitando cada um dos fatores temos:

$$R = \frac{j\omega\tau_E (1 - j\omega\tau_E)}{(1 + j\omega\tau_E)(1 - j\omega\tau_E)} = \frac{j\omega\tau_E + (\omega\tau_E)^2}{1 + (\omega\tau_E)^2} = \frac{[(\omega\tau_E)^4 + (\omega\tau_E)^2]^{1/2}}{1 + (\omega\tau_E)^2} e^{j\phi_R}$$

$$|R| = \frac{\omega\tau_E}{\left[1 + (\omega\tau_E)^2\right]^{1/2}} \quad \text{e} \quad \phi_R = \text{atan}\left[\frac{1}{\omega\tau_E}\right]$$

$$U = \sigma_g \sigma_s = (1+j)a_g(1+j)a_s = (1+2j-1)a_g a_s = 2ja_g a_s = 2a_g a_s e^{j\phi_U}$$

$$|U| = 2a_g a_s \quad \text{e} \quad \phi_U = \text{atan}\left[\frac{2a_s a_g}{\rightarrow 0}\right] = \frac{\pi}{2}$$

$$G = 1 - e^{-\sigma_g l_g} = 1 - e^{-(1+g)a_g} = 1 - e^{-a_g l_g} [\cos(a_g l_g - j \text{sen} a_g l_g)]$$

$$|G| = \left[\left(1 - e^{-a_g l_g} \cos(a_g l_g)\right)^2 + \left(e^{-a_g l_g} \text{sen}(a_g l_g)\right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{e} \quad \phi_G = \text{atan}\left[\frac{e^{-a_g l_g} \text{sen}(a_g l_g)}{1 - e^{-a_g l_g} \cos(a_g l_g)}\right]$$

$$\begin{aligned}
S &= \sinh(\sigma_s l_s) = \frac{e^{\sigma_s l_s} - e^{-\sigma_s l_s}}{2} = \frac{e^{(1+j)a_s l_s} - e^{-(1+j)a_s l_s}}{2} \\
&= \frac{e^{a_s l_s}}{2} [\cos(a_s l_s) + j \sin(a_s l_s)] - \frac{e^{-a_s l_s}}{2} [\cos(a_s l_s) - j \sin(a_s l_s)] \\
&= \cos(a_s l_s) \left[\frac{e^{a_s l_s} - e^{-a_s l_s}}{2} \right] + j \sin(a_s l_s) \left[\frac{e^{a_s l_s} + e^{-a_s l_s}}{2} \right] \\
&= \cos(a_s l_s) \sinh(a_s l_s) + j \sin(a_s l_s) \cosh(a_s l_s)
\end{aligned}$$

$$|S| = \left\{ [\cos(a_s l_s) \sinh(a_s l_s)]^2 + [\sin(a_s l_s) \cosh(a_s l_s)]^2 \right\}^{1/2}$$

$$\phi_s = a \tan \left[\frac{\sin(a_s l_s) \cosh(a_s l_s)}{\cos(a_s l_s) \sinh(a_s l_s)} \right]$$

Substituindo os respectivos módulos e fases dos fatores acima, na eq. (3-2), teremos:

$$|V| = V_0' \frac{\omega \tau_E}{[1 + (\omega \tau_E)^2]^{1/2}} \frac{\left[\left(1 - e^{-a_g l_g} \cos(a_g l_g) \right)^2 + \left(e^{-a_g l_g} \sin(a_g l_g) \right)^2 \right]^{1/2}}{2 a_g a_s \left\{ [\cos(a_s l_s) \sinh(a_s l_s)]^2 + [\sin(a_s l_s) \cosh(a_s l_s)]^2 \right\}^{1/2}}$$

(3-3a)

$$\phi_V = \omega t + a \tan \left[\frac{1}{\omega \tau_E} \right] - \frac{\pi}{2} + a \tan \left[\frac{e^{-a_g l_g} \operatorname{sen}(a_g l_g)}{1 - e^{-a_g l_g} \cos(a_g l_g)} \right] - a \tan \left[\frac{\operatorname{sen}(a_s l_s) \cosh(a_s l_s)}{\cos(a_s l_s) \operatorname{senh}(a_s l_s)} \right]$$

(3-3b)

Este é o caso geral, para o qual a absorção se dá na superfície e a difusão térmica é o mecanismo predominante.

A partir desta equação podemos analisar os dois regimes em que a amostra é submetida.

a) Para uma amostra termicamente fina, temos ($\sigma_s l_s \ll 1$) e S será:

$$S = \operatorname{senh}(l_s \sigma_s) = \frac{e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}}{2}$$

como $l_s \sigma_s \ll 1 \Rightarrow e^{l_s \sigma_s} \approx 1 + l_s \sigma_s$ e $e^{-l_s \sigma_s} \approx 1 - l_s \sigma_s$

com isso $S = \frac{1 + l_s \sigma_s - 1 + l_s \sigma_s}{2} = l_s \sigma_s = l_s a_s + j l_s a_s$

$$|S| = \sqrt{2} l_s a_s \quad \text{e} \quad \phi_S = a \tan \left(\frac{l_s a_s}{l_s a_s} \right) = \operatorname{arctg}(1) = \frac{\pi}{4}$$

Ficando $|R| = \frac{\omega\tau_E}{\left[1+(\omega\tau_E)^2\right]^{1/2}}$ e $\phi_R = a \tan\left[\frac{1}{\omega\tau_E}\right]$

$$|U| = 2a_g a_s \quad e \quad \phi_U = \frac{\pi}{2}$$

$$|G| = 1 \quad e \quad \phi_G = 0$$

$$|S| = \sqrt{2}l_s a_s \quad e \quad \phi_S = \frac{\pi}{4}$$

logo,

$$|V| = V_0' \frac{\omega\tau_E}{\left[1+(\omega\tau_E)^2\right]^{1/2}} \frac{1}{2\sqrt{2}l_s a_g a_s^2}$$

como

$$a_i = \left(\frac{\pi f}{\alpha_i}\right)^{1/2}$$

fica

$$|V| = \frac{V_0' \omega\tau_E}{\left[1+(\omega\tau_E)^2\right]^{1/2}} \frac{\alpha_s \alpha_g^{1/2}}{2\sqrt{2}l_s \pi^{3/2} f^{3/2}} \quad (3-4a)$$

$$e \quad \phi_V = \omega t + a \tan\left(\frac{1}{\omega\tau_E}\right) - \frac{3\pi}{4} \quad (3-4b)$$

b) Para uma amostra termicamente grossa, temos ($\sigma_s \ell_s \gg 1$) e S será:

$$S = \sinh(\ell_s \sigma_s) = \frac{e^{\ell_s \sigma_s} - e^{-\ell_s \sigma_s}}{2} \approx \frac{e^{\ell_s \sigma_s}}{2} = \frac{e^{\ell_s a_s}}{2} e^{j \ell_s a_s}$$

onde $e^{-\ell_s \sigma_s} \rightarrow 0,$

$$|S| = \frac{e^{\ell_s a_s}}{2}$$

e

$$\phi_S = \ell_s a_s$$

$$|R| = \frac{\omega\tau_E}{\left[1 + (\omega\tau_E)^2\right]^{1/2}}$$

e

$$\phi_R = a \tan\left(\frac{1}{\omega\tau_E}\right)$$

$$|U| = 2a_g a_s$$

e

$$\phi_U = \frac{\pi}{2}$$

$$|G| = 1$$

e

$$\phi_G = 0$$

logo:

$$|V| = V_0' \frac{\omega \tau_E}{\left[1 + (\omega \tau_E)^2\right]^{1/2}} \frac{1 * 2 e^{-\ell_S a_S}}{2 a_g a_s}$$

$$|V| = V_0' \frac{\omega \tau_E}{\left[1 + (\omega \tau_E)^2\right]^{1/2}} \frac{\alpha_g^{1/2} \alpha_s^{1/2}}{\pi f} e^{-\ell_S \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}} \quad (3-5a)$$

$$\phi_V = \omega t + a \tan\left(\frac{1}{\omega \tau_E}\right) - \frac{\pi}{2} - \ell_S \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2} \quad (3-5b)$$

O primeiro passo na realização do experimento é a determinação do tempo de resposta (τ_E) do microfone. Este procedimento representa uma calibração do equipamento a ser usado. Para se obter esse parâmetro utilizamos a equação (3-4) que representa o sinal do microfone para uma amostra termicamente fina. Podemos escrever a equação como:

$$|V| = \frac{V_0' 2\pi f \tau_E}{\left[1 + (2\pi f \tau_E)^2\right]^{1/2}} \frac{\alpha_s \alpha_g^{1/2}}{2\sqrt{2} \ell_S \pi f^{1/2}} = \frac{V_0' \tau_E \alpha_s \alpha_g^{1/2}}{\sqrt{2} \ell_S \pi} \frac{1}{\left[1 + (2\pi f \tau_E)^2\right]^{1/2} f^{1/2}} \quad (3-6)$$

$$|V| = \frac{A_1}{\left[1 + (2\pi A_2)^2\right]^{1/2} f^{1/2}} \quad (3-7)$$

onde

$$A_1 = \frac{V_0' \tau_E \alpha_s \alpha_g^{1/2}}{\sqrt{2} l_s \pi} \quad \text{e} \quad A_2 = f \tau_E \quad (3-8)$$

Vemos que na equação acima a variação de $|V|$ com relação a f fica sendo uma função que depende de dois parâmetros a serem ajustados em função de dados experimentais obtidos.

O parâmetro A_1 contém o τ_E mas também outras grandezas, e um ajuste de curva (fitting), não, nos levará ao valor de τ_E a não ser que saibamos os valores de todas as outras grandezas vinculadas a ele. Isto não acontece com A_2 . Por isto a partir do ajuste dos pontos experimentais à equação (3-6) a curva experimental de $|V|$ versus f define através do parâmetro A_2 o valor do tempo de resposta do microfone, $\tau_E = RC$.

Normalmente utilizamos uma folha de alumínio de aproximadamente $12\mu\text{m}$ de espessura, como amostra. Isto satisfaz as condições de absorção superficial de calor pela amostra e de ser termicamente fina no intervalo de frequência em que se está trabalhando. A frequência de corte ou crítica, para este tipo de material é da ordem de 70kHz, o que nos garante com segurança que no regime em que estamos trabalhando a amostra é termicamente fina e a eq. (3-6) se aplica.

A frequência de corte, f_c , é definida como a frequência na qual se dá a transição do regime termicamente fino para termicamente grosso. Podemos esquematizar esta situação pela fig.(3.2)

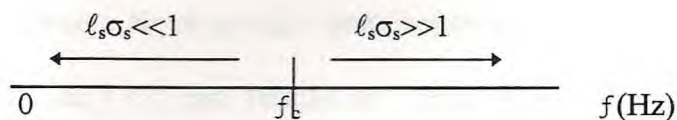


fig.(3.2). Diagrama esquemático de frequências mostrando a mudança de regime numa amostra.

$$l_s = \mu_s$$

$$l_s = \left(\frac{\alpha_s}{\pi f_c} \right)^2 \longrightarrow f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (3-9)$$

Uma vez obtido a resposta do microfone τ_E , podemos proceder para obter a difusividade térmica do material em análise. Dependendo do material a ser analisado sendo ele metálico, polimérico, podemos fazer uma avaliação preliminar da faixa de frequência na qual fazemos as medidas experimentais, pois uma vez conhecida a espessura da amostra podemos estimar, através da equação (3-9), o valor da frequência de corte utilizando a ordem de grandeza da difusividade térmica da classe de materiais no qual a amostra está contida. A exemplo, se temos um material metálico, $\alpha_s \cong 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$, se temos um polímero condutor, $\alpha_s \cong 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$. Isto é necessário porque evita uma varredura mais ampla de frequências.

Sabendo-se o valor estimado para a frequência de corte, f_c , faz-se uma varredura de frequência em torno desta, ou seja, se f_c é da ordem de 500Hz, pode-se começar a medição num intervalo de frequência entre ~100Hz à 1000Hz e se f_c é da ordem de 50Hz o intervalo pode ser de 10Hz à 100Hz.

Variando a frequência de modulação, os dados são então tratados obtendo-se as curvas sinal versus frequência. Na observação deste vemos uma região na qual dá uma concavidade para cima, de $|V|$ com relação a f . Este fato não é suficiente para decidirmos se a amostra é termicamente fina ou grossa. Se na região considerada, a curva $\ln|V|$ versus $\ln\sqrt{f}$ fornece, dentro do erro experimental, uma reta, aí sim podemos garantir que na região de frequência que utilizamos, a amostra é termicamente grossa.

Com os dados de $|V|$ e f nesse intervalo de frequência fazemos um ajuste de curva com à expressão (3-5). Estamos supondo que, nesse ponto conseguimos os dados experimentais onde podemos utilizar a aproximação de que estamos no regime termicamente grosso e então a equação (3-5) pode descrever o comportamento de $|V|$ com relação à f .

Podemos escrever a equação (3-5) como:

$$|V| = \frac{V_0' 2\pi f \tau_E \alpha_g^{1/2} \alpha_s^{1/2}}{[1 + (\omega \tau_E)^2]^{1/2} \pi f} e^{-l_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s}\right)^{1/2} (f)^{1/2}} \quad (3-10)$$

$$|V| = V_0' 2\tau_E \alpha_g^{1/2} \alpha_s^{1/2} \frac{1}{[1 + (2\pi f A_3)^2]^{1/2}} e^{-l_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s}\right)^{1/2} \sqrt{f}} \quad (3-11)$$

$$|V| = \frac{A_1}{[1 + (2\pi f A_3)^2]^{1/2}} e^{-A_2 \sqrt{f}} \quad (3-12)$$

Portanto, através do ajuste da expressão (3-12) aos dados experimentais do sinal fotoacústico $|V|$ com relação à frequência de modulação f obteremos os melhores valores de A_1 do melhor ajuste da curva. Com isso através de A_2 , uma vez conhecido a espessura da amostra, obteremos a difusividade térmica da amostra.

Assim, da definição de A_2 acima, α_s é obtido por:

$$\alpha_s = \pi \left(\frac{l_s}{A_2} \right)^2 \quad (3-13)$$

Podemos ver que na difusividade térmica, usando-se frequências de modulação da luz incidente onde o mecanismo preponderante seja a difusão do calor, o conhecimento da região de frequências em que a amostra é termicamente fina ou grossa é de fundamental importância. Para isto podemos fazer uma varredura em frequência e verificar onde o sinal tem um comportamento do tipo $V \sim f^{-3/2}$ (amostra t.f.) ou $V \sim e^{-a\sqrt{f}}$ (amostra t. g.). Como o parâmetro a contém informações sobre a difusividade térmica do material, como já foi dito anteriormente usaremos então este intervalo de frequência para fitar os resultados e obter α .

Outro fato que devemos abordar é que outras contribuições para o sinal fotoacústico sempre estão presente e assim que a amostra passa para o regime termicamente grosso, a contribuição termoelástica⁽⁶⁾ pode predominar no sinal fotoacústico. Podemos verificar isso no gráfico quando fazemos Sinal X (Frequência)⁻¹.

O método da célula aberta é o mais simples que pode ser aplicado. Contudo existem outros métodos que poderão ser mais práticos e ou eficientes dependendo do tipo de amostra a ser estudada.

Pessoa e outros⁽⁷⁾ usaram o método de dois feixes para medir a difusividade térmica de sólidos, e McDonald⁽⁹⁾ generalizou modelos de célula para fazer fotoacústica de sólidos e líquidos.

2. Procedimento Experimental

O experimento é realizado em duas etapas. Primeiramente faz-se a deposição do filme de polipirrol por processo eletroquímico e depois faz-se a medida fotoacústica da difusividade térmica, como já descrito antes.

2.1. Deposição do Polipirrol

Esta é sem dúvida uma das etapas mais importante na caracterização de polímeros e no estudo de suas propriedades. As propriedades finais de uma amostra polimérica são extremamente dependentes de suas condições de síntese.

A metodologia usada na síntese do polipirrol foi aquela baseada no trabalho original de Salmon e outros, Vork e Jansen; e Satoh e outros. O método pode ser descrito como segue. Uma densidade de corrente estabilizada de $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ é estabelecida entre dois eletrodos de inox previamente polidos. A solução usada é de pirrol diluído em ácido p-Tolueno Sulfônico 0.08M que fornece uma dopagem adequada. O Arranjo experimental foi esquematicamente descrito na fig.(3.3) abaixo.

Na preparação do equipamento, os eletrodos são lavados com detergente e enxaguados com bastante água deionizada e colocados para secar. O manuseio do pirrol, deve ser feito com extremo cuidado, pois o mesmo é uma substância tóxica e bastante reagente. A solução do pirrol + ácido p-tolueno sulfônico deve ser agitada até que a mistura se torne homogênea. A distância de separação entre os eletrodos deve ser de aproximadamente 2.0cm , de acordo com autores citados acima.

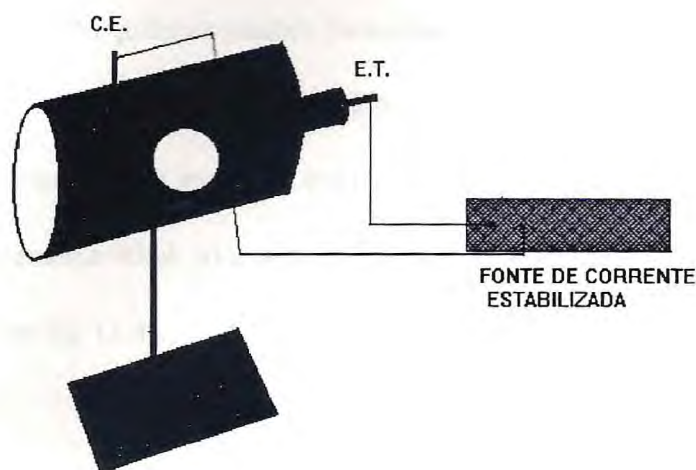


fig.(3.3) - Arranjo Experimental de polimerização em Célula Fechada.

Ao fazer-se a passagem de corrente pela solução, uma reação de polimerização tem início e, um filme de polipirrol começa a crescer no eletrodo de trabalho. A espessura do filme depositado é função direta da corrente e do tempo de duração do processo. Após o processo o filme depositado no eletrodo é lavado com água deionizada e, após seco, é facilmente destacável da placa de inox. De cor escura, apresenta normalmente uma face lisa e brilhante, lado voltado para o eletrodo e outra mais rugosa e opaca, lado voltado para a solução.

A densidade de corrente foi fornecida pela fonte EG&G PAR Modelo 173. Os filmes obtidos têm espessuras entre $50\mu\text{m}$ e $125\mu\text{m}$, inclusive, medidos por método mecânico. Vistos ao microscópio apresentam granulometria bastante regular, não tendo sido feito no entanto qualquer medida para uma avaliação do tamanho dos grãos.

Foram sintetizados duas séries de filmes de polipirrol: a) a primeira série foi obtida numa célula previamente projetada em teflon (fig. 3.3) com uma cavidade volumétrica de aproximadamente 40ml. b) a outra série foi obtida numa célula aberta, um bécker de 40ml, conforme fig. (3.4).

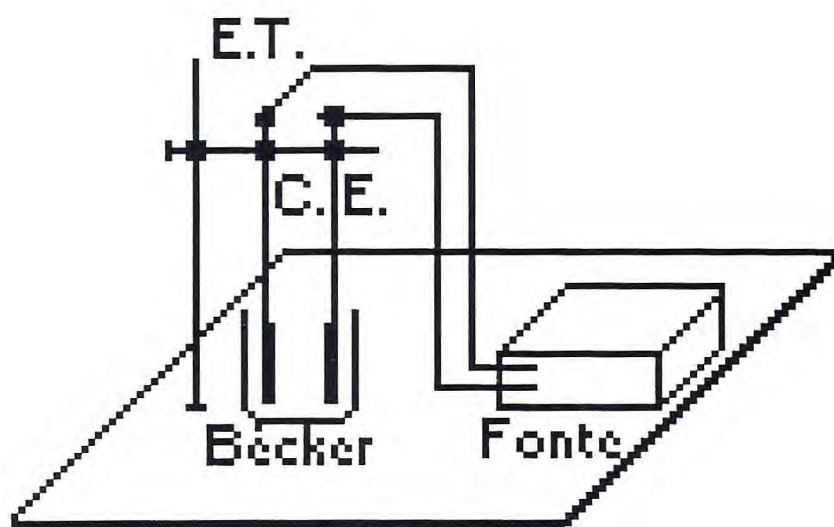


fig. (3.4) - Montagem para Polimerização em Célula Aberta.

2.1.1. A Célula de Teflon

A célula de teflon contém dois eletrodos: de platina, contra-eleto (C.E.) e outro de inox, eletrodo de trabalho (E.T.), este de forma circular com 1cm de raio. A célula de

teflon e eletrodos é submetida ao mesmo tratamento da anterior antes de ser usada e em seguida é bem fechada e nela é introduzida através de um pequeno orifício à solução.

A solução introduzida na célula é preparada com ácido p-tolueno sulfônico 0.08M e nela é diluída 0.13ml de pirrol, de acordo com a literatura, e logo em sequência é aplicada uma corrente estabilizada de modo a garantir uma densidade de corrente de $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ durante intervalos de tempo que variaram entre 3(três) horas e 5(cinco) horas para cada etapa.

2.2. Medida Fotoacústica

A medida da difusividade térmica foi obtida num arranjo experimental fotoacústico de célula aberta (OPC), como é mostrado na fig.(3.5). Nesta configuração um microfone(M) é usado como a própria célula fotoacústica. Amostras de cerca de 5mm x 5mm de dimensões são fixadas com ajuda de graxa de silicone tampando a abertura do microfone(M). O sinal fotoacústico em geral foi analisado num amplificador Lock-in EG&G PAR modelo 117. A modulação do feixe de luz, cuja fonte é uma lâmpada de tungstênio de 350W, foi realizada por um chopper(C) SR540 da Stanford Research Systems Inc. Foi usado um filtro de luz branca para absorver os comprimentos de onda superiores a 800nm e garantir a absorção da luz na superfície iluminada da amostra.

2.2.1. Parâmetros Mensuráveis

Os parâmetros principais, explorados em medidas experimentais são a intensidade do sinal fotoacústico e a fase correspondente.

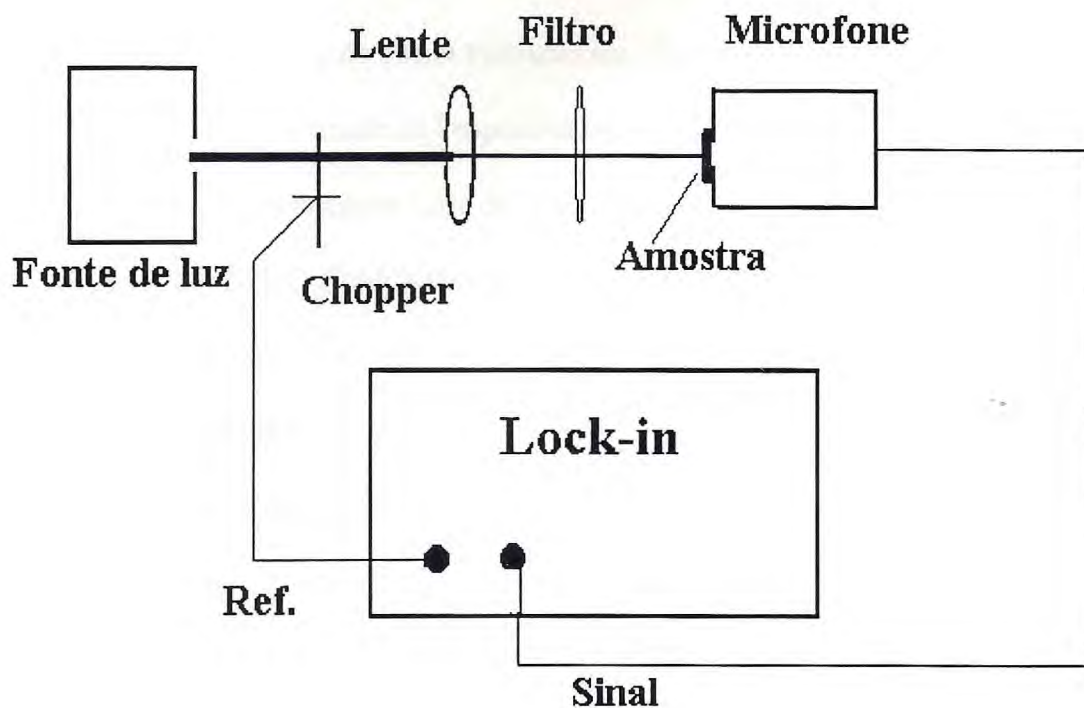


fig.(3.5) - Arranjo Experimental de Medida Fotoacústica.

a. Intensidade do Sinal

A intensidade do sinal depende linearmente da potência luminosa, descontada a refletividade, e para uma dada amostra, está relacionada com o inverso da temperatura do meio e do comprimento da coluna de gás, e proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás. Como esse perfil depende da quantidade de radiação transformada em calor, a intensidade fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e profundidade da amostra onde a radiação é absorvida.

O caráter modulado da radiação influencia diretamente a intensidade do sinal, via comprimento de difusão térmica μ_s . Assim, sendo a intensidade proporcional às fontes de calor, que estão dentro de um comprimento de difusão, reduzindo-se o valor de μ_s , automaticamente a intensidade do sinal diminui.

2.3. Referências

1. C. L. César; Aplicações do Efeito Fotoacústico; Tese de Doutorado; Fev. 1985
2. A. C. Bento; Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica; Tese de Doutorado; Dez. 1990.
3. M. J. Adams and G. F. Kirkbright; Analytical Optoacoustic Spectrometry; *Analyst*, **102**, 281-292(1977).
4. H. Coufal and P. Hefferle; Thermal Diffusivity Measurements of Thin Films with a Pyroelectric Calorimeter; *Appl. Phys. A* **38**, 213-219(1985).
5. P. Charpentier, F. Lepoutre and L. Bertrand; Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity Description of the "Drum Effect"; *J. Appl. Phys.* **53**(1) 608-614(1982).
6. G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand; Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals; *J. Appl. Phys.* **54**(5) 2383-2391(1983).
7. O. Pessoa, Jr., C. L. César, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni and L. C. M. Miranda; Two-beam Photoacoustic Phase Measurements of the Thermal Diffusivity of Solids; *J. Appl. Phys.* **59**(4) 1316-1318(1986).
8. J. C. Murphy and L. C. Aamodt; Photothermal Spectroscopy Using Optical Beam Probing: Mirage Effect; *J. Appl. Phys.* **51**(9) 4580-4588(1980).
9. F. Alan McDonald; Photoacoustic Cell for Liquids and Solids: Generalization of One-dimensional Models; *J. Opt. Soc. Am.*, **70**(5) 555-557(1980).
10. Randall T. Swum; Photoacoustic Determination of Thin-film Thermal Properties; *Appl. Phys. Lett.* **42**(11) 955-957(1983).
11. Allan Rosencwaig and Allen Gersho; Theory of the Photoacoustic Effect with Solids;

- J. Phys. 47(1) 64-69(1976).
12. Thomas H. Mangh II; Photoacoustic Spectroscopy: New Uses for an Old Technique; Science, 188 38-39(1975).
13. A. C. R. da Costa, A. F. Siqueira e J. E. de Oliveira Neto; Medida Fotoacústica da Difusividade Térmica do Polipirrol; Anais da Escola de Inverno Franco-Latino-Americana Ouro Preto - M.G. Julho 1994.
14. A. C. R. da Costa and A. F. Siqueira; Thermal Diffusivity of Conducting Polypyrrole; submetido à J. App. Physics.
15. Mansanases, A. M.; Bento, A. C.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L.C.A. Photoacoustic Measurement of the thermal Properties of Two-Layer Systems. Phys. Rev. B, 42(7), 4477(1990).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

1. Introdução

Neste capítulo mostraremos os resultados obtidos e as discussões gerais do tratamento estatístico feitos para cada amostra de filme de polipirrol apresentado aqui.

A primeira parte deste capítulo mostra e discute de forma resumida os resultados gerais encontrados para as nossas amostras que nos ajudaram a entendê-las melhor. Como trata-se de um trabalho em que, pela primeira vez é usada a técnica do efeito fotoacústico para medir a difusividade térmica do polipirrol, tivemos pouco ou quase nenhum material para consultar, mas seguindo alguns autores que usaram essa técnica para medir a difusividade térmica de outros materiais, chegamos a algumas medidas que apresentaremos mais a seguir.

2. Resultados

Esses resultados foram obtidos a partir da síntese do polipirrol, das medidas do sinal fotoacústico e dos cálculos, através de análise computacional, dos dados experimentais para o polipirrol. Eles se constituem de curvas como Sinal Fotoacústico versus Frequência e $\ln(\text{Sinal Fotoacústico})$ versus $\ln(\text{Frequência})^{1/2}$ e análise estatística.

Os gráficos abaixo foram obtidos após fazermos uma varredura de frequência em intervalos variáveis para as diferentes amostras. O sinal é medido para cada frequência.

O sinal acústico produzido pela geração de calor tem valor diferente de acordo com a frequência modulada. Em regime de baixa frequência o processo principal de transferência de calor através da amostra é como já dissemos, o de difusão térmica. Neste modelo, o calor gerado na amostra é transferido à camada de gás imediatamente em contato. Um parâmetro importante, no entanto não mensurável diretamente é o comprimento de difusão térmica μ , o qual é definido em termos da difusividade térmica por:

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (4-1)$$

onde α é a difusividade térmica e f é a frequência modulada da luz incidente.

Na equação (4.1) vemos que μ decresce com o crescimento da frequência. Isto significa que para uma frequência muito baixa, o comprimento de difusão é muito grande. Ele pode ser maior do que a espessura (l_s) da amostra. Quando a frequência cresce, μ decresce até torna-se da ordem de l_s . O comprimento de difusão se iguala à espessura da amostra para uma frequência característica $f=f_c$. Para frequências muito maior do que f_c , temos $\mu \ll l_s$. Usualmente dizemos que para $f < f_c$ a amostra é termicamente fina. Caso contrário, a amostra é chamada termicamente grossa. Para amostras termicamente finas o sinal OPC (S) tem uma dependência da frequência conforme a lei:

$$S \propto f^{-v} \quad (4-2)$$

onde v é da ordem de 3/2. Por outro lado, o sinal OPC para amostras termicamente

grossa, varia de acordo com a relação:

$$S \propto \frac{\exp(-a\sqrt{f})}{f}; \quad a = l\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (4-3)$$

onde α é a difusividade térmica da amostra.

Traçamos os gráficos Sinal Fotoacústico versus Frequência e $\ln(\text{Sinal Fotoacústico})$ versus $\ln(\text{Frequência})^{1/2}$, mostrados em seguida para algumas amostras. Na fig.(4.1a) nós mostramos um resultado típico de S como uma função de f para a amostra ppy1.

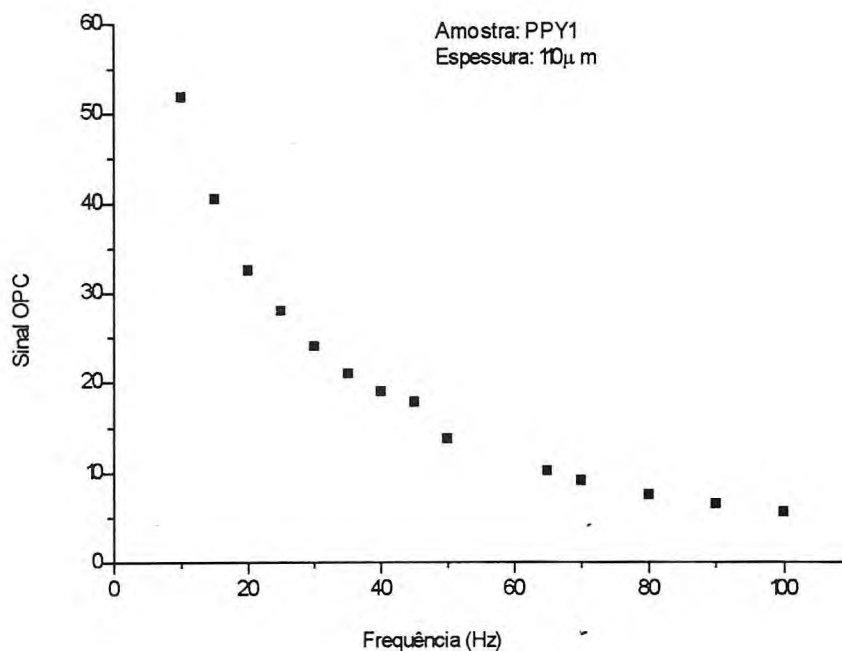


fig. (4.1a) - Sinal versus Frequência.

Nessa figura nós não podemos dizer em que frequência a amostra muda seu comportamento de termicamente grosso para termicamente fina. Entretanto na fig. (4.1b) representamos os resultados como $\log S$ versus $\log(f)^{1/2}$. Neste caso podemos distinguir os dois regimes. Nesta figura podemos ver que, aqui existe um comportamento completamente diferente antes e depois da frequência $f=46,4\text{Hz}$. Pela equação (4-2), isto corresponde à situação onde $\mu=\ell_s$. Este resultado dá um valor de $\alpha=1.46 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{seg}$. para a difusividade térmica (α) do polipirrol. Nós encontraremos o mesmo valor se fizermos um fit dos pontos experimentais com a equação (4-3), na faixa de frequência superiores a f_c .

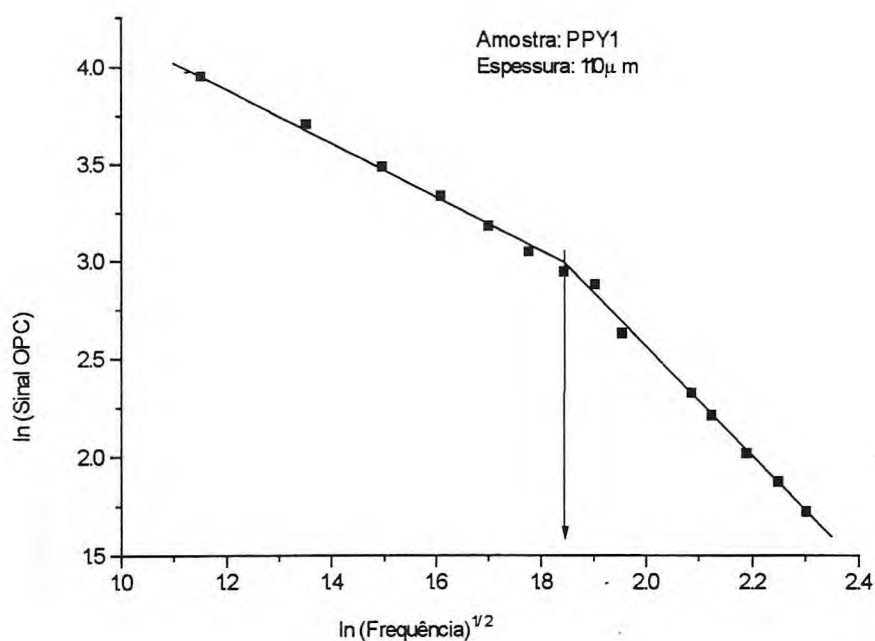


fig. (4.1b) - $\ln(\text{Sinal})$ versus $\ln(\text{Frequência})^{1/2}$

O mesmo comportamento é observado nas figuras (4.2a) e (4.2b), para a qual encontramos um valor $1.57 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{seg.}$ para a segunda amostra na tabela. Nas figuras (4.3a) e (4.3b) mostramos o resultado para a amostra pp5.

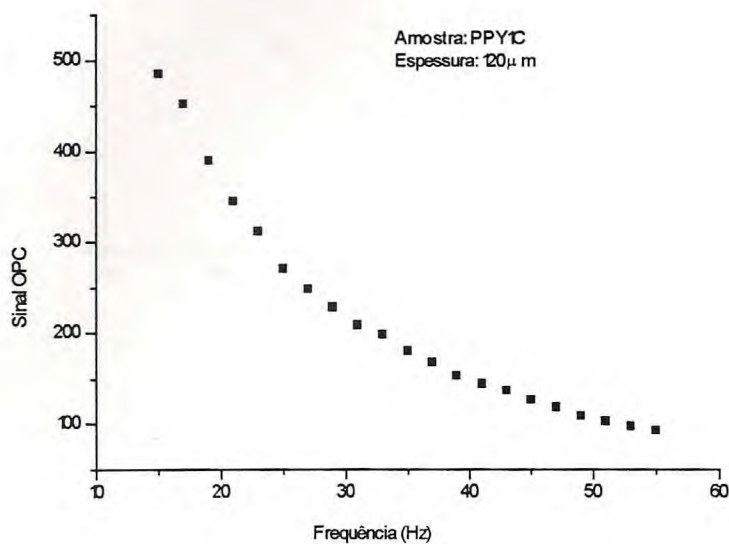


fig. (4.2a) - Sinal versus Frequência

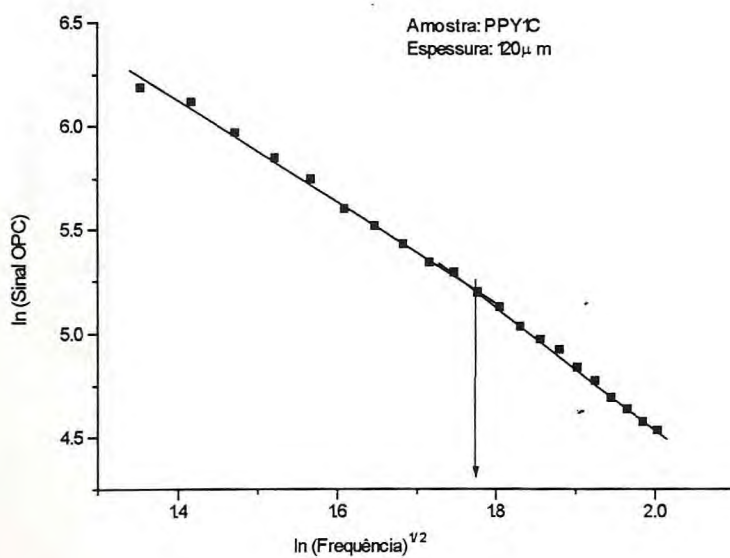


fig. (4.2b) - ln (Sinal) versus ln (Frequência)^{1/2}

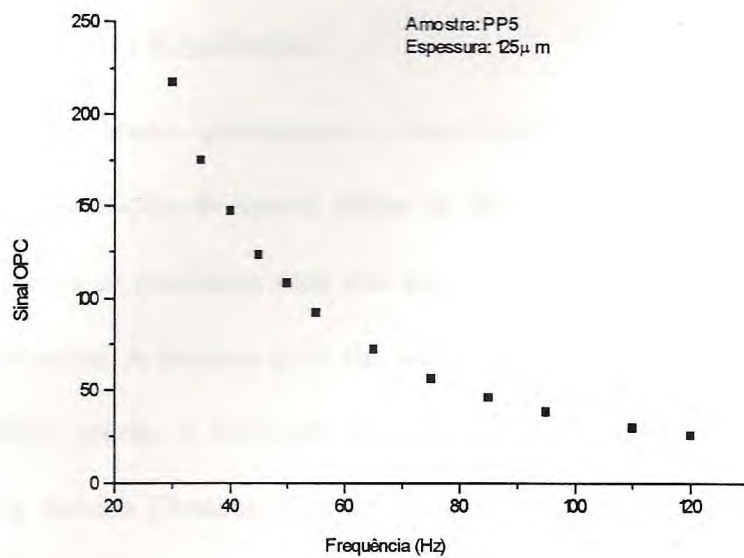
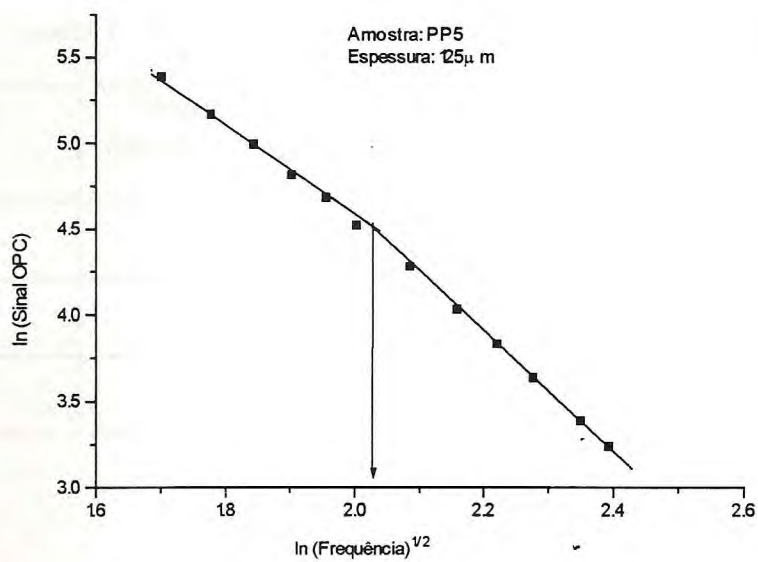


fig.(4.3a) - Sinal versus Frequência

fig. (4.3b) - $\ln(\text{Sinal})$ versus $\ln(\text{Frequência})^{1/2}$

3. Discussão dos Resultados

Na tabela 1 abaixo apresentamos os resultados das medidas de difusividade térmica em relação às condições de síntese, tempo de deposição e espessura do filme. Na tabela 1, apresentamos os resultados para três amostras de acordo com a maneira como elas foram sintetizadas. A amostra ppy1 foi preparada com pirrol sem ter sido submetido a um tratamento prévio. A deposição do polipirrol foi realizada justo como o pirrol foi recebido da Aldrich Chemical Company, Inc.. Na segunda síntese, nós fizemos uma destilação prévia, como é usualmente sugerido. Nos dados apresentados na tabela 1 vemos que existe uma notável diferença nos valores de α para as amostras ppy1 e pp5. Esta última foi depositada numa célula fechada de teflon.

Tabela 1- Resultados obtidos para 3(três) Amostras de Polipirrol

Amostra	Tempo de deposição (h)	Espessura (μm)	Difusividade térmica $10^{-2}\text{cm}^2/\text{seg}$	Condição de síntese
PPY1	5	110	1.4 ± 0.1	pirrol não destilado
PPY1C	5	120	1.5 ± 0.1	pirrol destilado
PP5	5	125	2.8 ± 0.1	célula de Teflon

A diferença nos valores obtidos para α , deve ser um forte indicativo das diferenças na morfologia do polipirrol devido ao processo de síntese. De fato esta morfologia não tem sido até agora estabelecida com rigor, apenas tentativas tanto teóricas (Andrade et al) como experimentais.

Podemos concluir com isto que a medida da difusividade térmica por técnica fotoacústica é altamente sensível ao processo de polimerização do material analisado. O resultado "anômalo" da amostra pp5 pode ainda ser interpretado como sendo o produto de reações do teflon com a solução. Na verdade observamos um crescimento irregular na superfície do eletrodo com o filme se espalhando por toda a célula. Mais um forte indício da sensibilidade da técnica à síntese de preparação do polímero condutor crescido.

4. Referências.

1. Carlos Lenz Cesar; Aplicações do Efeito Fotoacústico; Tese de Doutorado; fevereiro de 1985.
2. Francisco Luiz dos Santos; Estudo Experimental da Condutividade como Função da Temperatura para Amostras de Polipirrol Condutor; Tese de Mestrado; janeiro de 1994.
3. Antonio Carlos Bento; Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica; Tese de Doutorado; dezembro de 1990.
4. A. C. R. da Costa and A. F. Siqueira; Thermal Diffusivity of Conducting Polypyrrole; submitted the review J. Appl. Physics in outubro of the 1994.
5. da Costa, A. C. R., Siqueira, A. F. e de Oliveira Neto, J. E.; Medida Fotoacústica da Difusividade Térmica do Polipirrol; Escola de Inverno Franco-Latina-Americana de Difusão de Materiais, julho de 1994.
6. J. S. Andrade Jr., Y. Shibusa, Y. Arai and A. F. Siqueira to appear in Synth. Metals, **68**(1995), 167-172

Capítulo 5

Conclusões

1. Introdução

Uma boa quantidade de trabalhos podem ser encontrados na mesma linha deste. No entanto este é o primeiro trabalho que mostra a difusividade térmica do polipirrol condutor usando-se à técnica fotoacústica.

Foi com bastante êxito que obtivemos a difusividade térmica do polipirrol condutor usando uma técnica simples mas muito eficiente. Destacamos aqui alguns fatos marcantes observados durante o desenvolvimento deste trabalho. Antes de tudo a técnica PA é eficiente para distinguir amostras obtidas por sínteses diferentes. De fato vemos que, é uma técnica sensível às condições de sínteses dos polímeros, um fato que pode ser observado na tabela 1 assim como nas figuras (4.1) à (4.3). Do resultado obtido nós concluímos que a precisão juntamente com sua simplicidade classifica o efeito PA como uma técnica muito promissora na solução de problemas de caracterização térmica não somente no caso de polímeros condutores mas também para diferentes tipos de materiais⁽⁵⁾.

A correspondência entre as estruturas microscópicas constituintes do material e a dimensionalidade do sistema condutor, nos conduz a uma outra característica não discutida. A existência de uma estrutura morfológica de natureza fractal para o polipirrol condutor, à qual estaria associada uma dimensionalidade não inteira⁽²⁾.

Embora havendo a possibilidade de mudança na morfologia do polímero durante os processos de resfriamento ou aquecimento⁽¹⁾ a medida da difusividade térmica se mantém invariável após um tratamento térmico da amostra à 120°C. Considerando-se a grande sensibilidade da técnica, esta mudança de morfologia não seria notada pelo fato

de ocorrer no plano de deposição, enquanto estamos medindo a difusividade térmica perpendicularmente a este plano.

2. Perspectivas

Devido ao sucesso na obtenção da difusividade térmica do polipirrol condutor, pretendemos dar continuidade a este tipo de trabalho no sentido de realizar outras medidas de transporte tanto no polipirrol como no politiofeno e na polianilina.

As estruturas obtidas de tamanho macroscópico e bastante sólido permitem estabelecer contatos para medidas elétricas. Isto e a relativamente alta resistência mecânica do polipirrol poderão ser uteis na determinação da dimensionalidade^(3,4) fractal através de medidas de condutividade elétrica e ou térmica desse tipo de material.

3. Trabalhos Futuros

Pretendemos continuar nos estudos de caracterização térmica e elétrica de polímeros condutores na forma de filmes e também de pastilhas e de pós prensados. Outro anseio nosso é estudar a anisotropia térmica desta classe de polímeros assim como o efeito de compactação das pastilhas nestas medidas.

O nosso propósito é fazer a medida de difusividade térmica em sistemas compostos como, polipirrol + metal + polipirrol.

Neste sentido pretendemos no futuro seguir um cronograma de trabalho que inclui: a) medida da difusividade térmica; b) medida do gap de energia por espectroscopia; c) medida da condutividade térmica por método ac; d) resistividade elétrica de polímeros condutores como polipirrol, politiofeno e polianilina.

Fazendo isto estaremos com certeza contribuindo par um melhor entendimento desses materiais que apresentam-se de grande interesse científico e tecnológico.

4. Referências

1. Francisco Luiz dos Santos. Estudo Experimental da Condutividade como Função da Temperatura para Amostras de Polipirrol Condutor. Tese de Mestrado. DF-UFPE. Janeiro de 1994.
2. J. H. Kaufman, C. K. Baker, A. I. Nazzal, M. Flickner, O. R. Melroy and A. Kapitulnik. Statics and Dynamics of the Diffusion-Limited Polymerization of the Conducting Polymer Polypyrrole. Phys. Rev. Lett. **56**(18), 1932(1986).
3. T. A. Witten and Y. Kantor, Phys. Rev. B **30**, 4093(1984).
4. P. Meakin and H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **51**, 1457(1983).
5. A. C. R. da Costa and A. F. Siqueira. Thermal Diffusivity of Conducting Polypyrrole. Submitted J. Appl. Phys. Lett.