



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física

Roseli Constantino

*Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas
convencionais no estudo do biodiesel de mamona em
função da temperatura*

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

Co-orientador: **Prof. Dr. João Mura**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá,
para a obtenção do título de Mestre em Física

Maringá, março de 2006

*Dedico este trabalho aos meus amados pais,
José e Maria, que em todos os momentos da
minha vida me incentivaram a aprender,
permanecendo sempre ao meu lado.*

Agradeço

Ao professor Mauro Baesso, por me orientar neste trabalho e pela confiança, paciência e dedicação e também ao meu co-orientador professor João Mura;

Aos professores e colegas do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos pela amizade e disposição em me auxiliar,

Aos professores Helion Vargas e Acácio Andrade, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, por me cederem as amostras;

Ao doutor em Química Marcos Hiroiuiqui Kunita, pelas medidas de DSC realizadas, de grande importância para este trabalho;

Aos funcionários do DFI, em especial à Akiko Nishida, pela disposição em sempre me auxiliar;

Às minhas amigas da graduação Tati, Liz, Mônica, Fabi e Paula, pela amizade sincera e apoio. Aos também amigos de curso Breno, Marcelo, Íris e Edmir, pelas risadas e longas conversas;

Ao meu namorado André, pela paciência, estímulo, compreensão, companheirismo e cuidados em todos os momentos;

À toda minha família, em especial aos meus irmãos, que fazem parte desse meu suporte para ser a pessoa que hoje sou.

Resumo

Neste trabalho a Espectroscopia de Lente Térmica foi utilizada para determinar as propriedades ópticas e térmicas de duas amostras de biodiesel de mamona em função da temperatura. Os experimentos foram realizados com a configuração experimental no modo descasado entre a temperatura ambiente até 180 °C. As amostras foram obtidas a partir de reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando-se etanol ou metanol. Medidas complementares, também em função da temperatura, foram realizadas para determinar o coeficiente de temperatura do índice de refração, o calor específico, o coeficiente de absorção óptica e a densidade de massa. Além disso, foram realizados experimentos com a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os resultados mostraram a ocorrência de transformações nas amostras quando a temperatura foi aumentada, em especial na região entre 100 e 130 °C. Estas mudanças foram verificadas pelas variações ocorridas nos valores da condutividade térmica e/ou difusividade térmica e pelo coeficiente de absorção óptica da amostra. Os resultados sugerem que os métodos detectaram tanto as reações de oxidação como a quebra de moléculas ou agregados moleculares provavelmente presentes na amostra como consequência de uma purificação incompleta após o processo de transesterificação dos triglicerídeos. Além disso, a combinação dos parâmetros medidos permitiu demonstrar que a lente térmica foi capaz de detectar a ocorrência de reação química em tempo real o que exigiu uma nova forma de interpretar os dados obtidos com esta técnica. A partir da avaliação da fração da energia absorvida e convertida em calor e em reação química foi possível fazer uma comparação direta destes resultados com aqueles obtidos via calorimetria de varredura diferencial. Em conclusão, neste trabalho a Espectroscopia de Lente Térmica foi utilizada pela primeira vez para o estudo de biodiesel em função da temperatura. Os resultados indicam que esta técnica poderá ser útil no estabelecimento de novos parâmetros para monitoramento de qualidade deste combustível, que vem se tornando uma fonte importante de energia para o Brasil.

Abstract

In this work the Thermal Lens Spectroscopy was used to determine the thermo-optical properties of two biodiesel samples from castol oil as a function of temperature. The experiments were performed with the mode mismatched experimental configuration between room temperature up to 180 °C. The samples were obtained by extraction of the triglicerideos using ethanol or methanol. Complementary measurements, also as a function of temperature, have been realized to determine the coefficient of temperature of the refractive index, the specific heat, the optical absorption coefficient and mass density. Moreover, experiments with the Differential Scanning Calorimetry (DSC) were performed. The results showed the occurrence of transformation in the samples when the sample temperature was increased, especially in the region between 100 and 130°C. This change was verified by the variations occurred in the values of thermal conductivity and/or thermal diffusivity and in the optical absorption coefficient of the sample. The results suggest that the methods were able to detect the oxidation reaction and the molecular or aggregates dissociation occurred when the sample temperature was increased. Moreover, the combination of the measured parameters allowed us to show that the thermal lens was able to monitor the occurrence of chemical reaction in real time. A new procedure to analyze the thermal lens data was used. From the evaluation of the fraction of the absorbed energy converted into heat and chemical reaction it was possible to compare these results with those obtained with the differential scanning calorimetry. In conclusion, in this work the thermal lens spectrometry was used for first time to study biodiesel samples as a function of temperature. The results suggest this technique as a useful tool in the establishment of news parameters for quality monitoring of this fuel, which is an important source of energy in Brazil.

Índice

Capítulo I.....	6
I.1 Introdução	6
I.2 Objetivos	11
Capítulo II.....	12
Teoria e métodos utilizados.....	12
II.1 Espectroscopia de Lente Térmica	12
II.1.1 Formação da Lente Térmica	16
II.1.2 Características de um feixe gaussiano	17
II.1.3 Modelo aberrante para a lente térmica no modo descasado.	19
II.1.4. Determinação do aumento da temperatura na amostra.....	21
II.1.5. Determinação da variação do índice de refração e da propagação do laser de prova até o detector.....	24
II.1.6. Fatores que afetam o índice de refração	32
II.2 Interferometria Óptica.....	35
Capítulo III	38
Parte Experimental	38
III.1. Amostras de biodiesel.....	38
III.2 Arranjo experimental.....	40
III.2.1 Lente Térmica.....	40
III.2.1.1 Determinação dos Parâmetros Geométricos do Sistema	42
III.2.2 Interferometria óptica	46
III.3 Técnicas complementares.....	47
III.3.1 Calorimetria de varredura diferencial - DSC.....	47
III.3.2 Espectroscopia fotoacústica.....	47
III.3.4 Densímetro.....	48
III.3.5 Calor específico	48
Capítulo IV	49
Resultados e Discussão.....	49
IV.1 Biodiesel de mamona etílico – BME.....	49
IV.2 Biodiesel de mamona metílico - BMM	70
Capítulo V	82
Conclusão	82
Referências bibliográficas	83

Capítulo I

I.1 Introdução

O primeiro motor a diesel foi projetado pelo alemão Rudolf Diesel no final do século XIX. Sua apresentação oficial ocorreu em Paris, em 1898, utilizando como combustível o óleo de amendoim e, posteriormente, outros tipos de óleos vegetais e óleos de peixe.

Só após a morte de Rudolf Diesel que a indústria criou o “Óleo Diesel”, em homenagem ao criador do motor. Esse combustível passou a ser largamente utilizado devido ao seu baixo custo, fazendo cair no esquecimento o uso de óleos vegetais.

Utilizado não apenas como combustível, como na produção do diesel, mas como matéria prima de diversos produtos, o petróleo começou a ter grande importância na vida moderna, porém, percebeu-se que essa fonte “inesgotável” de energia teria seu fim. Países do Oriente Médio exportadores de petróleo, ao notarem o problema do esgotamento das fontes de reservas petrolíferas, diminuíram a produção e elevaram o preço do barril.

Tendo em vista tais problemas, em 1975, o governo brasileiro instituiu o Programa Nacional do Alcool com tecnologia 100% nacional, para substituir veículos movidos à gasolina. Esse programa fundamental para o desenvolvimento do país e o primeiro no mundo, ultrapassado alguns problemas iniciais, obteve enorme sucesso, mas o uso desse combustível de origem vegetal ficou restrito aos veículos leves, necessitando ainda a busca de fontes de energia para veículos mais pesados.

É evidente a grande importância tanto econômica como política do petróleo na atualidade. As consequências de sua utilização na biosfera, como a poluição e o efeito estufa, que resulta na elevação da temperatura do nosso planeta vem causando preocupação em inúmeros países além da ira dos ambientalistas. Devido aos problemas ecológicos e por ser um produto não-renovável, existe atualmente um grande esforço para se obter fontes de energia alternativas, sendo o biodiesel uma das principais fontes de pesquisa e utilização.

O biodiesel é proveniente de fontes renováveis cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. É um éster predominantemente produzido através de uma reação, denominada de “*transesterificação de triglicerídeos*” (óleos ou gorduras animais ou vegetais) com álcoois (metanol ou

etanol), tendo a glicerina como um co-produto[1-3]. O produto, após processo industrial razoavelmente simples, deve apresentar alta pureza, com a preocupação de se retirar ao máximo resíduo de catalisador, água, álcool e glicerina, que podem estar presentes no combustível.

No exterior, todos os países que utilizam o biodiesel empregam o álcool metílico na reação. No Brasil o álcool etílico vem sendo muito utilizado porque a produção alcooleira em nosso território é grande e seu custo no campo é menor do que o do metanol. Mas o uso do álcool metílico ou etílico tem vantagens e desvantagens. O metanol é mais reativo, mais volátil e bastante tóxico, e controlado pela Polícia Federal, pois se trata de matéria prima para produção de drogas. O etanol, além de ser um produto abundante em nosso país, sendo 100% renovável e gerando renda e ocupação de mão de obra no meio rural, é menos tóxico e volátil, mas suas desvantagens estão em ter maior afinidade à glicerina [4], dificultando a separação e o custo de produção do biodiesel se comparado ao que ocorre no uso do metanol. Assim, utilizar um dos dois álcoois para produzir biodiesel parece ser mais uma decisão que dependerá das características energéticas de cada país, do que técnica, uma vez que o uso de um dos dois álcoois resulta em uma diferença pouco significativa.

O biodiesel tem suas características e algumas delas são: é biodegradável, possui alto número de cetano, possui maior viscosidade e maior temperatura para o ponto de fulgor do que o diesel convencional e está diretamente associado às atividades agrícolas.

Os óleos utilizados nesse processo podem ser de diversos vegetais como soja, milho, girassol, canola, amendoim, babaçu e mamona. Biodiesel produzido de diferentes matérias primas não possui diferenças significativas na qualidade de sua combustão, mas podem possuir algumas diferenças como viscosidade, estabilidade química e resistência ao frio (resistência para solidificar em temperaturas baixas).

No Brasil há um grande incentivo para a utilização do óleo da mamona para a produção do biodiesel. Ela é considerada pelo governo uma fonte capaz de gerar ocupação e renda para as famílias de pequenos produtores e trabalhadores rurais, principalmente no Nordeste, onde existem precárias condições de vida e de emprego. O biodiesel de mamona possui características pertinentes à sua natureza, como viscosidade e densidade.

Agencia Nacional do Petróleo – ANP lançou uma proposta de especificação do biodiesel puro (B100) para ser utilizado misturado com até 20% de óleo diesel convencional, baseada nas normas européias e americanas. Porém o Brasil possui

diversos tipos de matérias primas para produção de biodiesel e essas especificações são baseadas na do biodiesel de canola e soja, mais utilizados nesses lugares e necessitaram de algumas alterações, como por exemplo, a não restrição do uso do álcool etílico na sua produção. A tabela I mostra algumas propriedades do biodiesel que têm sido utilizadas para controle de qualidade pela ANP [5].

Tabela I.1 Especificação do biodiesel puro.

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT(5) NBR(6)	ASTM D (7)	ISO(8)
Aspecto	-	LII(4)	-	-	-
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	Anotar (3)	7148, 14065	1298 4152	- -
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	Anotar	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	%volume	0,050	-	2709	-
Ponto de fulgor, mín.(1)	°C	100,0	14598	93	ISO/CD 3679
Destilação: 90% vol. Recuperado, máx.	°C	360	-	1 160	-
Resíduo de carbono dos 10% finais da destilação, máx.	%massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	%massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total, máx	%massa	0,05	- -	4294 5453	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	10	- -	- -	EN ISO 14108 EN ISO 14109
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano, mín.(2)	-	45	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	anotar	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	Mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	EN 14104
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02	- -	6584 -	EN 14105 EN 14106
Glicerina total, máx.	%massa	0,38	-	6584	EN 14105
Monoglicerídeos, máx.	%massa	1,00	-	6584	EN 14105
Diglicerídeos, máx.	%massa	0,25	-	6584	EN 14105
Triglicerídeos, máx.	%massa	0,25	-	6584-	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	%massa	0,5	-	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	- -	-	EN 14110

- (1) Indica a temperatura mínima na qual o óleo forma com o ar uma mistura inflamável
- (2) Corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa-metilnaftaleno contido no biodiesel. Define o poder de autoinflamação e combustão do biodiesel, quanto maior for o número de cetano, menor será o retardo de ignição e, por conseguinte melhor será sua capacidade de incendiar-se.
- (3) Ainda não especificado pela ANP.
- (4) LII - Límpido e isento de impurezas
- (5) ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- (6) NBR: Normas Brasileiras
- (7) ASTM: American Society for Testing and Materials
- (8) ISO: Organização Internacional para Normalização (International Organization for Standardization)

Em termos práticos, seria conveniente que todos os tipos de biodiesel apresentassem as mesmas características físico-químicas o que facilitaria o processo de comercialização. Isso nos leva a buscar uma padronização daqueles compostos produzidos no Brasil. O biodiesel estudado nesse trabalho é o de mamona produzido com álcool metílico ou com álcool etílico. O último, como dissemos, tem importância porque é obtido a partir da cana de açúcar que é abundante em todo território nacional.

Atualmente, a avaliação do biodiesel vem sendo feita a partir de medidas de massa específica, da viscosidade, do pH e dos pontos de geleificação e névoa [6]. Apesar de encontrarmos esses parâmetros na literatura, eles não são suficientes para a padronização do produto final, sendo necessário à busca por outros métodos que possam fornecer informações adicionais sobre as propriedades estruturais do biodiesel. Ao se conhecer melhor suas propriedades físico-químicas e carburantes pode-se contribuir para o estabelecimento de novos critérios para a certificação de conformidade do referido combustível.

A Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é utilizada nesse trabalho por ser uma técnica de investigação das propriedades ópticas e térmicas de materiais parcialmente transparentes [7-9]. A partir deste método obtivemos os valores de θ , o sinal de lente térmica, e t_c , o tempo característico da formação de lente térmica. O parâmetro θ está relacionado com vários parâmetros da amostra, e são eles: coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT); coeficiente de absorção óptica (A_e); condutividade térmica (κ). O t_c fornece os valores da difusividade térmica (D), que é diretamente proporcional à κ , pois $\kappa = D\rho c_p$, onde ρ é a densidade e c_p é o calor específico à pressão constante da amostra.

O parâmetro dn/dT em função da temperatura, que pode ser obtido com a Interferometria Óptica (IO), pode revelar importantes informações sobre o biodiesel, inclusive as condições nas quais a mamona pode ser submetida às mudanças estruturais. Este parâmetro é governado pela diferença entre o coeficiente de temperatura da variação da polarizabilidade induzida " $\varphi=P^{-1}dP/dT$ " e do coeficiente de temperatura da expansão volumétrica " $\beta=V^{-1}dV/dT$ ", ou seja por $(\varphi-\beta)$. Portanto, ele depende das propriedades estruturais da amostra e pode ser relevante determiná-lo em condições experimentais em que a amostra é submetida à variações de temperatura, especialmente nas regiões em que ocorrem mudanças ou transições de fase. A condutividade térmica está relacionada com o transporte de calor, que é governado por choques elásticos entre as moléculas do material, ou seja, havendo transformações químicas na amostra isto será refletido por $\kappa(T)$, assim como por $D(T)$, $\rho(T)$ e $c_p(T)$.

Juntamente com técnicas complementares como a espectroscopia fotoacústica, calorimetria de varredura diferencial (DSC), medidas de densidade, calor específico e perda de massa, esta é a primeira vez, até onde sabemos, que a Espectroscopia de lente térmica é utilizada para estudar amostras de biodiesel em função da temperatura.

I.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi utilizar a Espectroscopia de Lente Térmica para determinar as propriedades ópticas e térmicas de biodiesel em função da temperatura. Os experimentos foram realizados em amostras de biodiesel obtidos a partir do óleo de mamona e que utilizaram metanol ou etanol no seu processo de produção. O foco do estudo foi analisar o comportamento dos parâmetros físicos medidos com atenção especial às regiões onde ocorrem mudanças estruturais nas amostras.

Além disso, também foram utilizadas técnicas complementares para medidas em função da temperatura como a Interferometria Óptica (IO), a Calorimetria de Relaxação Térmica (CR), a Espectroscopia Fotoacústica (PAS), a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), além de medidas de densidade. Esses métodos foram empregados para a validação dos efeitos observados nos resultados obtidos com a lente térmica.

Capítulo II

Teoria e métodos utilizados

Entre as técnicas utilizadas nesse trabalho apresentaremos a fundamentação teórica para Espectroscopia de Lente Térmica porque se trata de um método não convencional. As técnicas complementares serão apresentadas somente nos aspectos que são necessários para o entendimento dos dados experimentais.

II.1 Espectroscopia de Lente Térmica

A luz laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) já é de grande importância em nosso cotidiano. Podemos observar sua utilização desde em equipamentos e em eletrodomésticos até aplicações na medicina. A sua descoberta nos anos 60 [11] possibilitou grande avanço no estudo de materiais, em especial utilizando-a para o desenvolvimento de novos métodos de investigação.

Em 1964 um grupo de pesquisadores da *Bell Telephone (USA)* observou acidentalmente o efeito de lente térmica. Eles notaram que um laser de He-Ne ao atravessar uma amostra de corante que era introduzida dentro de sua cavidade ressonante apresentava variações na sua intensidade e em seu diâmetro. Esse efeito foi denominado de “Efeito de Lente Térmica” [12], dando origem à técnica utilizada neste trabalho, denominada de Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).

A Fig. (2.1) mostra a representação esquemática do experimento que permitiu a primeira observação do efeito de lente térmica e na Fig. (2.2) observa-se os sinais obtidos em função do tempo.

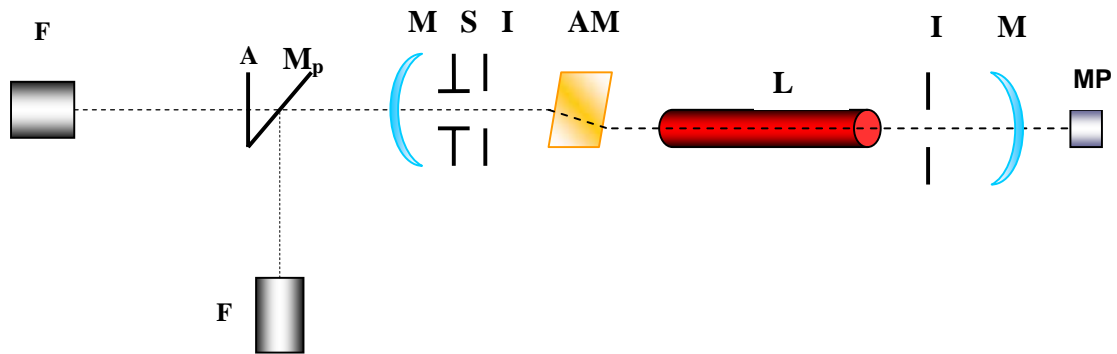


Fig. 2.1: Primeira montagem experimental da lente térmica intracavidade. Em que: F: fotodiodos; A: abertura; M_p : espelho de reflexão parcial; M: Espelhos; I: íris; S: Obturador; L: tubo do laser; AM: amostra; MP: medidor de potência; AM: amostra.

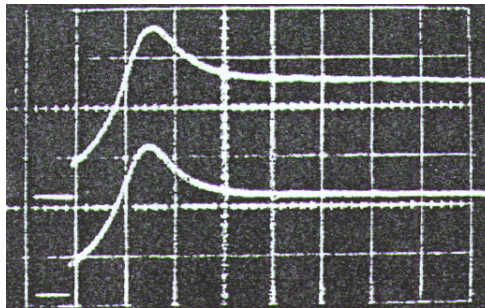


Fig. 2.2: Primeiros sinais de lente térmica observados [12].

Essa primeira configuração é considerada muito sensível para medida de amostras altamente transparentes, porém há grande dificuldade de se alinhar a amostra dentro da cavidade do laser. Assim, em 1973, Hu e Winnery [13], demonstraram o efeito de lente térmica extracavidade com feixe único, que foi considerado mais simples do ponto de vista teórico e mais fácil de ser realizado experimentalmente, se comparado com a configuração anterior. Nessa montagem a amostra é posicionada fora da cavidade do laser, como se pode ver na Fig. 2.3 a seguir.

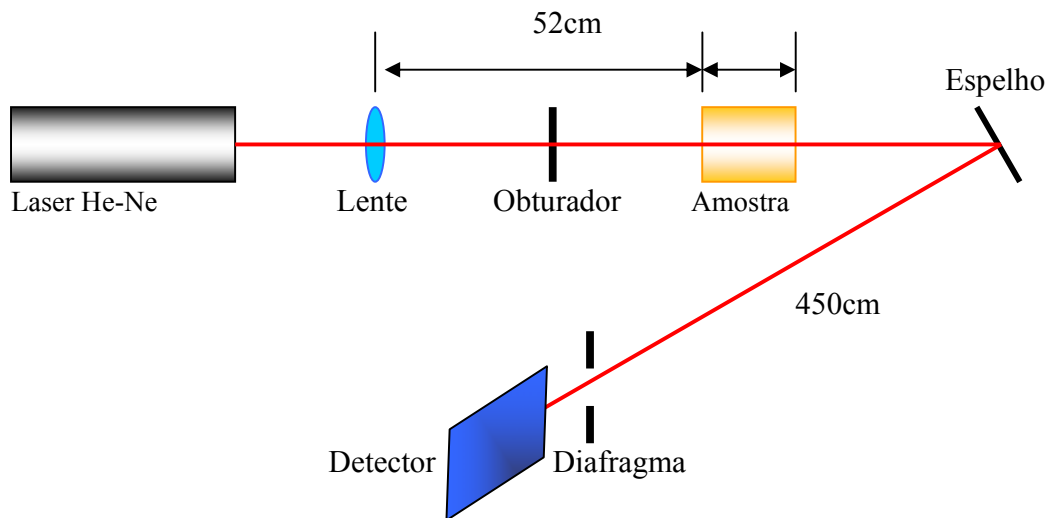


Fig. 2.3: Primeiro experimento para lente térmica extracavidade com feixe único.

O primeiro modelo teórico para a lente térmica a considera como uma lente fina e ideal e é denominado de modelo parabólico, devido à aproximação para a descrição da distribuição parabólica do índice de refração. Em 1967 a natureza aberrante da lente térmica foi observada por Whinnery e colaboradores. Eles notaram a existência de anéis de interferência no campo distante do laser depois que o mesmo passou pela região onde a lente térmica foi formada [14]. Em 1982, Sheldon e colaboradores [15] desenvolveram um modelo teórico que considera as aberrações esféricas na lente térmica, tratando a propagação do feixe a partir da teoria de Fresnel, onde se considera que a formação da lente térmica somente produz um deslocamento de fase no campo elétrico do feixe laser.

O primeiro modelo teórico com dois feixes laser, um de excitação e um de prova, foi desenvolvido por Long e outros [16] em 1976. Esse modelo foi desenvolvido para a configuração de modo casado na qual os dois feixes têm o mesmo diâmetro na amostra. Neste arranjo experimental os dois lasers são direcionados para a amostra a partir da mesma lente, ilustrado na Fig. 2.4.

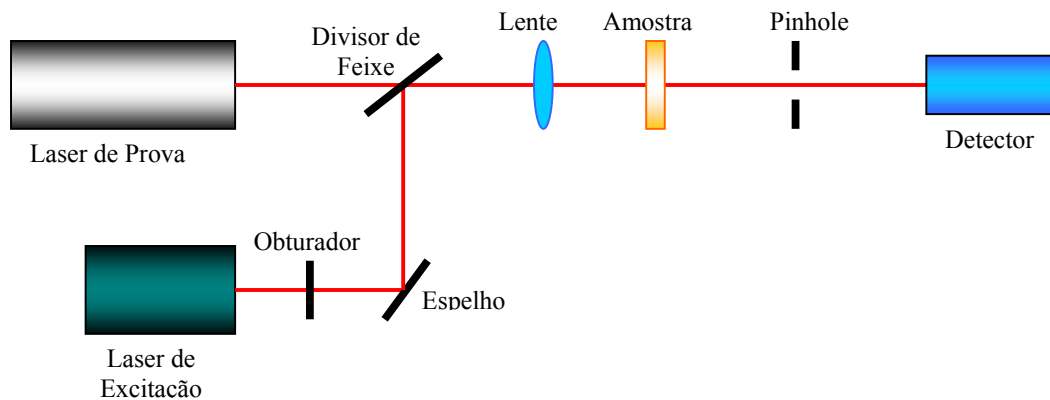


Fig. 2.4: Configuração para ELT no modo casado.

Utilizando também dois feixes laser, Higaishi e outros [17] (1983), desenvolveram o primeiro arranjo experimental no modo descasado. Neste caso os feixes são arranjados de modo a terem diâmetros diferentes na amostra, o que pode ser feito com a utilização de duas lentes como mostra a Fig. 2.5. O modelo teórico que considera a natureza aberrante da lente térmica para esta configuração foi desenvolvido por J. Shen e colaboradores [18] em 1992.

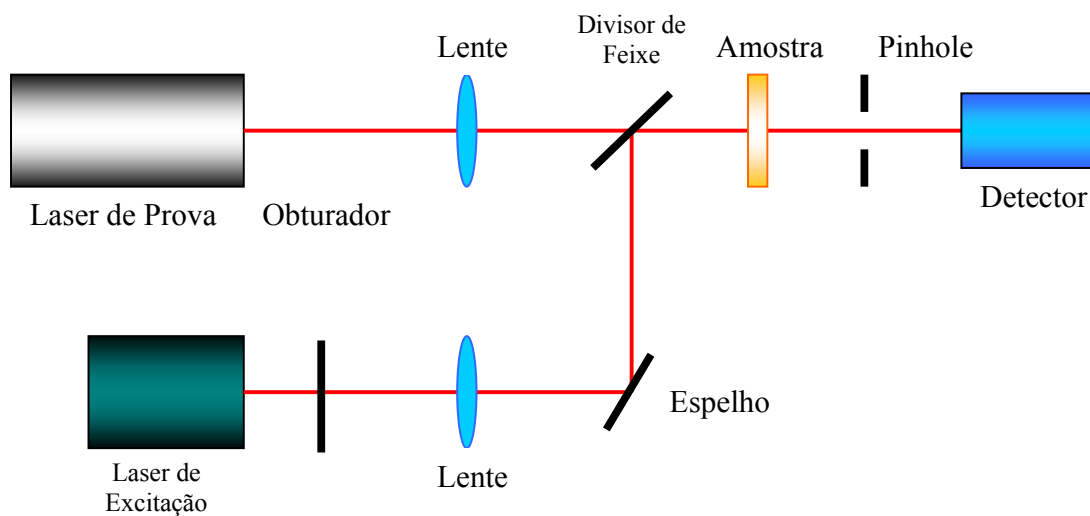


Fig. 2.5: Configuração experimental para ELT no modo descasado.

II.1.1 Formação da Lente Térmica

Utilizamos na Espectroscopia de Lente Térmica lasers que possuem perfil de intensidade gaussiana, no modo TEM_{00} , como ilustra a Fig. 2.6.

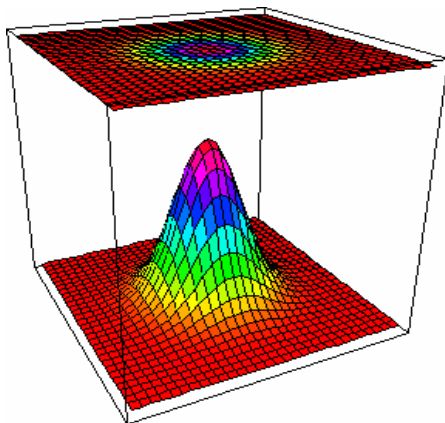


Fig. 2.6: Perfil da distribuição de lasers no modo TEM_{00}

Na formação da lente térmica incidimos um laser de excitação sobre uma amostra parcialmente transparente que ao atravessá-la, parte de sua energia é absorvida e convertida em calor. Ao variar a temperatura da região excitada, o índice de refração também muda e apresentará um perfil semelhante ao da distribuição de intensidade gaussiana do laser, se assemelhando a uma lente óptica. Um segundo laser, denominado de laser de prova, porque é ele que vai “provar” a existência do fenômeno, ao passar na parte central dessa lente, sofrerá mudança na sua propagação. A Fig. 2.7 mostra um diagrama da formação da lente térmica na amostra.

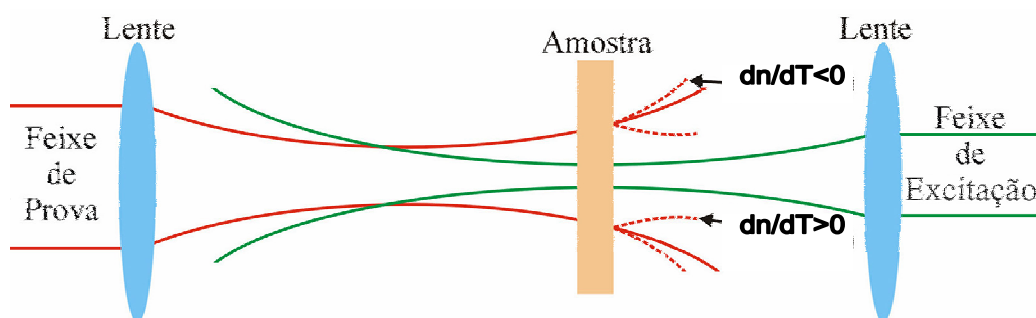


Fig. 2.7: Representação da amostra com o efeito de lente térmica

Se o coeficiente térmico do índice de refração é negativo, a lente térmica é divergente, se for positivo, é uma lente convergente, conforme visualização abaixo.

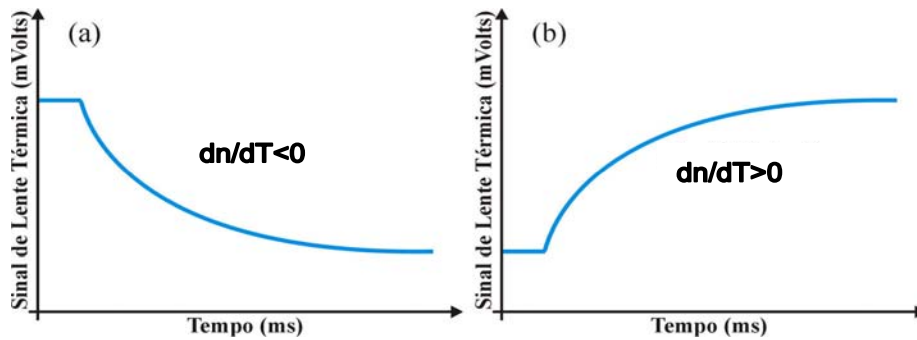


Fig. 2.8: Formação da lente térmica: a) divergente; b) convergente.

Na maioria das amostras líquidas a lente é divergente, mas em amostras sólidas, dependendo da composição, pode ser tanto divergente como convergente, dependendo da combinação entre os valores do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) [10].

II.1.2 Características de um feixe gaussiano

Temos que o campo elétrico de um feixe gaussiano é dado por [19]:

$$E(r) = E_0 \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right) \quad 2.1$$

onde E_0 é uma constante, ω é o raio do feixe e r uma variável radial

E sua distribuição de intensidade é:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \quad 2.2$$

com

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega^2} \quad 2.3$$

Em que ω é o raio do feixe e P_0 a potência.

Considerando agora a propagação de um feixe podemos observar que mesmo com uma distribuição de intensidade gaussiana a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação em toda seção reta do feixe. O feixe gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura, onde a fase da frente da onda é planar. Se medirmos a largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para um feixe gaussiano assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura, $\omega(z)$, expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \tag{2.4}$$

onde λ é o comprimento de onda do laser e ω_0 o raio da cintura do feixe.

A assíntota está inclinada em um ângulo $\epsilon/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a Fig. 2.9.

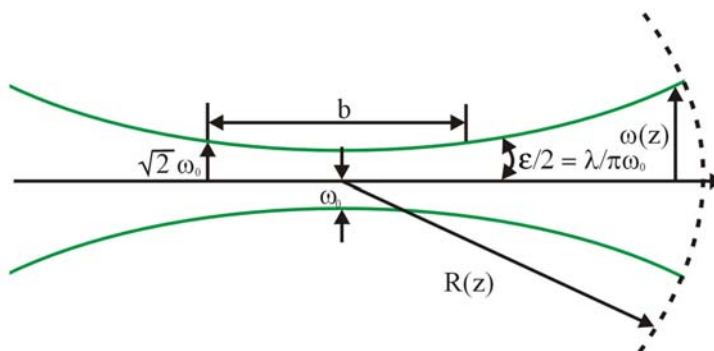


Fig 2.9: Geometria para um feixe laser

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\varepsilon = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0} = 1.27 \frac{\lambda}{\omega_0} \quad 2.5$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge com a forma de um cone constante de ângulo ε . Assim, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência. O raio de curvatura da frente de onda que intercepta o eixo z é dado por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad 2.6$$

É importante notar que no feixe gaussiano a frente de onda tem a mesma fase em toda superfície.

O parâmetro confocal é definido como:

$$z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad 2.7$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_0$, como mostra a Fig 2.9.

II.1.3 Modelo aberrante para a lente térmica no modo descasado.

Embora já tivesse sido descrito em outras teses [20,21], inclusive do nosso grupo [22-24], por questão de completeza apresentaremos os passos principais do modelo aberrante para o modo descasado, de modo a auxiliar no entendimento das equações que serão utilizadas durante as análises dos resultados. Conforme mencionado anteriormente, na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes lasers. A Fig. 2.10 mostra o arranjo dos dois feixes no modo descasado, com a especificação dos parâmetros geométricos da montagem.

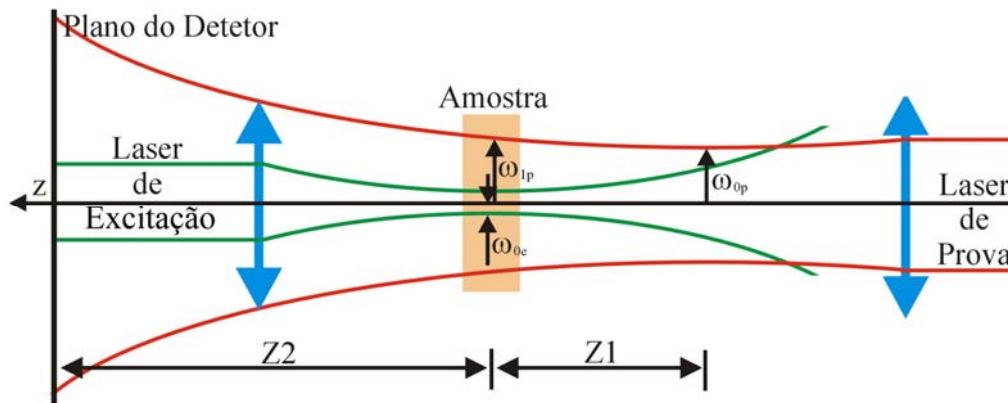


Fig. 2.10: Arranjo experimental com dois feixes o modo descaído.

Neste arranjo a sensibilidade do experimento aumenta em função do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação. A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade num campo distante (plano do detetor). A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z , enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detetor é posicionado em Z_1+Z_2 . O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{0p} ; os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{1p} e ω_{0e} , sendo que este último é também o raio da cintura do feixe de excitação.

Na ELT o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém, seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, o que implica que o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado.

Esta dificuldade deve-se ao fato de que a solução da equação de difusão de calor exige que a variação da temperatura induzida pela lente térmica seja finita e, portanto, nula na interface amostra-ar ou amostra-suporte. No entanto, é possível encontrar condições para as quais os efeitos de borda são minimizados e assim o modelo possa ser utilizado para estudos quantitativos das amostras.

O desenvolvimento do modelo aberrante ocorreu em etapas. Na primeira, as condições de contorno empregadas consideram que o calor gerado pelo laser de excitação vai a zero quando o raio da lente térmica vai ao infinito. Este é o denominado

modelo aberrante infinito [20]. Posteriormente, as condições de contorno para o caso de amostras finas e ainda o tratamento tri-dimensional da lente térmica foram incluídas no referido modelo [25,26].

Algumas considerações devem ser observadas [23] neste modelo, como segue:

- 1) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- 2) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;
- 3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de amostras sólidas;
- 4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser;
- 5) A potência do laser de prova deve ser pequena quando comparada à do laser de excitação a fim de evitar a formação de LT estacionária adicional.

A dedução do modelo aberrante segue três passos principais [23] que são:

- Determinar o aumento de temperatura, $\Delta T(r,t)$, na amostra induzida pela LT;
- Determinar a variação do índice de refração (dn/dT), induzido pela variação de temperatura $\Delta T(r,t)$ na amostra;
- Determinar a intensidade ($I(t)$) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Neste passo utiliza-se a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela LT, até o plano do detector.

II.1.4. Determinação do aumento da temperatura na amostra

Como já mencionado, a lente térmica ocorre pela absorção de parte da energia eletromagnética do feixe de excitação, transformado-a em calor e, como consequência, provoca a variação do índice de refração da amostra de forma radial. Essa mudança no índice de refração ocorre devido ao aumento de temperatura radial no meio onde se forma a lente térmica.

A expressão para a variação de temperatura na amostra $\Delta T(r, t)$, como função do raio e do tempo, pode ser escrita resolvendo a equação de difusão de calor dada por:

$$Q(r) = c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - \kappa \nabla^2 [\Delta T(r, t)] \quad 2.8$$

Em que $Q(r)$ é a fonte de calor, c é o calor específico, ρ é a densidade, κ é a condutividade térmica e $\Delta T(r, t)$ é a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação.

As condições de contorno consideradas pelo modelo são:

- $\Delta T(r, 0) = 0$ ($r < \infty$), ou seja, não há mudança de temperatura na amostra antes do início da incidência do laser de excitação sobre ela;
- $\Delta T(\infty, t) = 0$ ($t > 0$), ou seja, a variação de temperatura é nula nas extremidades da amostra não havendo transferência de energia para seu meio externo.

A mudança de intensidade da luz do laser que passa através do meio absorvedor pode ser escrita como[15]:

$$\Delta I(r) = I_0(r) - I(r) = I_0(r) A_e L \quad 2.9$$

em que $I_0(r)$ e $I(r)$ são as intensidades do laser de excitação antes e depois de atravessar a amostra respectivamente; A_e é o coeficiente de absorção óptica no comprimento de onda do laser de excitação e L é a sua espessura.

Temos que a expressão da fonte de calor é:

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{L} = I_0(r) A_e \quad 2.10$$

A intensidade de distribuição de um feixe laser para o modo fundamental é expressa por [27]:

$$I_0(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right) \quad 2.11$$

em que P_e é a potencia do laser de excitação e ω_{0e} é seu raio na amostra. Portanto a Eq. 2.10 se torna:

$$Q(r) = \frac{2P_e A_e}{\pi \omega_{0e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right) \quad 2.12$$

Para a solução da equação diferencial temos que a distribuição de temperatura na amostra pode ser encontrada através da seguinte expressão:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad 2.13$$

Em que r' é o raio da fonte de calor.

A função de Green proposta por Carslaw e Jeager [28] é:

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'}\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad 2.14$$

sendo I_0 uma função de Bessel modificada de 1ª espécie de ordem zero e D a difusividade térmica.

Whinnery [29] mostrou que a Eq. 2.8 pode ser resolvida obtendo-se a variação da temperatura em função do raio e do tempo, isto é:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad 2.15$$

$$\text{em que } t_c = \frac{\omega_{0e}^2 c \rho}{4\kappa} = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad 2.16$$

t_c é o tempo característico de formação da lente térmica.

II.1.5. Determinação da variação do índice de refração e da propagação do laser de prova até o detector

A variação de temperatura na amostra, devido à absorção da energia do laser de excitação, modifica o seu índice de refração, que pode ser escrito pela expressão:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad 2.17$$

Agora vamos determinar que efeitos essa distribuição radial do índice de refração tem sobre a intensidade do feixe de prova para pontos sobre o eixo da amostra.

Temos uma onda eletromagnética, com plano de entrada em z_0 e se propagando ao longo da direção z positivo. Pelo princípio de Huygens-Fresnel [30] e, baseado na teoria de refração que contempla as aberrações ópticas, pode-se encontrar a amplitude complexa da onda $U_P(r, z_1+z_2, t)$ do feixe de prova de z_1 até o detector, que é dada por [27].

$$U_P(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_P(r, Z_1, t) \left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) \frac{1}{|\vec{Z}_2 - \vec{r}|} \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| \right] r dr d\theta \quad 2.18$$

em que $U_P(r, z_1, t)$ é a amplitude da fase complexa no plano de entrada, ou na saída da amostra, e $U_P(r, z_1+z_2, t)$ é a amplitude e fase do centro do feixe ou no plano onde se encontra o detector.

A segunda parte da equação anterior é o fator de inclinação, a terceira é a atenuação da onda após viajar $|\vec{Z}_2 - \vec{r}|$ e a última é a fase complexa da onda.

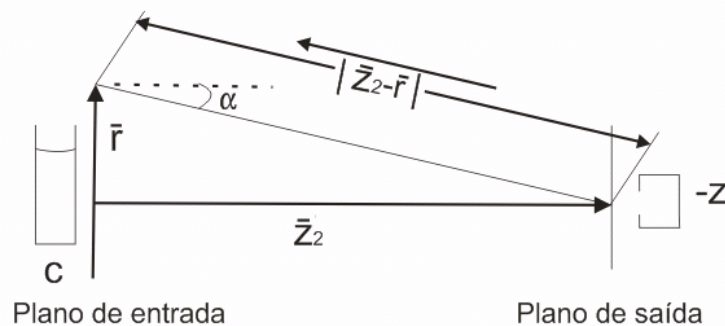


Fig. 2.11: Esquema experimental para o cálculo do campo elétrico no centro do detector.

Como os feixes são colimados e extremamente estreitos, ou seja, $r \ll z_2$, e $\alpha \ll 1$, resulta que $\cos(2\alpha) \approx 1$, assim temos:

$$|\vec{Z}_2 - \vec{r}| = Z_2 \quad 2.19$$

$$\left(\frac{1 + \cos(2\alpha)}{2} \right) = 1 \quad 2.20$$

Expandindo o expoente da equação exponencial 2.18, ficamos com:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \quad 2.21$$

e substituindo as equações 2.19, 2.20 e 2.21 em 2.18, temos:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} U_p(r, Z_1, t) \frac{1}{Z_2} \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \right] r dr d\theta \quad 2.22$$

Não considerando inicialmente os efeitos do meio e supondo o feixe composto de ondas esféricas com raio de curvatura R com uma distribuição de amplitude Gaussiana, temos que:

$$U_p = B \exp \left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{\omega^2} \right) \quad 2.23$$

em que B é uma constante e ω o raio do feixe.

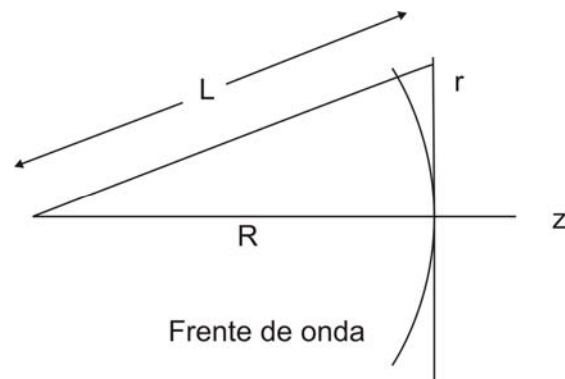


Fig. 2.12: frente de onda esférica com raio de curvatura.

As fases, nos pontos do plano de entrada, são dadas pela expressão:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} L = \frac{2\pi}{\lambda_p} (R^2 + r^2)^{1/2} \quad 2.24$$

sendo $R \gg r$. Expandindo esta última expressão:

$$\frac{2\pi}{\lambda_p} L = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(R + \frac{r^2}{2R} \right) \quad 2.25$$

O atraso espacial na fase é então:

$$\frac{\pi r^2}{\lambda R} \quad 2.26$$

O efeito de lente térmica, de acordo com Born e Wolf [30], pode ser considerado como uma aberração. Ele é entendido como uma pequena perturbação na onda, na forma de um atraso de fase adicional da onda esférica inicial e dada pela Eq. 2.26. As ondas esféricas emergem da amostra no plano de entrada levemente distorcidas, como mostra a Fig. 2.13.

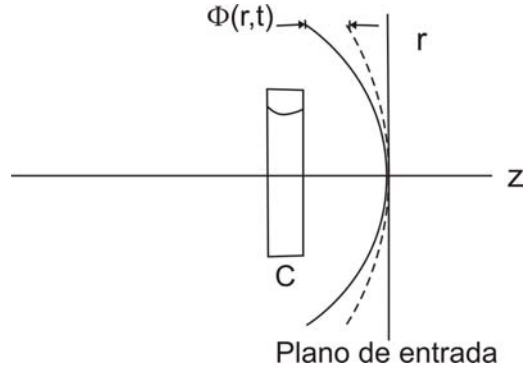


Fig. 2.13: Distribuição de fase no plano de entrada após atravessar a lente térmica.

A mudança de fase da frente de onda do feixe é dada por:

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L (n(r,t) - n(0,t)) dZ \quad 2.27$$

Substituindo a Eq. 2.17 em 2.27 e integrando temos a expressão para o atraso de fase adicional:

$$\Phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} (\Delta T(r,t) - \Delta T(0,t)) \quad 2.28$$

Em que dn/dT é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova e L é a espessura da amostra.

Sabendo-se que a distribuição espacial e temporal da variação de temperatura na amostra é dada por [29]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad 2.29$$

$$\text{em que } t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad 2.30$$

Substituindo na equação 2.28, temos o deslocamento de fase da frente de onda do laser de prova:

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad 2.31$$

$$\text{sendo } \theta = -\frac{P_e AL (dn/dT)}{\kappa \lambda_p} \quad 2.32$$

$$\text{e } \kappa = D\rho c \quad 2.33$$

sendo θ a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_{0e}$, induzida pela lente térmica.

A amplitude complexa do campo elétrico de um feixe Gaussiano TEM₀₀ incidente na amostra pode ser escrita como:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}\left(Z_1 + \frac{r^2}{2R_{1p}}\right)\right] \quad 2.34$$

em que P_p e R_{1p} são a potência total depositada e o raio da curvatura do feixe de prova em Z_1 , que é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra (Fig 2.10). Os termos da equação são:

$$\sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} = \text{fator de normalização}$$

$$\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) = \text{distribuição Gaussiana}$$

$$\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda_p}\left(Z_1 + \frac{r^2}{2R_{1p}}\right)\right] = \text{onda esférica}$$

Ao atravessar a lente térmica a amplitude complexa do feixe de prova sai da amostra com uma diferença de fase $\Phi(r, t)$ dada por:

$$U_p(r, Z_1, t) = B \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t)\right)\right] \quad 2.35$$

Com

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \quad 2.36$$

Assumimos que a potencia absorvida do feixe de prova é desprezível quando comparada com a do feixe de excitação, assim, reorganizando a equação 2.22, ficamos com:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1, t) \exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right] 2\pi r dr \quad 2.37$$

Definindo:

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \Rightarrow dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr \quad 2.38$$

e

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad 2.39$$

e substituindo as equações 2.35, 2.36, 2.38 e 2.39 em 2.37, temos então que:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg \quad 2.40$$

Sabemos que para um feixe Gaussiano[27]:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad 2.41$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad 2.42$$

em que

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad 2.43$$

é a distância confocal do feixe de prova. Substituindo 2.41 e 2.42 no segundo termo da exponencial da Eq. 2.40, ficamos com:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad 2.44$$

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad 2.45$$

Como $Z_2 \gg Z_c$, isso implica que $V' \approx V$, logo a expressão 2.40 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g] \exp(-i\Phi) dg \quad 2.46$$

Esta integral só tem solução analítica se consideramos $\Phi \ll 1$ e expandimos a exponencial, como segue.

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad 2.47$$

e a Eq. 2.46 pode ser escrita da seguinte forma:

$$U_p(r, Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp[-(1+iV)g] dg \quad 2.48$$

Definindo:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad 2.49$$

em que o m é fator de descasamento entre os raios dos feixes de prova e de excitação. Assim, reescrevemos o deslocamento de fase do feixe de prova como:

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad 2.50$$

Substituindo 2.50 em 2.48, efetuando a integração em g e em seguida em t , e sabendo que a intensidade do feixe é dado por:

$$I(t) = |U_1(r, Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad 2.51$$

temos que a sua intensidade do laser de prova no detector é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left(1 + \frac{2m}{1+2t/t_c}\right)^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}$$

2.52

em que $I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2$

O segundo termo da Eq. 2.52 vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser desprezado [18]. Assim, devemos considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

$$I(t) = I(0) \left(1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2$$

2.53

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica no detector. Portanto, será a equação utilizada no ajuste dos dados experimentais de LT na configuração descasada, com θ e t_c sendo os parâmetros ajustáveis e que estão relacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra.

II.1.6. Fatores que afetam o índice de refração

Supõe-se como referência, numa dada temperatura T , que um determinado volume V de uma substância que contenha N constituintes, quando submetidos a ação de um campo externo, tenha uma polarização induzida total \vec{P} e índice de refração igual a n . Ao variar a temperatura, a mudança no índice de refração passa a ser controlada por dois fatores que, normalmente, concorrem entre si e que são [31]:

1. Se ocorrer o aumento do volume molar, devido ao aquecimento, há um aumento no espaço inter-atômico das moléculas. Essa expansão acarreta um reordenamento dos momentos dipolares individuais, resultando numa polarização média menor, e conseqüentemente, a um decréscimo do índice de refração.

2. Se o volume molar diminuir, há diminuição do espaço inter-atômico, levando ao reordenamento direcional dos momentos dipolares induzidos. Essa situação fará com que o conjunto de constituintes se dissocie, diminuindo de tamanho e, à medida que a estrutura interna caminha para a estabilidade, haverá um aumento no número de dipolos mais organizados, acarretando num aumento gradual da polarização induzida total, que resultará numa variação positiva do índice de refração.

Esses dois fatores influenciam o índice de refração e são expressos pela relação de Lorentz-Lorenz, como:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V} \Rightarrow n^2 = \frac{V + 2R}{V - R} \quad 2.54$$

onde R é a refratividade específica, V volume do material e n o seu índice de refração.

Diferenciando esta equação em relação ao n, temos:

$$2ndn = \frac{3VdR - 3RdV}{(V - R)^2} = \frac{3RV}{(V - R)^2} \left[\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right] \quad 2.55$$

Podemos escrever:

$$\frac{3RV}{(V - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad 2.56$$

ficando com:

$$2ndn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right] \quad 2.57$$

Derivando em relação a T:

$$2n \frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad 2.58$$

Podemos introduzir o coeficiente de temperatura de expansão volumétrica, como:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad 2.59$$

Tem-se que a polarização P é proporcional a polarizabilidade molecular α_{mol} , assim como a refração R , portanto $P \propto R$, ou seja:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \propto \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad 2.60$$

Podemos escrever a expressão para o coeficiente de temperatura da variação da polarizabilidade eletrônica como:

$$\varphi = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad 2.61$$

Desta forma temos:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta) \quad 2.62$$

A partir da Eq. 2.62 pode-se verificar que o dn/dT pode apresentar duas situações bem distintas, ou seja:

Se $\varphi > \beta \Rightarrow \frac{dn}{dT} > 0$, a lente térmica será convergente;

Se $\varphi < \beta \Rightarrow \frac{dn}{dT} < 0$, a lente térmica será divergente.

Nas amostras líquidas, por exemplo, o dn/dT é usualmente negativo devido a predominância do coeficiente de expansão volumétrica sobre a polarizabilidade

II.2 Interferometria Óptica

Considere uma placa plana e transparente, com faces paralelas, com índice de refração uniforme n e espessura L , iluminada por uma luz monocromática S (laser), como mostrado na representação básica da interferometria óptica:

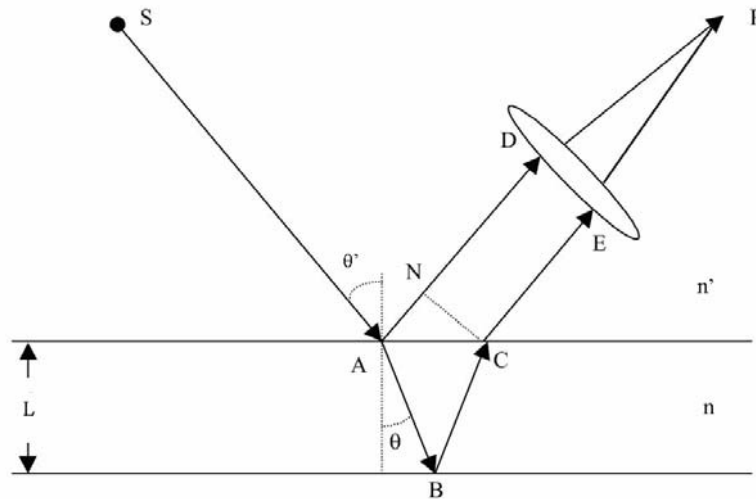


Fig. 2.13. Ilustração da reflexão/refração e formação de franjas de interferência.

Seja n' o índice de refração do ar, θ' o ângulo de incidência da luz e θ o ângulo de refração em relação à normal. A diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e na segunda superfície da amostra (placa) é dada por:

$$\Delta S = n(AB + BC) - n'AN \quad 2.63$$

Temos que

$$AB = BC = \frac{L}{\cos \theta} \quad 2.64$$

$$AN = AC \sin \theta' = 2L \tan \theta \sin \theta' \quad 2.65$$

A lei de Snell-Descartes estabelece que:

$$n' \sin \theta' = n \sin \theta \quad 2.66$$

Substituindo as expressões 2.64, 2.65 e 2.66 em 2.63, a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos é dada por:

$$\Delta S = 2nL \cos \theta \quad 2.67$$

Temos também que:

$$2nL \cos \theta = m\lambda \quad 2.68$$

em que λ é o comprimento de onda do laser e m o número de franjas de interferência.

Para ângulos de incidência e refração pequenos temos que:

$$\Delta S = 2nL = \lambda m \quad 2.69$$

Os máximos de interferência ocorrem para números inteiros de comprimentos de onda, e os mínimos para números semi-inteiros. Assim,

$$S = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad 2.70$$

Diferenciando a expressão 2.70 em relação à temperatura e dividindo por L, tem-se que:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad 2.71$$

na qual $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ é o coeficiente linear da expansão térmica na direção de propagação do feixe laser incidente.

Definindo o coeficiente térmico do comprimento de caminho óptico normalizado pela relação $\frac{1}{L} \left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{ds}{dT} \right)$, ficamos com:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right) \quad 2.72$$

Como em nossas medidas utilizamos uma cubeta de quartzo para colocarmos a amostra líquida, o coeficiente de expansão térmica do quartzo é muito pequeno em relação ao coeficiente térmico do índice de refração da amostra, portanto:

$$\left(\frac{ds}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right) \quad 2.73$$

em que dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura dT . Esta é a expressão que utilizaremos para ajustar os dados experimentais obtidos pela Interferometria Óptica.

Capítulo III

Parte Experimental

III. 1. Amostras de biodiesel

A Fig. 3.1 mostra uma foto de parte de uma planta de mamona, ilustrando a forma do fruto. O óleo é extraído da semente nele contida.



Fig. 3.1: Mamona

A mamona tem seu centro de origem na região tropical, provavelmente na Etiópia, e possui alta resistência à seca. O Brasil já foi o maior produtor de mamona, porém sua produção atual não chega a 20% do que era produzido anteriormente.

O óleo de mamona, conhecido como óleo de rícino, é muito empregado na indústria química para a fabricação de diversos produtos, porém o maior interesse atual no Brasil é sua utilização para a produção do biodiesel.

Como já mencionado anteriormente, o biodiesel de mamona possui características próprias, como altos valores para a viscosidade e para a densidade, além de possuir um átomo a mais de oxigênio em suas moléculas constituintes, quando comparadas com as moléculas constituintes do biodiesel dos demais óleos vegetais.

O processo de transesterificação do biodiesel pode ser esquematizado como na figura a seguir.

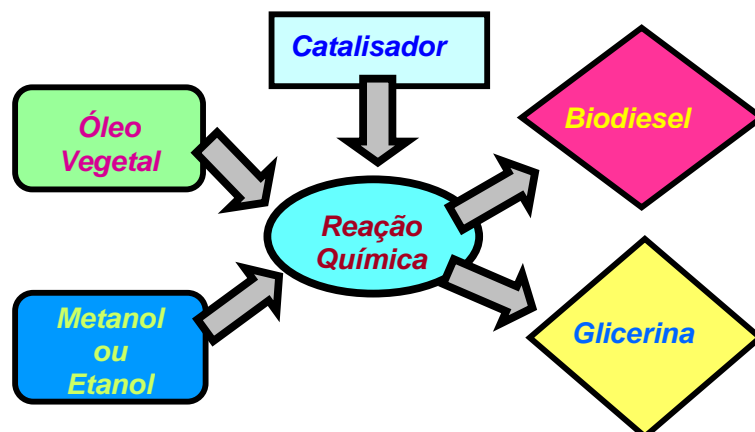


Fig.3.2: Esquemática do processo de transesterificação.

A molécula do óleo é formada pela ligação de uma molécula de glicerina ligada a três ésteres. Para que ocorra sua quebra é necessário um catalisador, que pode ser hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio (soda cáustica). Ao final do processo temos o biodiesel e a glicerina como co-produtos. O álcool entra no processo com o papel de substituir a glicerina na ligação com o éster, e seu excesso é eliminado no final da produção por evaporação ou destilação, podendo ser novamente utilizado. Há uma porcentagem máxima permitida de álcool no biodiesel, pois sua presença interfere na qualidade de um bom combustível, assim como a presença da glicerina.

Aqui temos as moléculas do álcool metílico ou do álcool etílico.

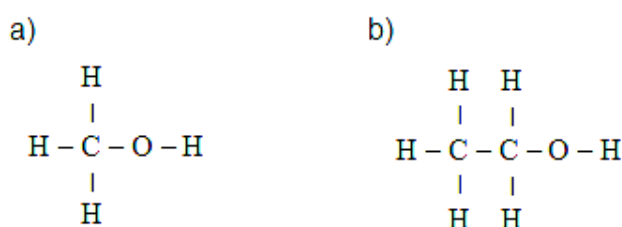


Fig.1.2: Molécula de a)álcool metílico e b)álcool etílico

Como já mencionado, o álcool etílico possui maior afinidade com a glicerina e há em sua estrutura dois átomos de hidrogênio e um de carbono a mais que o álcool metílico, verificado na figura anterior. Ligando-se tanto com o éster (biodiesel) quanto com o co-produto(glicerina), o álcool etílico forma moléculas maiores quando comparadas com o segundo tipo de álcool, permitindo sua quebra com maior facilidade.

As amostras de biodiesel utilizadas nesse trabalho foram cedidas pelo Prof. Helion Vargas da Universidade Estadual Norte Fluminense e foram produzidas na COPPE, no

Rio de Janeiro. Foram produzidas pelo processo de transesterificação dos triglicerídeos do óleo de mamona utilizando-se no processo tanto álcool metílico como álcool etílico, denominadas neste trabalho de BMM e BME, respectivamente. Essas amostras foram cedidas em pequenas quantidades de aproximadamente 15 ml cada.

No decorrer de nossos estudos recebemos uma amostra de biodiesel de mamona produzido com metanol que continha partículas sólidas no fundo do frasco. A partir de centrifugação separamos a parte sólida da líquida. Além disso, para efeito de comparação, uma amostra de BME certificada também foi medida com a Lente Térmica.

Em nosso estudo sempre utilizamos o biodiesel, sem a utilização de qualquer solvente para diluição. As amostras foram posicionadas em cubetas de quartzo de 500 μ m ou de 2mm de espessuras para as medidas de lente térmica, e em cubetas de vidro de 5mm para as medidas com a interferometria óptica. Elas sempre eram guardadas em frascos vedados, em lugar escuro e protegidas de calor excessivo, para evitar degradação. Durante o manuseio houve sempre o cuidado para não induzir a formação de bolhas de ar ao se depositar o biodiesel na cubeta e a mesma não foi vedada para evitar o aumento de pressão interna com o processo de aquecimento em consequência da evaporação.

III.2 Arranjo experimental

III.2.1 Lente Térmica

O arranjo experimental da lente térmica utilizado no presente trabalho está mostrado na Fig 3.2. O sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho 1,80m x 2,00m.

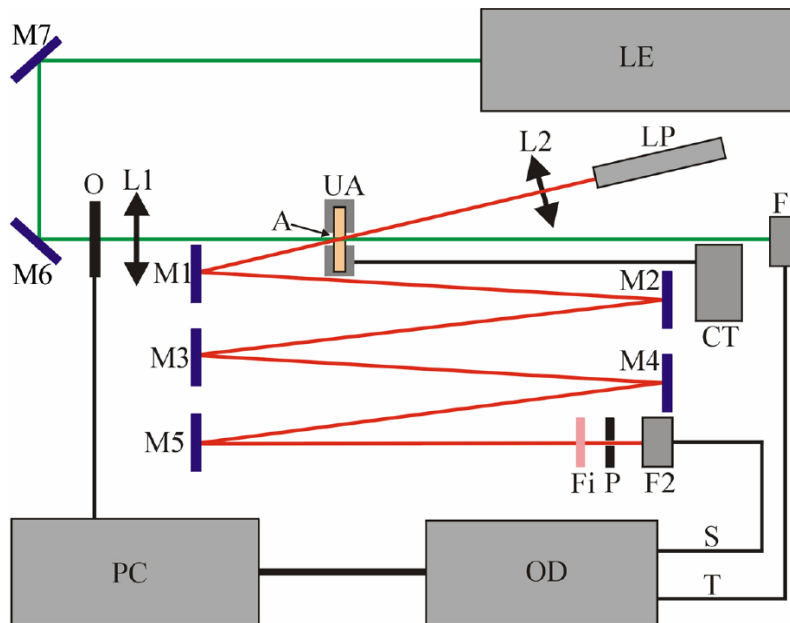


Fig. 3.2. Configuração experimental de lente térmica no modo descasado. LE: laser de excitação; LP: laser de prova; M_i : espelhos; O: obturador; L1 e L2: lentes convergentes; A: amostra; UA: unidade de aquecimento; CT: controlador de temperatura da unidade de aquecimento; Fi: filtro que permite a passagem o laser de prova; P: orifício com aproximadamente 2 mm de diâmetro; F_1 e F_2 : fotodiodos; OD: osciloscópio; PC: microcomputador para aquisição.

O laser de excitação utilizado foi um laser de Ar^+ *Coherent modelo Innova 90 Plus*, com 6 watts de potência nominal e comprimento de onda fixado em 514,5 nm. O laser de prova é um laser de He-Ne, *JDS Uniphase*, com 1mW de potência nominal e comprimento de onda em 632,8 nm.

O osciloscópio é da marca *Hewlett-Packard*, modelo *54615B*, *500Mhz*, equipado com memória para armazenamento de dados. Os fotodiodos utilizados possuem resposta linear para a variação da intensidade da luz e com tempo de resposta na escala de microssegundos. O fotodiodo F_1 foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo F_2 .

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo e aquecidas na unidade de aquecimento a partir de resistores, conforme representado na Fig 3.3. O aquecimento foi realizado e controlado por um controlador de temperatura *LakeShore 340*. O forno contém uma abertura que permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos possam ser posicionados no centro da amostra.

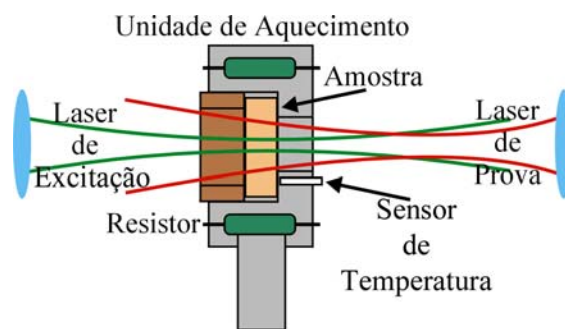


Fig. 3.3. Corte transversal da unidade de aquecimento (UA).

As lentes foram montadas sobre transladores XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. A incidência do laser na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca *Melles Griot* acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador *Pentium II 450MHz*. O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB (*Ziatech* padrão IEE488), comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico *Windows*.

Após atravessar a amostra, o laser de prova é desviado pelos espelhos M_1 a M_5 , chegando até o fotodiodo F_2 , que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Junto a esse fotodiodo e na sua frente foi colocado um diafragma (P), com abertura de 2mm, que tem por objetivo analisar apenas o centro do feixe. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que 2° em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio interferisse no sinal, um filtro com banda passante em 632,8 nm foi posicionado na frente do fotodiodo F_2 .

III.2.1.1 Determinação dos Parâmetros Geométricos do Sistema

Após a aquisição do transiente de lente térmica, é necessário conhecer os parâmetros geométricos da configuração experimental adotada. Assim, é preciso determinar o perfil de intensidade dos lasers utilizados para encontrarmos primeiramente a posição da cintura do feixe e o raio do mesmo.

Ao passar por uma lente convergente de distância focal de 25 cm, o laser incide em um orifício de aproximadamente 25 μ m de diâmetro que está acoplado na frente de um fotodetector e, deste modo, conseguimos monitorar a intensidade do centro do laser em diferentes posições ao longo do eixo z.

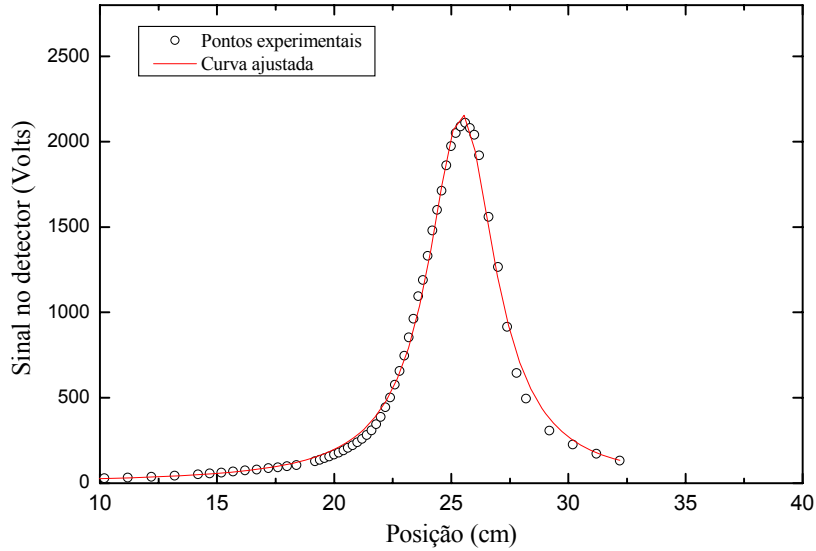


Fig. 3.4. Perfil de intensidade do laser de Argônio ao passar por uma lente de aproximadamente 25cm de distância focal em função da posição Z.

O raio do feixe na posição z é dado por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad 3.1$$

A intensidade de um feixe laser gaussiano TEM_{00} ao longo do eixo z pode ser expressa pela seguinte equação [19,28]:

$$I(r) = \frac{2P_{det}}{\pi\omega_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right) \quad 3.2$$

em que r é a coordenada radial, P_{det} é a potência do feixe laser no detector e ω_0 é o raio na cintura ($Z=Z_0$).

A potência no detector pode ser expressa por:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(z)^2} \quad 3.3$$

em que δ é o raio do orifício, sendo que $\delta \ll \omega^2(Z)$.

Substituindo Z por $(Z-Z_0)$ nas equações 3.1 e 3.3, temos:

$$\omega(z - z_0)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad 3.4$$

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(z - z_0)^2} \quad 3.5$$

para $\delta \ll \omega(z - z_0)^2$

Utilizando 3.4 em 3.5 obtém-se a expressão para a potência no detector como função da posição, isto é:

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \approx \frac{2P\delta}{\omega_0^2} \left[\frac{1}{1 + (Z - Z_0)^2 / Z_c^2} \right] \quad 3.6$$

em que $\frac{2P\delta}{\omega_0^2}$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector, Z_0 é a posição da cintura mínima da amostra e Z_c é a distancia confocal do laser devido a lente que está colocada em $Z=0$.

A Eq. 3.6 é usada para realizarmos os ajustes dos dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z , fornecendo os valores de Z_0 , Z_c e $\frac{2P\delta}{\omega_0^2}$.

Já vimos anteriormente que a distância confocal é dada por:

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad 3.7$$

em que λ é o comprimento de onda do laser. A partir desta equação podemos determinar ω_0 e consecutivamente os valores de ω_{1P} (raio do feixe de prova na amostra).

$$\omega_{1P} = \omega_{0P} \left[1 + \left(\frac{Z_{1P}}{Z_{cP}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad 3.8$$

em que Z_{1P} é a distancia da cintura mínima do laser de prova até a amostra e Z_{cP} sua distancia confocal.

O mesmo procedimento é realizado com o laser de excitação e assim podemos encontrar os valores de m e V :

$$m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{1e}} \right) \quad 3.9$$

$$V = \frac{Z_{1P}}{Z_{cP}} \quad 3.10$$

Durante as medidas realizadas neste trabalho foi necessário modificar a configuração experimental de modo a variar a sensibilidade da técnica. Isto foi feito deslocando-se a amostra ao longo de Z . Os parâmetros para as duas configurações utilizadas estão mostrados nas tabelas III.1 e III.2.

Tab. III.1 Parâmetros para a configuração em que a amostra foi posicionada na cintura do laser de excitação.

Raio do feixe de excitação na amostra ($\omega_{1e} = \omega_{0e}$)	$48,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	$201,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$
V	$2,46 \pm 0,01$
M	$17,2 \pm 0,1$

Tabela III.2 Parâmetros para a configuração em que a amostra foi posicionada à 3 cm da cintura do laser de excitação.

Raio do feixe de excitação na amostra (ω_{1e})	$12,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}\text{m}$
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	$13,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}\text{m}$
V	$1,41 \pm 0,01$
M	$1,1 \pm 0,1$

III.2.2 Interferometria óptica

O esquema experimental para interferometria óptica está representado na Fig. 3.5. Nesta montagem utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8nm$), não-polarizado, como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente (lente 1), de foco com 10cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está na cavidade de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente 1. O feixe incide quase que perpendicularmente na amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação ao ângulo normal à superfície da amostra) de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma segunda lente convergente (lente 2), de foco de 3cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a uma distância de 20 cm da lente 2. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida

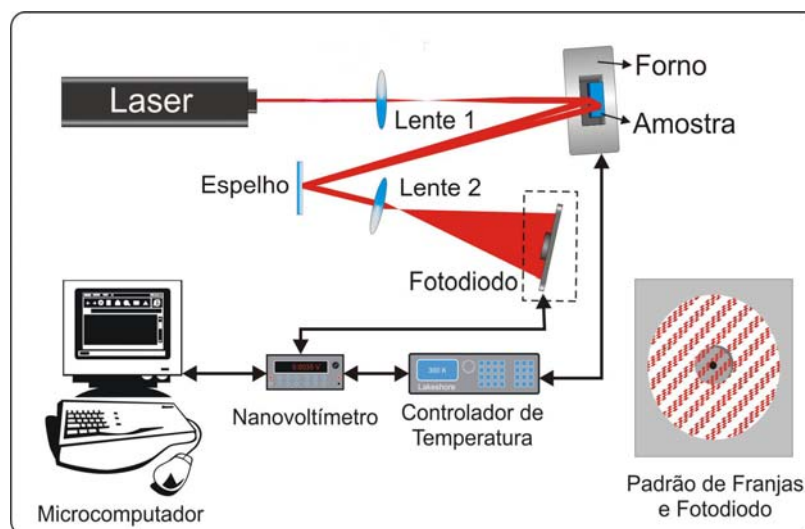


Fig. 3.5. Configuração experimental da interferometria óptica. O detalhe mostra o padrão das franjas de interferência formadas na posição do fotodiodo.

As amostras que utilizamos foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 5 mm de espessura e depois posicionadas dentro do forno resistivo, neste caso as franjas de

interferência resultam da superposição das ondas refletidas nas paredes internas da cubeta.

A temperatura do forno resistivo é monitorada por um controlador de temperatura (*Lakeshore Cryonics Inc. - mod. 340*), utilizando um sensor PT-100. A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovôltemetro (*Keithley- mod. 2182*), e enviado ao microcomputador através de um programa de aquisição de dados em linguagem *Microsoft Quick Basic V 4.5*.

III.3 Técnicas complementares

III.3.1 Calorimetria de varredura diferencial - DSC

As medidas com a Calorimetria de Varredura diferencial foram realizadas no Departamento de Química da UEM pelo Dr. Marcos Kunita. O equipamento utilizado foi um calorímetro *Shimadzu*, modelo *DSC-50*.

III.3.2 Espectroscopia fotoacústica

As medidas de espectro de absorção óptica foram realizadas em nosso laboratório utilizando a Espectroscopia Fotoacústica no modo de transmissão. Foram realizados dois tipos de experimentos: O primeiro a cubeta de quartzo de 2mm de espessura foi posicionada entre o monocromador e a célula fotoacústica, que foi preenchida com carvão. A medida foi então realizada obtendo-se o espectro de absorção das amostras na temperatura ambiente. No segundo arranjo, a cubeta foi posicionada no interior de um forno e a medida realizada em função da temperatura, desde 20 até 180 °C. Neste caso utilizamos o laser de Ar⁺ em 514,5 nm para obter o coeficiente de absorção óptica no mesmo comprimento de onda no qual a lente térmica foi realizada.

III.3.4 Densímetro

O densímetro utilizado é da marca *Anton Paar*, modelo *DMA 603HT*, com resolução de 10^{-5}g/cm^3 . As medidas foram realizadas entre 20 e 150 °C, no laboratório do Grupo de Cristal Líquido do Departamento de Física da UEM.

III.3.5 Calor específico

O calor específico das amostras foi determinado com um calorímetro de relaxação térmica construído em nosso laboratório. Este calorímetro já foi descrito em detalhes em teses anteriores do grupo [32]. Neste trabalho, as medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 20 e 150 °C.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

IV.1 Biodiesel de mamona etílico – BME

Inicialmente foram realizadas medidas de lente térmica na temperatura ambiente para se avaliar as condições experimentais que seriam adequadas para o estudo de biodiesel com esta técnica. Após estes testes foram estabelecidos: o intervalo de tempo de 180 ms para a abertura do obturador; uma potência para o laser de excitação de 3 mW; e a espessura da cubeta de quartzo de 500 μm . A Fig. 4.1 mostra um exemplo de transiente da lente térmica obtido para o BME em 60 °C.

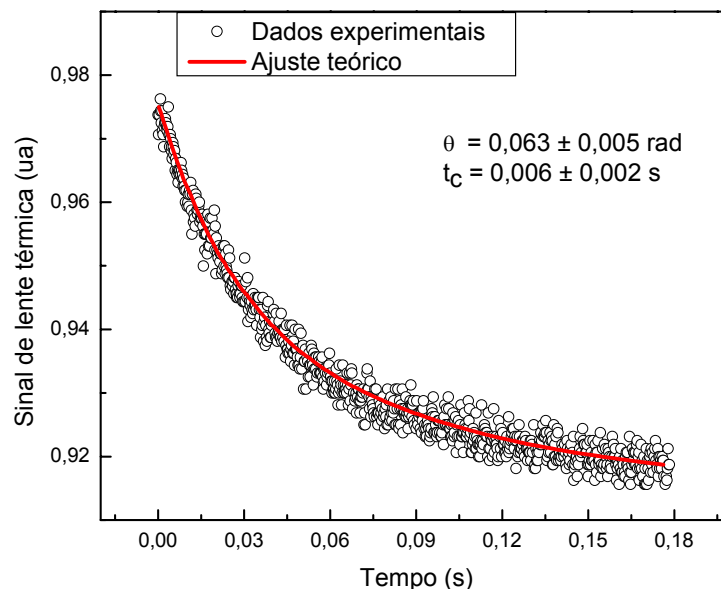


Fig. 4.1. Transiente do sinal de lente térmica do biodiesel BME medido em 60 °C e com $P_e=3\text{mW}$.

O ajuste teórico deste transiente foi feito utilizando-se a equação 2.53, com θ e t_c como parâmetros ajustáveis. Os valores dos parâmetros geométricos da configuração experimental, m e V , foram $(17,2 \pm 0,1)$ e $(2,46 \pm 0,01)$, respectivamente. Os resultados obtidos foram $t_c = (6 \pm 2) \text{ ms}$ e $\theta = (0,063 \pm 0,005) \text{ rad}$. A partir da equação 2.16 ($D = \frac{\omega_{1e}^2}{4t_c}$), a difusividade térmica foi determinada com sendo $D = (1,07 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

O decréscimo do sinal do laser de prova durante o transiente revela a formação de uma lente térmica divergente. Em amostras líquidas, como é o presente caso, a lente térmica divergente é o resultado da combinação de se ter a amostra com um coeficiente térmico de expansão volumétrica, β , maior do que o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, φ , ou seja, a relação $\varphi - \beta < 0$, conforme discutido no capítulo II.

As medidas em função da temperatura foram realizadas obtendo-se os transientes com a mesma duração daquele da Fig. 4.1, ou seja, de 180 ms. O tempo de espera entre cada transiente foi de 20 segundos garantindo assim a relaxação completa da lente térmica entre cada disparo consecutivo do laser de excitação. A Fig. 4.2 mostra os valores de $\theta(T)/P_e L$ obtidos a partir de uma rampa de temperatura com uma taxa de aquecimento do forno de 0,5 °C/min, com a temperatura variando de 60 até 160 °C. Nestas condições de aquecimento e intervalo entre as medidas, obteve-se em torno de seis transientes para cada grau de aumento de temperatura. Assim, após o ajuste dos transientes com a Eq. 2.53 os valores de $\theta(T)/P_e L$ e de $D(T)$ foram determinados, conforme mostram as figuras 4.2 e 4.3. Os valores mostrados na Fig. 4.2 já estão corrigidos de forma a contemplar a taxa de reflexão do laser de excitação na superfície de entrada da cubeta, além de estarem normalizados pela potência do laser de excitação e pela espessura da amostra.

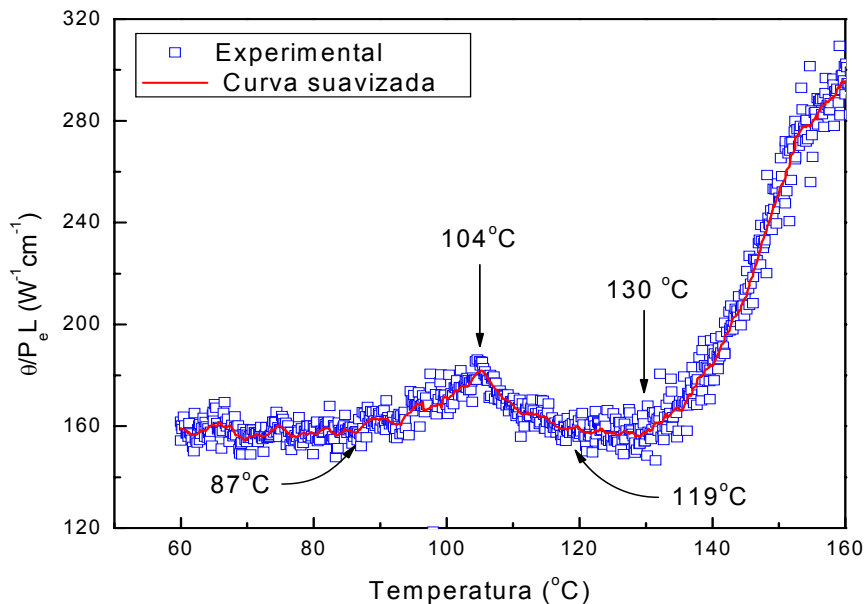


Fig. 4.2: Valores de $\theta(T)$ normalizados pela potência (P_e) e pela espessura L da cubeta onde depositamos a amostra de BME. A linha contínua é a curva suavizada.

Para analisar os dados da Fig. 4.2, far-se-á um estudo da equação a seguir, derivada no capítulo II e repetida aqui por conveniência:

$$\frac{\theta}{P_e L} = -\frac{A_e}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad 4.1$$

em que os subscritos “p” e “e”, se referem ao laser de prova e ao de excitação, respectivamente.

Nota-se na referida equação que as grandezas físicas que podem influenciar no comportamento de $\theta/P_e L$ em função da temperatura são os valores do coeficiente de absorção óptica, $A_e(T)$, do coeficiente térmico do índice de refração, $(dn/dT)_p(T)$, ou da condutividade térmica, $k(T)$. Deve-se lembrar que a condutividade térmica é uma grandeza que é relacionada ao calor específico da amostra (c_p), à densidade (ρ) e à difusividade térmica (D), ou seja:

$$k = \rho c D \quad 4.2$$

podemos então reescrever a Eq.4.1 da seguinte forma:

$$\frac{\theta}{P_e L} = -\frac{A_e}{\rho c D} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \frac{1}{\lambda_p} \quad 4.3$$

Observa-se na Fig. 4.2 que a amplitude do sinal de lente térmica (descrita pelos valores de $\theta(T)/P_e L$) permanece praticamente constante do início da curva até em torno de 87 °C, quando começa a crescer, alcançando o máximo de seu pico em 104,6 °C, para decrescer até atingir um mínimo por volta de 120 °C. Em seguida, ocorre um aumento significativo em seus valores variando em torno de duas vezes quando a temperatura da amostra é aumentada de 130 °C para 160 °C. Para avaliar este comportamento de $\theta(T)/P_e L$, levando-se em conta que os métodos utilizados neste trabalho não permitem medir $k(T)$ diretamente, precisamos então determinar $A_e(T)$, $(dn/dT)_p(T)$, $c_p(T)$, $\rho(T)$ e $D(T)$. Nossa estratégia foi avaliar a contribuição de cada uma destas grandezas no comportamento da curva de $\theta(T)/P_e L$, utilizando a Eq. 4.3 que descreve a amplitude do sinal de lente térmica medido.

O primeiro passo foi considerar os resultados para a difusividade térmica mostrados na Fig. 4.3 a seguir. A difusividade térmica é um parâmetro dinâmico de transporte que está relacionado com a transferência de energia de um ponto a outro e é governada pelos

choques elásticos entre as moléculas do fluido. Neste processo, o tamanho e a forma das ligações químicas das moléculas influenciam no valor de D . Por exemplo, moléculas menores têm maior mobilidade do que as grandes e assim transmitem mais facilmente o calor. Além disso, quando as ligações são duplas ou triplas a transferência de calor ocorre com D maior do que no caso de ligações simples.

Nas estruturas poliméricas, como é o caso deste trabalho, a difusão de calor é facilitada quando as cadeias não são muito longas. Além disso, é preciso lembrar que a difusividade térmica de um sistema desordenado ou amorfo em geral diminui de forma monotônica com o aumento da temperatura em razão da diminuição do livre caminho médio que ocorre devido ao aquecimento [22]. Esta é a previsão da teoria de Debye e vale para as regiões de temperatura nas quais não há processos de transformação na amostra, como, por exemplo, transições de fase ou vítreas e/ou reações químicas. Assim, a queda linear observada em $D(T)$ até aproximadamente $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e após $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ concorda com a previsão de Debye, enquanto que o pico em torno de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ é uma indicação da ocorrência de processos de transformação na amostra induzidos pela energia fornecida pelo forno durante o aquecimento. Nota-se ainda na figura em questão um decréscimo aproximadamente linear de $D(T)$ na região entre 112 e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. A linha preta é um guia visual que ilustra a região de temperatura em que a amostra parece passar por processo de transformação.

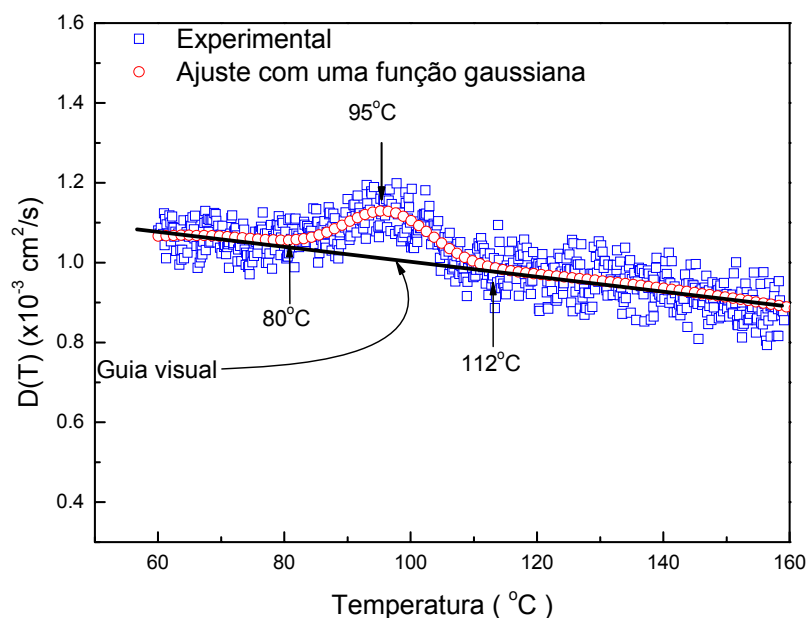


Fig. 4.3: Difusividade térmica do BME obtida com a lente térmica. A linha preta é um guia visualizand o decréscimo monotônico.

Há que se observar que o pico na curva de $D(T)$ não coincide com aquele de $\theta(T)/P_e L$, ocorrendo um deslocamento de aproximadamente $10\text{ }^\circ\text{C}$ entre eles com o máximo da difusividade térmica sendo em temperaturas menores. Na verdade, este comportamento foi observado em todas as medidas de LT realizadas neste trabalho.

A Fig. 4.4 mostra o transiente do sinal de lente térmica normalizados em duas temperaturas, $103\text{ }^\circ\text{C}$ e em $136\text{ }^\circ\text{C}$, para as quais os valores do parâmetro θ são praticamente os mesmos. Nota-se que a forma do transiente muda em razão apenas das diferenças nos valores de t_c . Esta observação é importante porque demonstra a robustez do processo de ajuste das curvas, evidenciando que não há influência do ajuste nas variações observadas nos valores da difusividade térmica nas temperaturas onde ocorrem as mudanças na amostra.

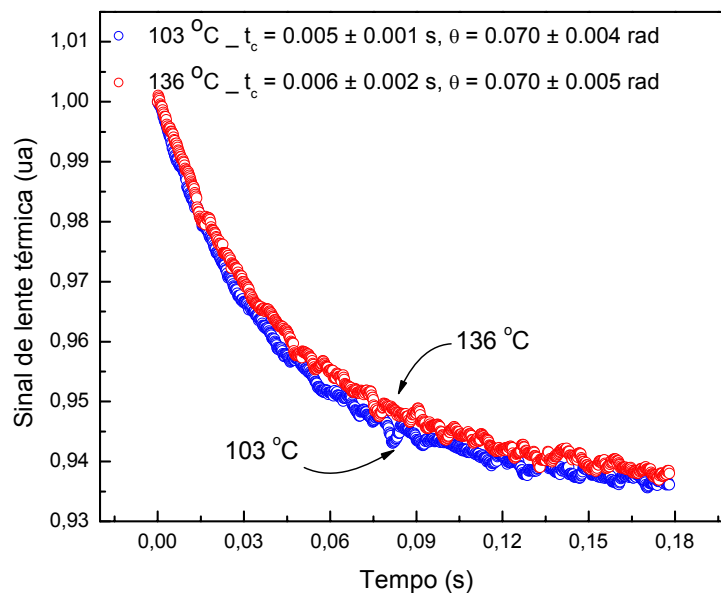


Fig.4.4: Sinal de lente térmica em $103\text{ }^\circ\text{C}$ e em $136\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra BME.

Uma das dificuldades enfrentadas durante as medidas que resultaram nos dados mostrados nas Figs 4.2 e 4.3 foi o grande aumento da amplitude do sinal de LT em função da temperatura. Este aumento praticamente impedia que as medidas fossem realizadas quando a temperatura da amostra se aproximava da região acima de $150\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que mesmo para 1 mW de potência do laser de excitação, o sinal de LT já era da ordem de 30%, muito grande para medidas quantitativas com esta técnica.

Para solucionar este problema decidimos explorar a versatilidade da lente térmica de permitir que modificações no arranjo experimental possam alterar a sensibilidade desta técnica. Então, deslocamos a amostra ao longo do feixe de excitação de modo que a razão entre os raios dos feixes fosse diminuída. Nesta nova condição tivemos os parâmetros m e V com os seguintes valores $m=(1,1\pm 0,1)$ e $V=(1,41\pm 0,01)$. Com este novo arranjo a amostra foi colocada em uma cubeta de espessura maior, com 2mm, que minimiza a possibilidade de perda do alinhamento entre os dois lasers ao se variar a temperatura. Assim, foi possível realizar as medidas em todo o intervalo de temperatura de interesse, conforme mostra a Fig. 4.5. Outras diferenças desta medida em relação aos dados anteriores mostrados nas Figs. 4.2 e 4.3 são: a amostra pertence a um novo lote de biodiesel; taxa de aquecimento foi de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; potencia de 4mW ; medida realizada de 20 até $180\text{ }^\circ\text{C}$.

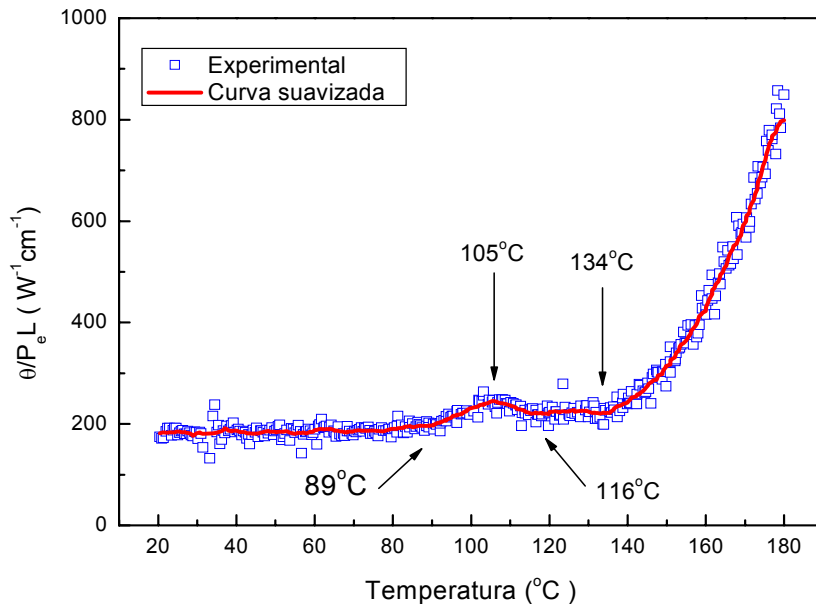


Fig. 4.5: Valores de $\theta(T)/P_eL$ para a amostra de BME.

Pode-se observar que o comportamento de $\theta(T)/P_eL$ é quase idêntico ao da Fig 4.2 demonstrando a reprodutibilidade da medida. As pequenas diferenças entre as temperaturas em que ocorrem as mudanças na amostra podem ser, provavelmente, atribuídas a fatores como diferenças no processo de produção das amostras ou à taxa de aquecimento que neste caso foi maior, de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Em geral, nas medidas em função da temperatura as transformações da amostra podem ocorrer em temperaturas mais altas se

a taxa de aquecimento for aumentada [24]. A Fig. 4.6 mostra a difusividade térmica desta medida.

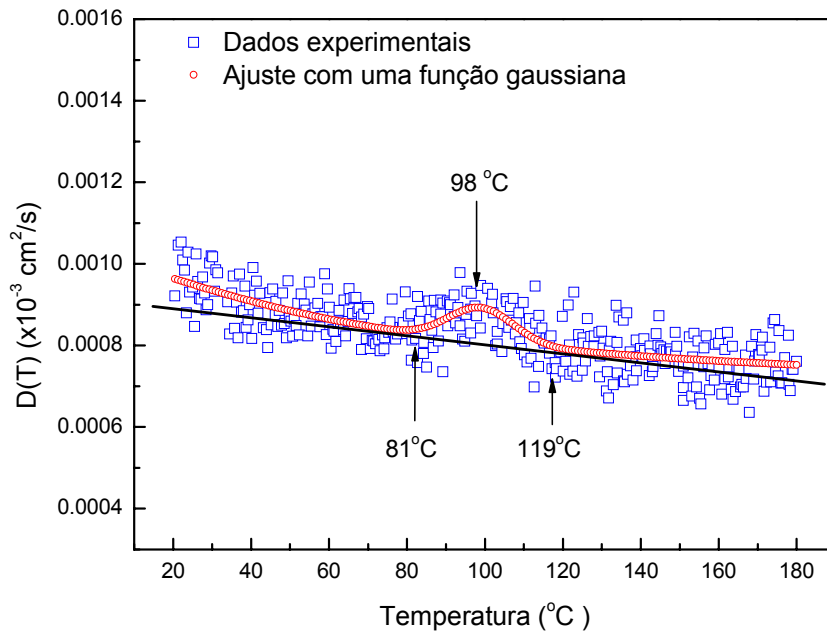


Fig. 4.6: Difusividade térmica do BME em função da temperatura

Pode-se ver novamente que a difusividade térmica apresenta um pico, que agora ocorreu em torno de 98 °C. Como observado na medida anterior, o pico está deslocado em relação à posição do primeiro máximo em $\theta(T)/P_eL$. As flexas inferiores auxiliam na identificação da região de transformação, que ocorre no intervalo entre 80 e 120 °C.

Ao concluir a rampa de aquecimento nas medidas foi observado que o biodiesel apresentava uma cor mais amarelada em relação à amostra original. Para comprovar esta mudança, o espectro de absorção óptica foi determinado antes e depois do aquecimento. Essas medidas foram realizadas com a espectroscopia fotoacústica no modo de transmissão, estando a cubeta com o biodiesel posicionada entre o monocromador e a célula fotoacústica, que foi preenchida com carvão. Este experimento foi realizado com a amostra na temperatura ambiente e na região espectral entre 300 e 700 nm. A figura 4.7 mostra os espectros.

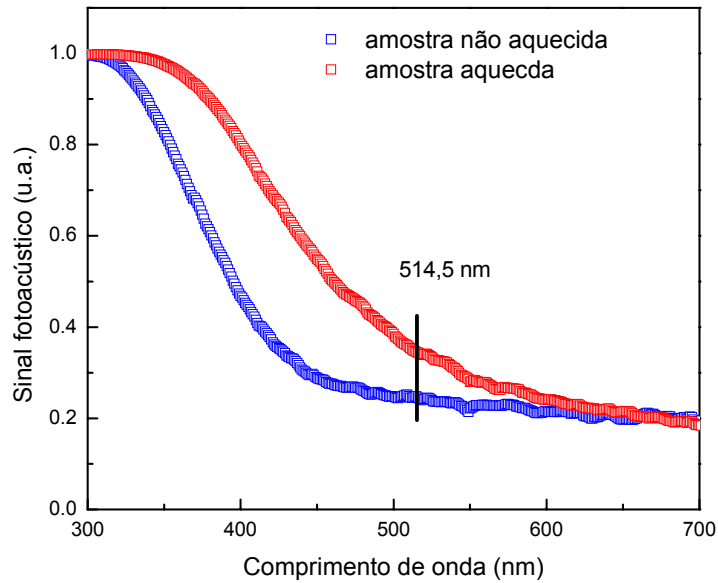


Fig. 4.7: Espectros de absorção óptica do BME obtido com a espectroscopia fotoacústica.

Há, portanto, uma variação significativa nos valores da absorção óptica com o aquecimento, inclusive em 514,5 nm que é o comprimento de onda utilizado nas medidas de lente térmica (laser Ar⁺).

Muito embora os resultados da Fig. 4.7 mostrem as alterações no espectro de absorção da amostra aquecida, foi necessário determinar esta mudança monitorando-se o valor de $A_e(T)$ na mesma taxa de aquecimento utilizada nas medidas de lente térmica e em 514,5 nm. Uma nova medida de absorção utilizando a célula fotoacústica foi então realizada da seguinte forma: o forno com a cubeta e o biodiesel foi posicionado de modo que o laser de Ar⁺ em 514,5 nm fosse detectado no modo de transmissão; a reflexão na primeira superfície da cubeta foi corrigida medindo-se previamente uma lâmina de quartzo no mesmo intervalo de temperatura; as medidas foram realizadas à taxa de 1°C/min no intervalo entre 30 e 180 °C. Conhecendo a intensidade $I(T)$ que atravessa a amostra durante seu aquecimento, tem-se a seguinte expressão para o coeficiente de absorção óptica, A_e , em função da temperatura:

$$A_e(T) = -\ln \frac{I(T)}{I_0(T)} / L \quad 4.4$$

em que $I(T)$ e $I_0(T)$ são as intensidades transmitida e incidente em função da temperatura, respectivamente, sendo L a espessura da amostra.

A Fig. 4.8 mostra os resultados obtidos para $A_e(T)$

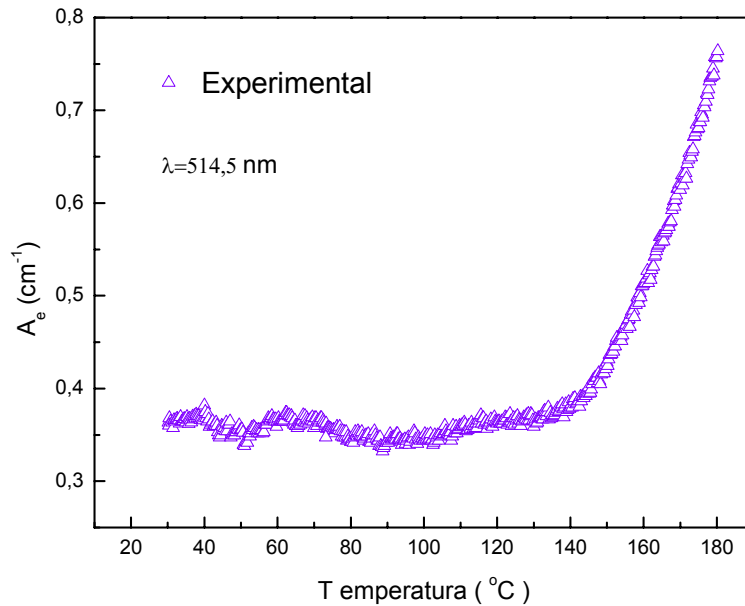


Fig. 4.8: Coeficiente de absorção óptica do BME em função da temperatura, medido com a espectroscopia fotoacústica. $\lambda=514,5$ nm.

Nota-se que há uma variação significativa quando a temperatura ultrapassa a região de 130°C. A curva de $\theta(T)/P_eL$ foi incluída no mesmo gráfico da absorção e reapresentada na Fig. 4.9 para comparação. Embora os comportamentos das duas grandezas com a temperatura sejam parecidos, é importante notar que a variação em $\theta(T)/P_eL$ entre 20 e 180 °C é mais de quatro vezes, ao passo que para $A_e(T)$ ela é um pouco mais do que duas vezes. Em outras palavras, não é apenas o aumento do coeficiente de absorção óptica que define o comportamento de $\theta(T)/P_eL$. Além disso, não há variação significativa nos valores de A_e na região em torno de 105 °C que pudesse ser utilizada para explicar o comportamento de $\theta(T)/P_eL$ nesta região.

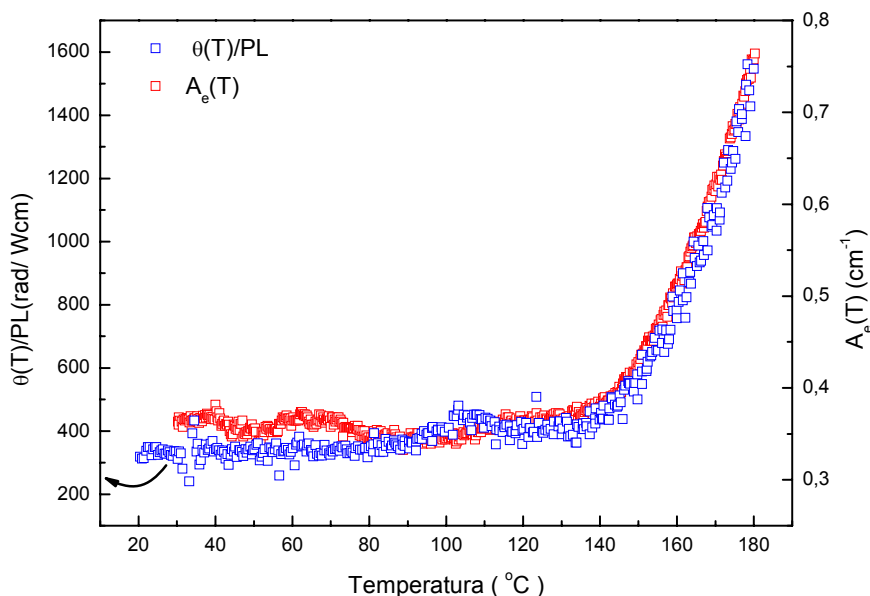


Fig. 4.9: Comparação entre a variação do sinal de lente térmica e do coeficiente de absorção óptica em função da temperatura.

Essa mudança dos valores do coeficiente de absorção durante o aquecimento (em especial acima de 130 °C) deve-se à mudança visível de cor da amostra provavelmente pela ocorrência de oxidação.

O próximo passo foi realizar as medidas de calor específico a partir do método de relaxação térmica. Os resultados estão mostrados na Fig. 4.10. Não foi possível observar mudanças localizadas no comportamento de $c_p(T)$ conforme o ocorrido nas medidas de LT, mas sim apenas um aumento em seus valores, da ordem de 15% quando a temperatura foi aumentada para 150 °C. Uma possível explicação para este comportamento monotônico poderia ser a taxa de aquecimento utilizada neste experimento. Neste caso ela foi muito mais lenta do que aquelas das medidas de LT e da interferometria óptica. O método de relaxação térmica exige que se obtenha a estabilização da temperatura para que a medida possa ser realizada. Com um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos para a estabilização da temperatura do sistema, foi necessário em torno de 17 horas para se obter a curva mostrada na Fig. 4.10. Em um processo de aquecimento tão lento é muito provável que as possíveis transformações que possam ocorrer na amostra aconteçam antes que a medida seja realizada na temperatura desejada, ou seja, as transformações acabam não sendo detectadas.

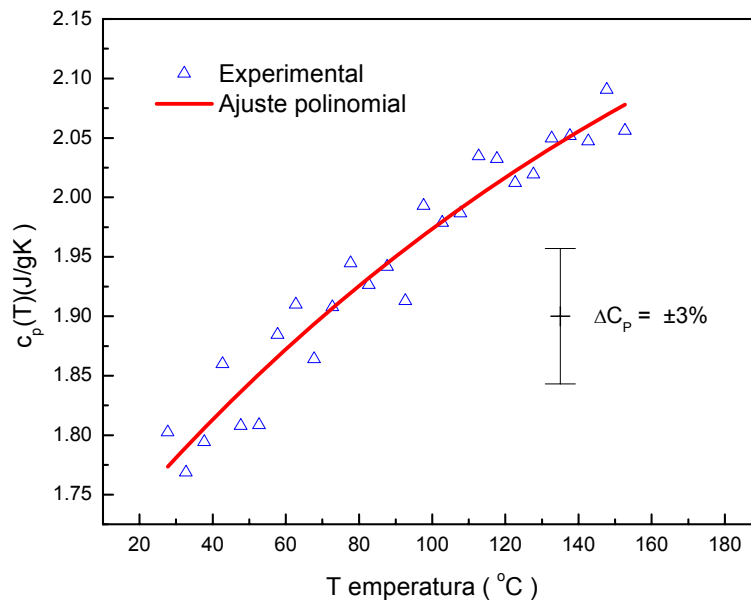


Fig. 4.10. Calor específico da amostra de BME em função da temperatura.

As medidas da densidade em função da temperatura foram feitas em um densímetro com resolução de 10^{-5} g/cm^3 . Também neste caso a taxa de aquecimento é muito lenta em razão do procedimento de medida do equipamento que, como no calor específico, demanda cerca de 10 a 15 min para se estabilizar a temperatura para cada dado de $\rho(T)$ medido. Neste trabalho só foram feitas medidas para a amostra de biodiesel BMM, e os resultados estão mostrados na Fig. 4.11. É muito provável que as variações de $\rho(T)$ sejam semelhantes para os dois tipos de biodiesel e assim optamos por utilizar estes valores para os cálculos a serem realizados para a amostra de BME. Os resultados mostraram um decréscimo linear de aproximadamente 10% do valor da densidade na temperatura ambiente se comparado àquele de 150°C .

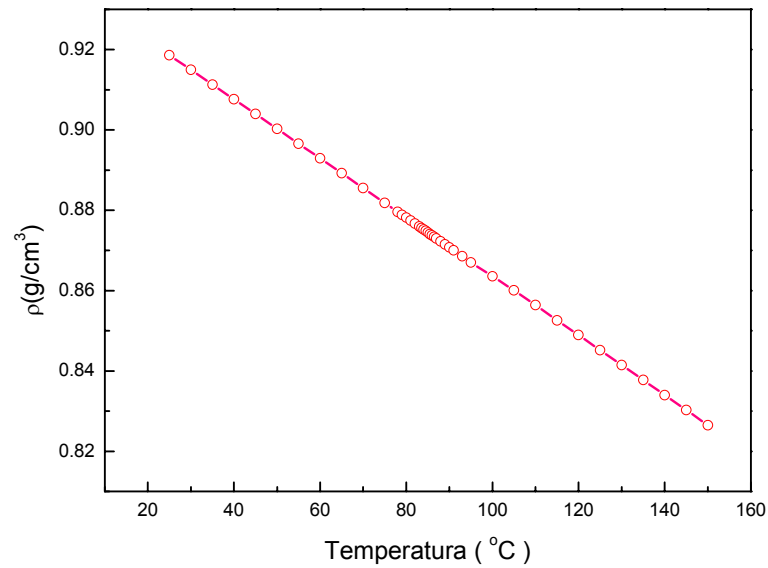


Fig. 4.11: Densidade do biodiesel BMM em função da temperatura.

Para concluir as medidas das grandezas que governam o comportamento de $\theta(T)/P_e L$, foram realizados experimentos para determinar o coeficiente térmico do índice de refração da amostra em função da temperatura. As medidas de $(dn/dT)_p(T)$ das mesmas amostras foram determinadas a partir da interferometria óptica. Estas medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento de $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até $180 \text{ }^\circ\text{C}$, como mostrado na Fig. 4.12. Neste caso fizemos ainda uma repetição da medida num processo de ciclagem.

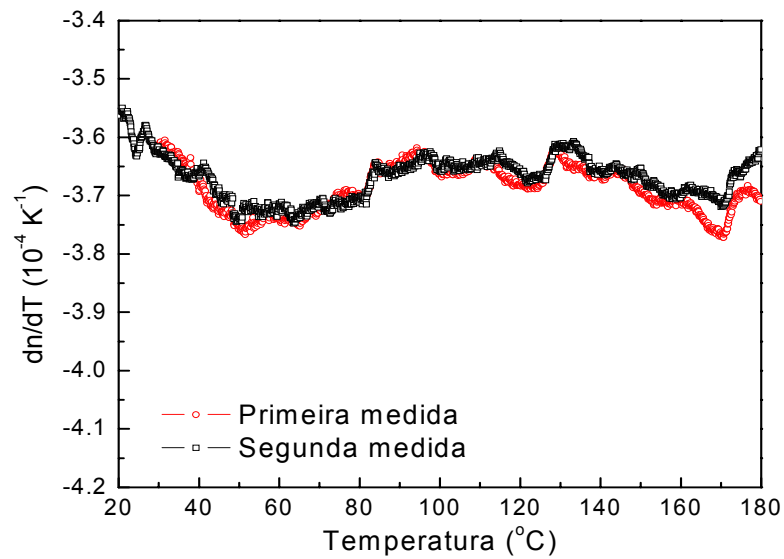


Fig. 4.12: $dn/dT(T)$ do BME aquecido e não aquecido

As variações nos valores de $(dn/dT)_p$ em função da temperatura foram da ordem de 3% ao longo da rampa e se observa que não houve mudança significativa, entre os dados da amostra original e os da aquecida pela segunda vez. Nota-se ainda que após aumentar, em módulo, até em torno de 50 °C, há uma diminuição no valor de $(dn/dT)_p(T)$ até em torno de 95 °C. A partir desta temperatura observa-se inicialmente um patamar seguido por uma nova variação, acima de 140 °C. Esta mudança de tendência em torno de 50 °C pode indicar a ocorrência de quebra molecular com o aquecimento, uma vez que pode ser entendido como um aumento do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica, φ , em razão do estado mais dissociado das moléculas na amostra.

Para explorar um pouco mais este resultado utilizamos os valores de $\rho(T)$ para determinar o coeficiente de expansão térmica $\beta(T)$ a partir da seguinte equação:

$$\beta(T) = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}(T) \quad 4.5$$

Os resultados estão mostrados na Fig. 4.13. Assim, como mencionado anteriormente que $(dn/dT)_p$ depende dos valores de β e de φ via derivação em relação à temperatura da relação de Lorentz e Lorens, ou seja:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta) \quad 4.6$$

podemos então determinar os valores de $\varphi(T)$, utilizando:

$$\varphi(T) = \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \frac{dn}{dT}(T) + \beta(T) \quad 4.7$$

Para os cálculos utilizamos o valor de $n=1,43$ para a temperatura ambiente, o que é uma boa aproximação, uma vez que o fator que depende de n na expressão muda pouco ao se variar o valor este parâmetro. Portanto, $\varphi(T)$ foi calculado, conforme mostra a Fig. 4.13, normalizado por seu valor inicial. Nota-se um pequeno decréscimo de $\varphi(T)$ até em torno de 50 °C, provavelmente como resultado do aumento da expansão da amostra com o

aquecimento. A inversão de tendência de φ que passa a crescer a partir desta região de temperatura é uma comprovação de que o processo de quebra molecular estaria ocorrendo a partir desta temperatura e que resultaria em um aumento nos valores do parâmetro φ em razão do aumento do número de dipolos por unidade de volume do líquido. O que pode estar ocorrendo também, é que as moléculas estejam inicialmente torcidas ou entrelaçadas entre si e com o aquecimento comecem a se desenrolar e a se desprenderem organizando melhor os dipolos, aumentando a polarização no material, e assim resultando no crescimento de φ . Nota-se ainda que a taxa de variação de φ diminui para temperaturas acima de 130°, região em que a amostra já começa a mudar de cor, provavelmente via processo de oxidação. Em outras palavras, a mudança de tendência de $(dn/dT)_p(T)$ em torno de 50 °C parece ser governada pelo comportamento de $\varphi(T)$, uma vez que $\beta(T)$ apresentou um aumento linear. É importante lembrarmos que $(dn/dT)_p(T)$ nunca se anula, pois os valores de $\beta(T)$ são sempre maiores que os de $\varphi(T)$, e neste gráfico as curvas estão normalizadas pelos valores iniciais de cada parâmetro.

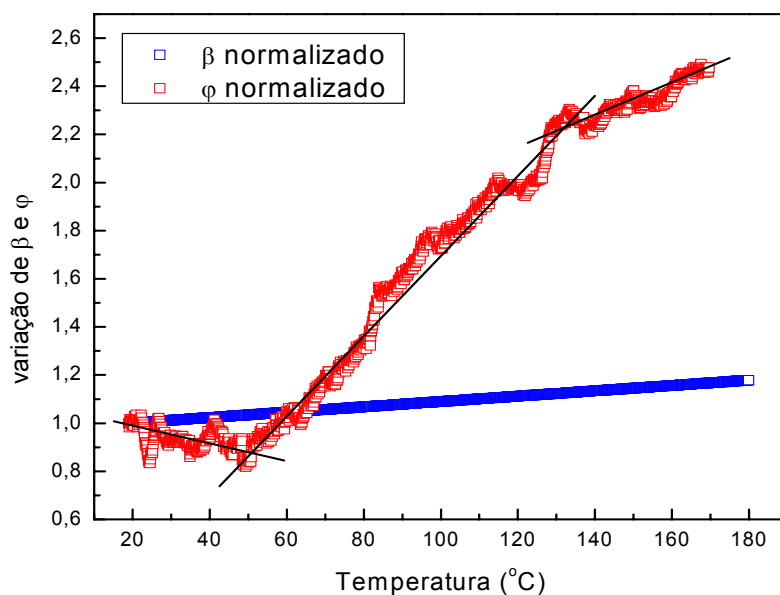


Fig.4.13: Coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica ($\varphi(T)$) e coeficiente térmico de expansão volumétrica ($\beta(T)$) do BME calculado a partir das medidas de $\beta(T)$ e de $(dn/dT)(T)$ e normalizados por seus valores iniciais.

Uma vez determinados os valores de $\theta(T)/P_eL$, $D(T)$, $A_e(T)$, $c_p(T)$, $\rho(T)$ e $(dn/dT)_p(T)$ o próximo passo é combinar os resultados destas grandezas para posterior análise. Nas medidas da densidade e do calor específico só foi possível realizar os experimentos até

150 °C. Assim, para estes dois casos os dados foram extrapolados de forma a se obter todos os parâmetros até 180 °C.

Inicialmente determinou-se a condutividade térmica em função da temperatura a partir da equação $k(T)=D(T)\rho(T)c_p(T)$ utilizando a difusividade térmica da Fig.4.6. Para facilitar o cálculo utilizamos as curvas ajustadas para cada um dos parâmetros medidos. Os resultados estão mostrados na Fig. 4.14. O valor de k em torno de 1,7 mW/cmK na temperatura ambiente está em bom acordo com aqueles encontrados na literatura [4,24]. A forma da curva da condutividade térmica reflete também o observado para a difusividade térmica, ou seja, também evidencia a possível ocorrência de mudanças estruturais na amostra na região em torno de 100 °C. Isto era esperado porque as curvas para $\rho(T)$ e $c_p(T)$ apresentaram variação monotônica com o aumento da temperatura. Nota-se um decréscimo de aproximadamente 30% no valor da condutividade térmica quando a temperatura da amostra variou de 20 para 180 °C.

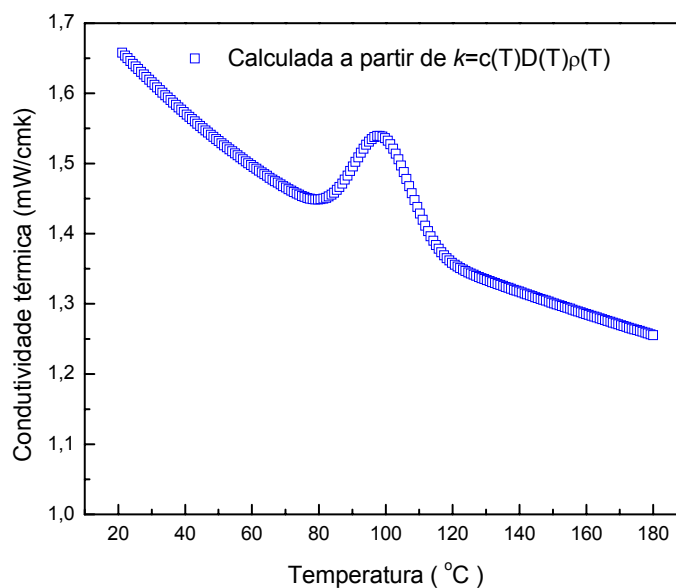


Fig. 4.14: Condutividade térmica do BME calculada a partir da relação $k(T)=D(T)\rho(T)c_p(T)$.

A seguir foram combinados os valores dos parâmetros $\theta(T)\lambda_p/P_eL$, $(dn/dT)_p(T)$ e $A_e(T)$ na Eq. 4.1(utilizando os dados da lente térmica da Fig. 4.5). É sabido que a Eq. 4.1 da lente térmica também pode ser empregada para determinar a condutividade térmica da amostra. No entanto, o cuidado que se deve tomar neste cálculo é que ele só pode ser realizado se a taxa de conversão da energia do laser absorvida pela amostra e convertida em calor for conhecida. Para contemplar esta taxa, a Eq. 4.1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\theta(T)}{P_e L} = -\frac{A_e(T)}{k(T)\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}(T) \right) (1 - \psi(T)) \quad 4.8$$

em que $\psi(T)$ descreve a fração da energia do laser de excitação que é absorvida e utilizada para induzir reação química na amostra ou qualquer outro processo que não resulte em geração de calor, como por exemplo fluorescência.

Os valores de $\psi(T)$ foram calculados e estão mostrados na Fig. 4.15. Este resultado mostra um comportamento muito parecido ao que se observa na curva determinada pela calorimetria de varredura diferencial (DSC), mostrada na mesma figura para fins de comparação. É importante notar que não se pode comparar as temperaturas dos picos porque a taxa de aquecimento na medida de DSC foi de 5 °/min.

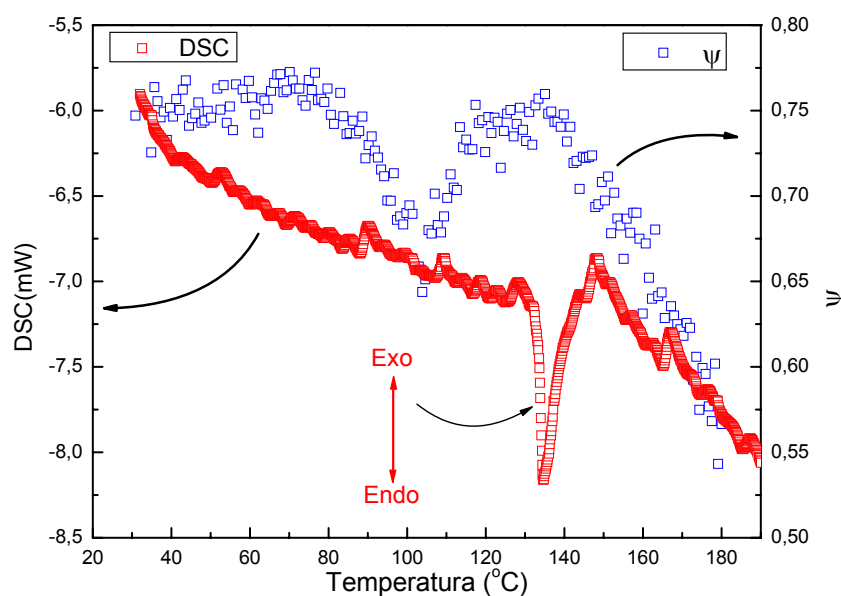


Fig. 4.15: Comparação entre o fator de energia ψ da reação e a curva obtida na medida com a calorimetria diferencial de varredura - DSC.

Assim, estes resultados mostram que a LT pode ser uma ferramenta adicional para avaliar o processo de transformação nas amostras de biodiesel. É importante ressaltar que ao se reduzir a taxa de aquecimento nas medidas de DSC ocorre diminuição da sensibilidade da técnica e em muitos casos as transformações não são observadas, especialmente no caso de amostras líquidas. Na medida de lente térmica esta limitação

não ocorre porque a técnica não depende de amostra referência nos processos de geração e detecção do sinal.

Para investigar um pouco mais a origem das mudanças nos parâmetros ocorridas em nossas medidas na região em torno de 105 °C utilizamos uma nova amostra de BME que nos foi entregue com a especificação de ter sido certificada.

As medidas com a LT nesta amostra foram realizadas com a taxa de aquecimento de 1°C/min, em uma cubeta de quartzo de 2mm, com $m=(1,1\pm 0,1)$ e com $V=(1,41\pm 0,01)$.

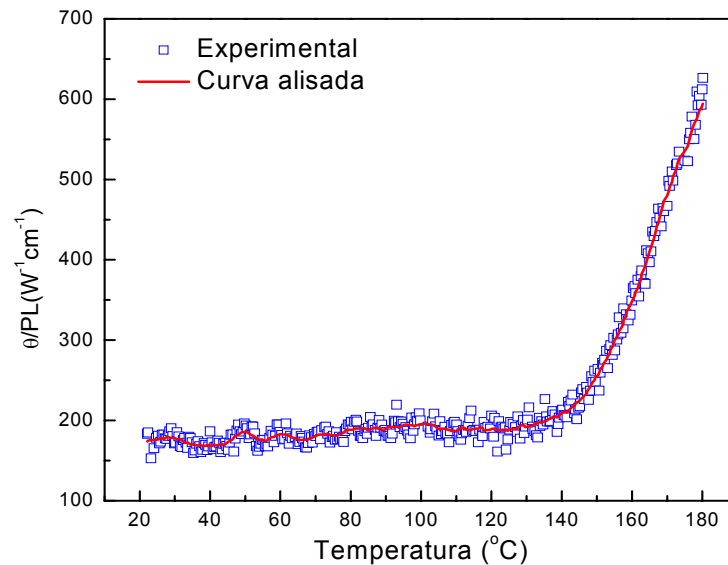


Fig. 4.16: Valores de $\theta(T)/P_e L$ para a amostra de BME Certificada.

Nota-se nesta amostra a quase ausência do pico em torno de 110 °C observado na amostra não certificada, mostrado nas figuras 4.2 e 4.5. Para melhor comparação rerepresentamos os dados na Fig. 4.17.

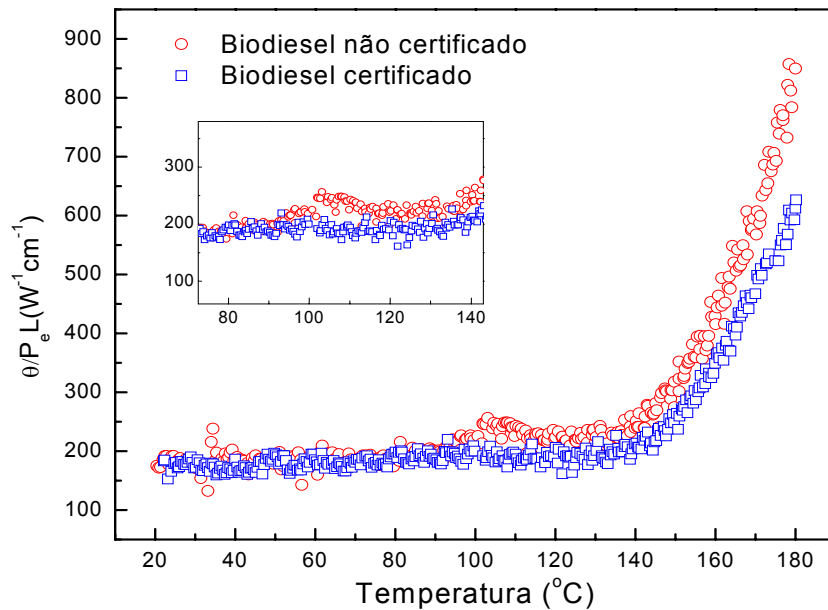


Fig. 4.17: Comparação entre os valores de $\theta(T)/P_e L_e$ do BME certificado e não certificado com o detalhe do pico.

O biodiesel certificado apresentou valores menores para o sinal de lente térmica do que o não certificado, especialmente para as temperaturas acima de 150°C, ou seja, apresentou menor taxa de oxidação em razão do aquecimento. Esta é uma indicação de que a amostra certificada deve ter sido preparada de tal forma que resultou em um biodiesel com menor índice de resíduos ou agregados moleculares, como de álcool e glicerina, do que a amostra não certificada. Trata-se de um resultado que reforça o potencial da LT para fins de se desenvolver novos parâmetros para padronização deste combustível.

A difusividade térmica em função da temperatura da amostra certificada está mostrada na Fig. 4.18. Nota-se um decréscimo com forma monotônica com o aumento da temperatura, como o esperado para uma amostra que não apresenta modificações estruturais induzidas pelo aquecimento.

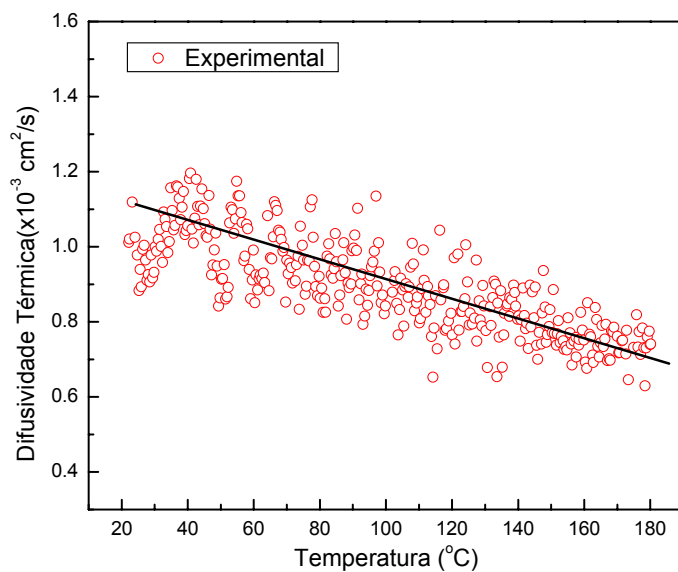


Fig. 4.18: Difusividade térmica do BME certificado em função da temperatura.

Para efeito de validação das observações com a LT também foi realizado nesta amostra certificada a medida de DSC, conforme mostra a Fig. 4.19. O resultado para a amostra não certificada foi reapresentado (curva vermelha) para efeito de comparação.

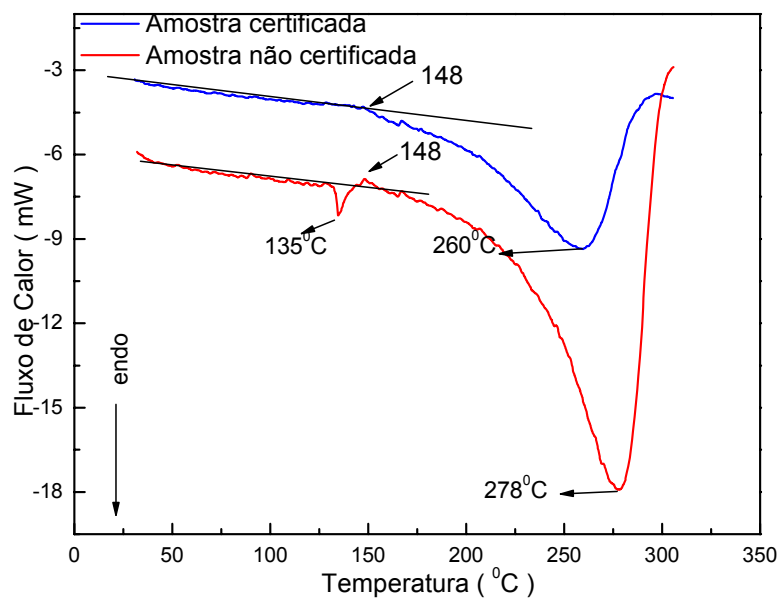


Fig. 4.19: DSC do BME certificado e não certificado.

Os processos endotérmicos são indicados quando o fluxo de calor diminui e os processos exotérmicos quando esse fluxo aumenta. Observa-se nos dados de DSC que as

duas amostras iniciam um processo endotérmico em 148°C, provavelmente devido à perda de massa que já ocorre nesta região de temperatura, conforme mostram a os dados de TG da Fig. 4.20 e também por oxidação, indicado pela Fig. 4.8. Observa-se que a perda de massa é significativa somente quando a temperatura ultrapassa a região em torno de 150 °C, ou seja, os efeitos observados na região em torno de 100 °C não devem estar associados à perda de massa.

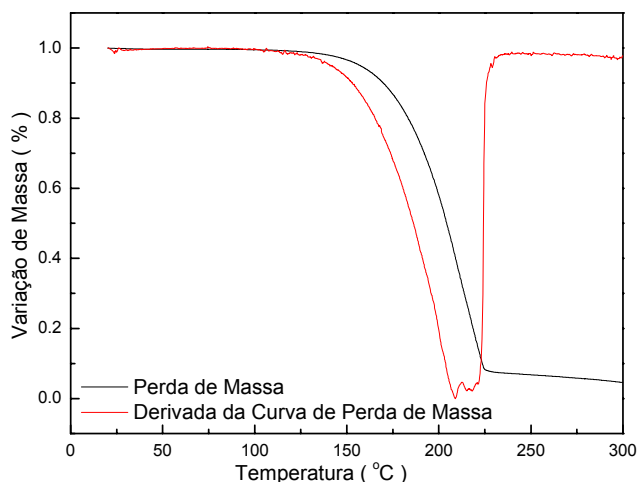


Fig. 4.20: Perda de massa da amostra de BME não certificada.

Nota-se ainda que os dados de DSC para o biodiesel não certificado (Fig. 4.19) apresentam um vale em 135°C, o que reforça os resultados de LT de que a amostra não certificada pode ter a presença de agregados moleculares que se dissociam nesta região de temperatura, para esta taxa de aquecimento de 5°C/min. Estes agregados moleculares podem ser a união glicerina-etanol presentes na amostra não certificada em função de sua purificação mal realizada. Isto pode ocorrer porque, como dissemos anteriormente, o etanol é menos reativo se comparado ao metanol, e com isto pode se ligar mais facilmente à glicerina dificultando a separação dos ésteres (biodiesel). Um outro fato relevante que pode reforçar esta observação foi que ao final da medida de DSC a amostra não certificada apresentou cor marrom escura e um pouco de resíduo no fundo da cubeta, o que não foi verificado no biodiesel certificado. Certamente uma análise mais precisa desses processos demanda novos estudos.

Identificados quais os parâmetros medidos que mais variaram na região de transformação da amostra, passar-se-á para uma possível interpretação do que pode estar ocorrendo na amostra. Para facilitar a comparação entre as grandezas, a Fig. 4.21 mostra

novamente as mesmas com indicações das regiões onde ocorrem mudanças na amostra. Nota-se que o máximo em $D(T)$ coincide com a temperatura onde ocorre o máximo da derivada de $\theta(T)/P_e L$, evidenciando que a ligação entre o pico da duas grandezas estão relacionados com o mesmo processo sofrido pela amostra. Além disso, esta temperatura está próxima da região de mínimo da curva que mostra os valores do parâmetro $\psi(T)$.

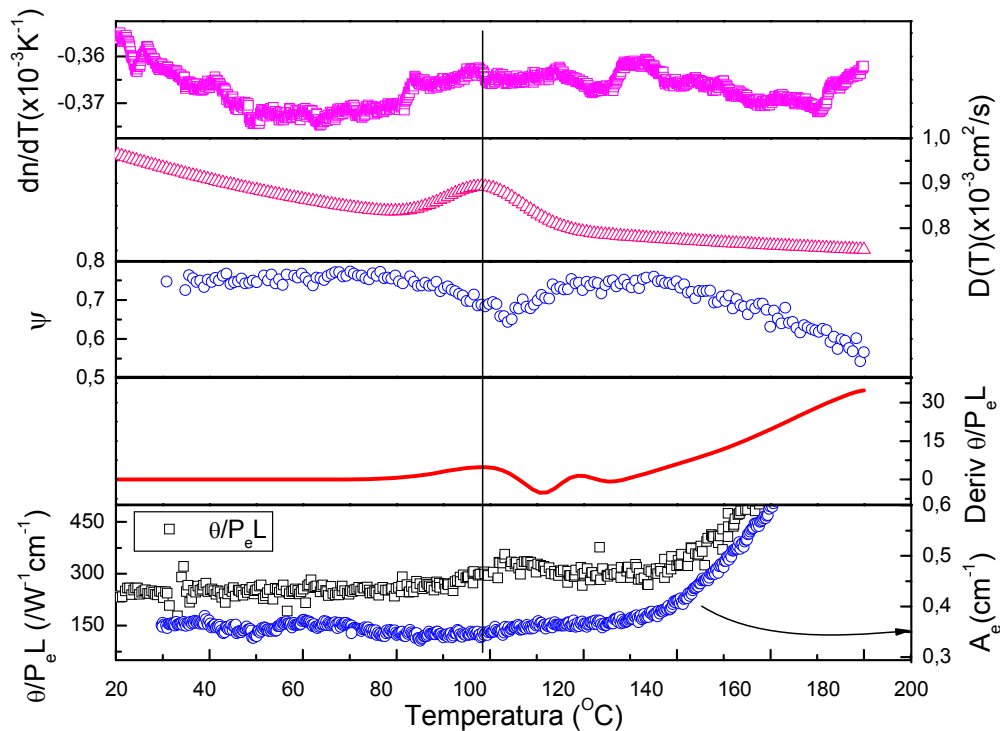


Fig. 4.21: Resumo dos parâmetros medidos e calculados para o BME.

O aumento seguido de decréscimo de $D(T)$ em torno de 100°C é muito intenso para se atribuir a mudanças de conformação espacial das moléculas que constituem o biodiesel. É provável que uma liberação rápida de calor em consequência de quebra das moléculas esteja ocorrendo. Isto porque é sabido que estruturas poliméricas podem passar por degradação térmica via rupturas de ligações em pontos aleatórios da cadeia, resultando numa mistura de fragmentos. Neste processo, é de se esperar um aumento rápido na difusão do calor e consequentemente um aumento no valor da difusividade térmica, conforme o observado. Esta hipótese também concorda com o observado para o comportamento dos outros parâmetros medidos, em especial para $dn/dT(T)$. Este resultado pode ser uma evidência de que ao final do processo de transesterificação dos triglicerídeos ainda permaneceu no biodiesel sedimentos devido a uma purificação imperfeita do

combustível que pode assim apresentar resíduos de catalisado, água, álcool, glicerina ou ainda moléculas formadas a partir da ligação álcool-glicerina, podendo se romper com o fornecimento de energia durante o aquecimento.

IV.2 Biodiesel de mamona metílico - BMM

As amostras de BMM foram estudadas utilizando-se o mesmo procedimento adotado para o BME. A Fig. 4.22 mostra os resultados para $\theta(T)/P_e L$. A taxa de aquecimento foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até 180°C , com $P = 10\text{mW}$, utilizando-se uma cubeta de 2mm , com os parâmetros $m=(1,1 \pm 0,1)$ e $V=(1,41 \pm 0,1)$

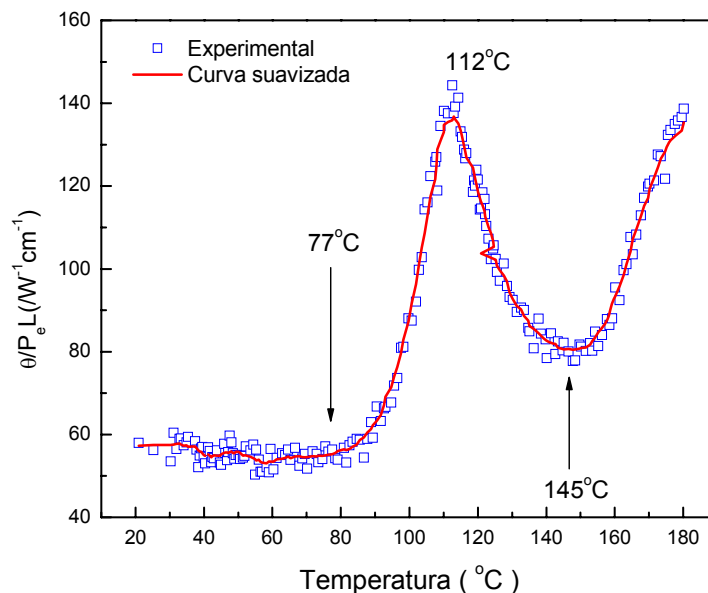


Fig. 4.22: Valores de $\theta(T)/P_e L$ para o BMM.

Nota-se que $\theta(T)/P_e L$ apresenta um comportamento muito semelhante ao que observamos para a amostra obtida com etanol, porém a magnitude do sinal é bem menor mesmo na região de baixa temperatura. Neste caso o sinal de lente térmica aumenta a partir de 77°C , com um pico em 112°C . Em seguida diminui até 145°C e aumenta novamente acima desta temperatura. Ao se comparar estes resultados com aqueles da Fig. 4.4, nota-se que há um menor acréscimo nos valores medidos quando a temperatura atinge a região acima de 145°C , ou seja, para o BMM os valores de $\theta(T)/P_e L$ variam aproximadamente duas vezes, enquanto que para a amostra BME esta variação foi da

ordem de cinco vezes. Isto pode indicar uma menor taxa de oxidação se comparado ao que ocorreu com o BME.

Os valores da difusividade térmica em função da temperatura para esta amostra estão mostrados na Fig. 4.23. Inicialmente a difusividade térmica decresce até 95°C com uma flutuação bastante grande nos valores. A partir desta temperatura há uma mudança de tendência que se mantém até em torno de 119°C. Em seguida tem-se novamente um decréscimo até 180 °C.

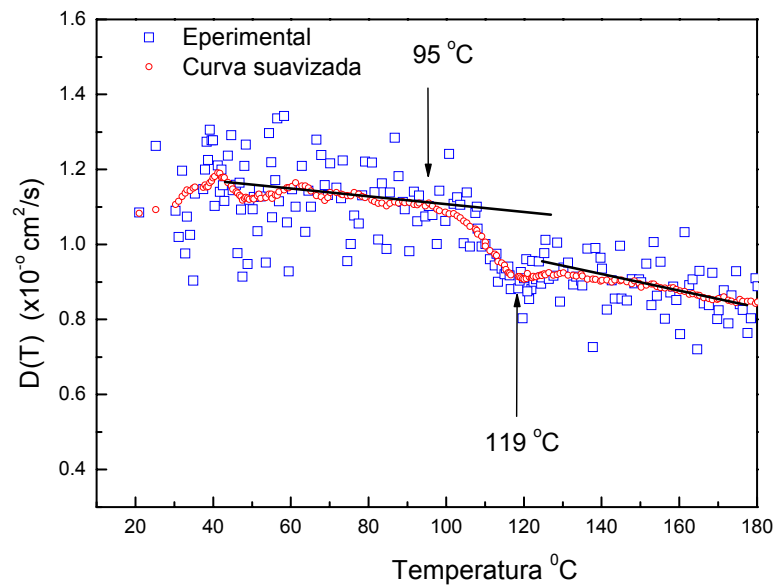


Fig. 4.23: Difusividade térmica do BMM obtido a partir da lente térmica.

Considerando a observação de que as duas amostras de biodiesel (BM E e BMM) apresentaram modificações nas regiões próximas de 105 110°C, optamos por realizar um experimento com a lente térmica a partir de um outro procedimento no qual a temperatura da cubeta foi mantida fixa por um longo intervalo de tempo. Escolhemos as temperaturas de 60, 100 e 120°C por estarem abaixo, na região de transformação, e acima dela. A Fig. 4.24 mostra o comportamento do sinal de lente térmica. Para estas medidas a potência do laser de excitação foi mantida fixa ao longo do período de tempo da medida na respectiva temperatura e os transientes foram determinados a cada intervalo de 5 minutos.

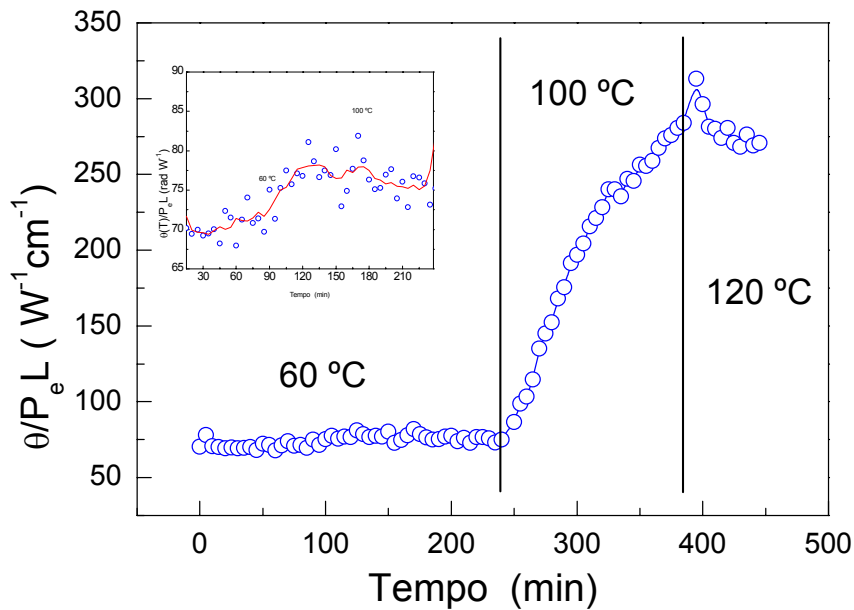


Fig. 4.24: $\theta(T)/P_e L$ em 60, 100 e 120 °C durante 240, 120 e 60 min, respectivamente.

Nota-se que ao se manter a amostra na temperatura de 60°C durante 240min o sinal de lente térmica apresentou pouca variação, da ordem de 7%, ao passo que em 100 °C o valor de $\theta(T)/P_e L$ aumentou quase quatro vezes em um período de tempo de 120min. Ao elevar a temperatura para 120 °C e mantê-la por 60 min, o sinal após atingir um máximo decresceu aproximadamente 10%. Este resultado confirma o observado nas medidas anteriores de que o sinal de lente térmica aumenta significativamente nas temperaturas em torno de 100 °C ,podendo provocar nessas mudanças estruturais na amostra. É também uma informação relevante para se avaliar a taxa de aquecimento que pode ser utilizada nas medidas.

A Fig. 4.25 mostra os resultados para o coeficiente de absorção óptica $A_e(T)$ obtido com a fotoacústica com uma taxa de aquecimento de 1°C/min e comprimento de onda de 514,5 nm. Para comparação estes resultados de $A_e(T)$ foram rerepresentados na Fig. 4.26 junto com os valores de $\theta(T)/P_e L$.

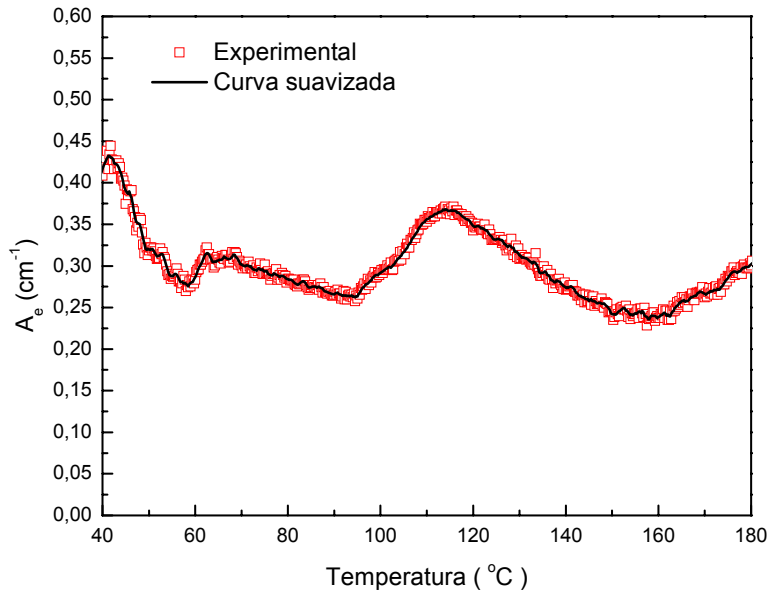


Fig. 4.25: Coeficiente de absorção óptica em função da temperatura para a amostra de BMM.

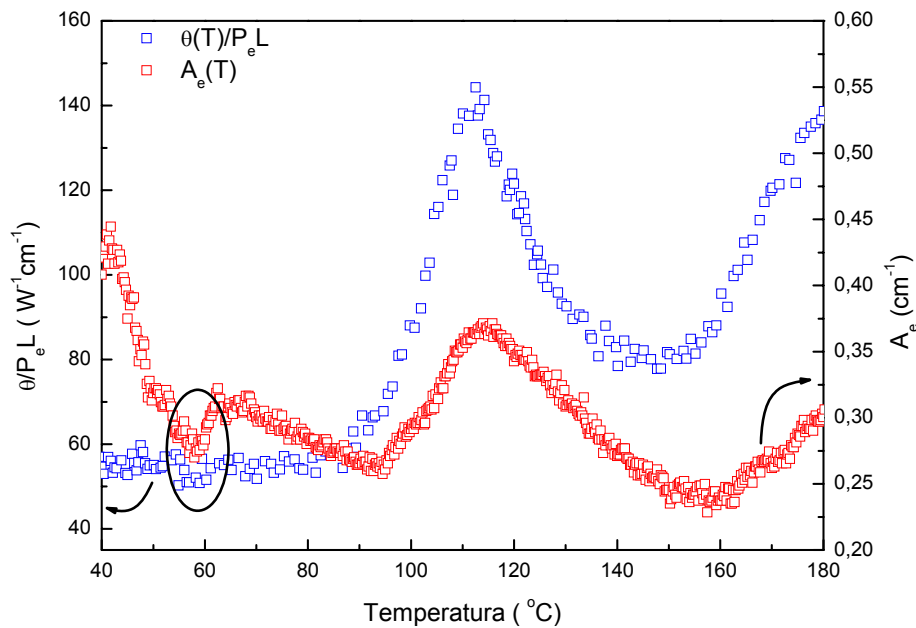


Fig. 4.26: Valores de $A_e(T)$ e de $\theta(T)/P_e L$ para o BMM.

Nota-se que inicialmente $A_e(T)$ diminui de aproximadamente 0,45 para em torno de 0,30 cm^{-1} quando a temperatura é variada de 40 para 60 °C. Este comportamento pode estar associado à diminuição da taxa de espalhamento porque nesta região ocorre uma

melhor homogeneização da amostra com a fusão das partículas sólidas presentes na mesma. Veremos mais adiante que esta amostra em particular já apresentava a precipitação de partículas mesmo antes do aquecimento. É possível notar também que o pico para baixo em torno de 60 °C foi também observado nas medidas de lente térmica, curva azul. Esta talvez seja a temperatura de fusão destas partículas, para esta taxa de aquecimento. A partir de 90°C, $A_e(T)$ volta a crescer até em torno de 120 °C, quando há um decréscimo significativo até atingir a região de 160 °C, para em seguida crescer novamente. Este resultado é consequência da descoloração desta amostra ocorrida nas temperaturas mais altas. Isto foi observado visualmente no término do processo de aquecimento. Portanto, para a amostra obtida com metanol a variação no coeficiente de absorção óptica também contribui significativamente para o pico em $\theta(T)/P_eL$ na região em torno de 120 °C.

Retornando à região de temperatura mais baixas, utilizamos as medidas realizadas com a interferometria óptica para comprovar a presença de partículas sólidas na amostra. A Fig. 4.27 mostra o padrão das franjas de interferência em função da temperatura. O ruído nas franjas entre 20 e 70 °C é consequência da presença de espalhamento de luz induzido pelas partículas. Como o espaçamento entre as franjas é muito pequeno, mostra-se na Fig. 4.28 o detalhe das franjas antes e depois de 70 °C. Essa variação do sinal das franjas comprova então nossa análise anterior de que a mudança em $A_e(T)$ nesta região de temperatura se deve ao espalhamento de luz pelas partículas sólidas.

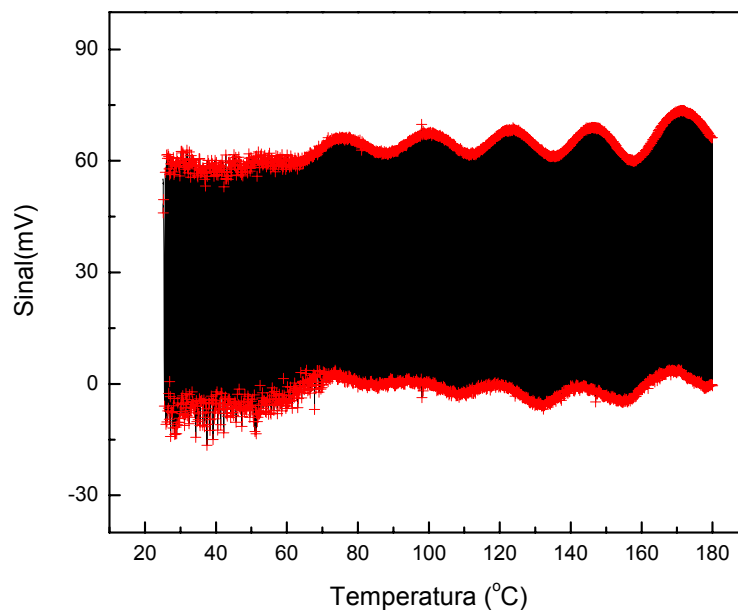


Fig. 4.27: Padrão de franjas de interferência obtidas com a interferometria óptica realizada no BMM.

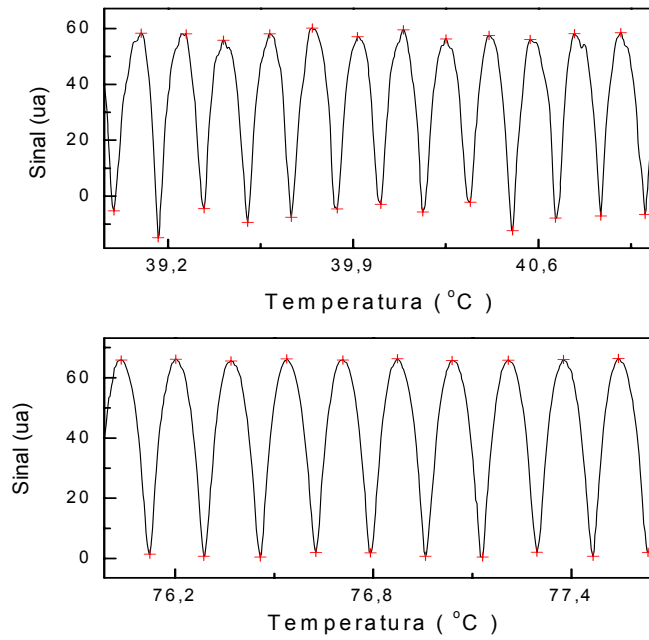


Fig. 4.28: Detalhe do padrão de franjas de interferência obtidas com a interferometria óptica realizada no BMM antes e após 70 °C.

A Fig. 4.29 mostra o $(dn/dT)_p(T)$ medido na taxa de aquecimento de 0.5°C/min. Nota-se um comportamento semelhante ao observado para a amostra BME., com um aumento em módulo até em torno de 40°C, um mínimo por volta de 110°C, e crescendo novamente a partir deste ponto.

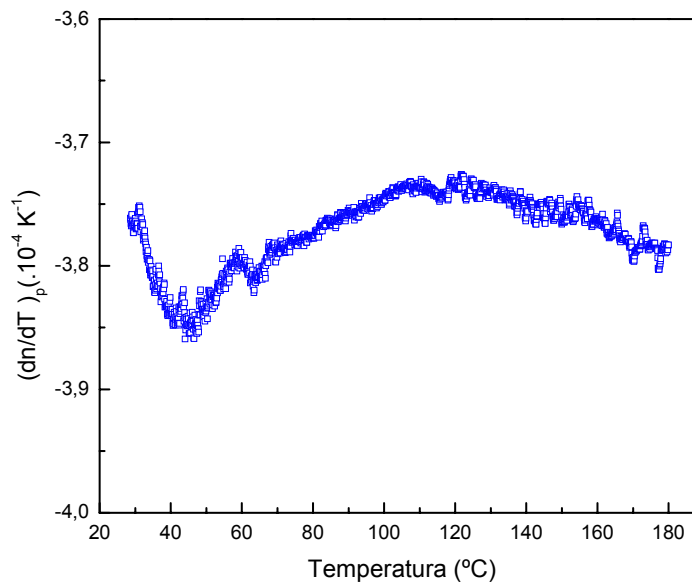


Fig. 4.29 Valores de $dn/dT(T)$ do BMM medidos via interferometria óptica.

Os resultados para a densidade desta amostra foram mostrados na Fig. 4.11. Assim, também calculamos para o BMM o comportamento do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, $\varphi(T)$ e do coeficiente térmico de expansão térmica $\beta(T)$, mostrados na Fig. 4.30, já normalizados pelo seu valor inicial.

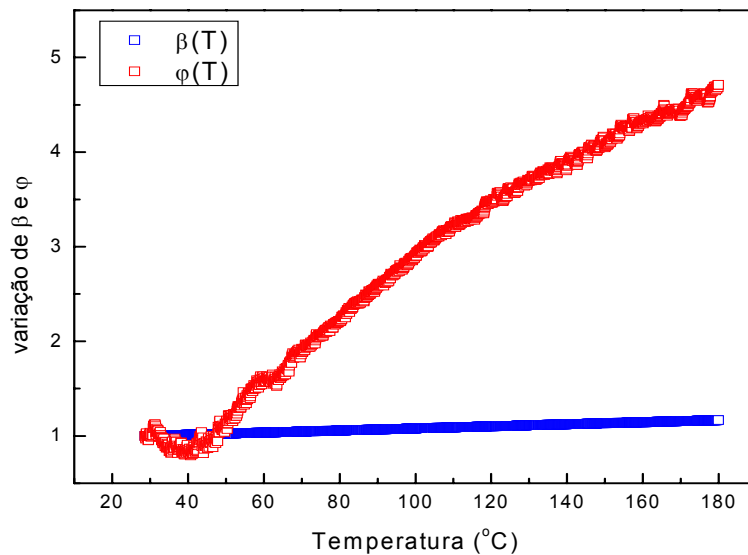


Figura 4.30: Variação do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, $\varphi(T)$ e Coeficiente térmico da expansão volumétrica, $\beta(T)$ do BMM, calculados a partir das medidas de $\rho(T)$ e de $(dn/dT)_p(T)$ e normalizados por seu valor inicial.

Observamos que, assim como na amostra BME, $\varphi(T)$ também apresenta decréscimo até em torno de 40°C, quando começa a aumentar, mudando esta tendência em torno de 110°C. Estes resultados também indicam a ocorrência de modificações estruturais na amostra.

A medida de DSC nesta amostra também foi realizada com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e os resultados estão mostrados na Fig. 4.31. Neste caso o processo endotérmico ocorre em torno de 115°C, embora com muito baixa intensidade. Este resultado é relevante porque demonstra que a lente térmica foi mais adequada para se determinar os processos de transformação na amostra.

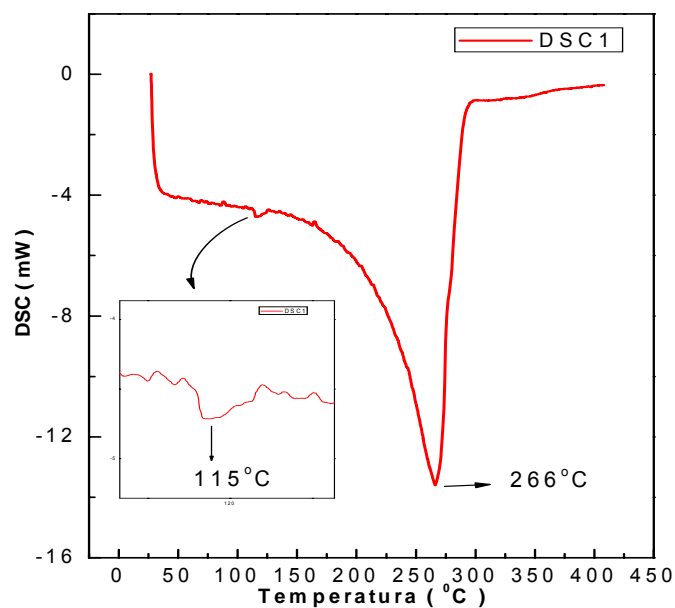


Fig. 4.31: DSC da amostra de BMM.

Nas últimas amostras recebidas observamos que o BMM apresentava precipitações significativas de partículas sólidas no fundo do frasco. Centrifugamos uma dessas amostras e em seguida separamos a parte sólida da líquida. Os resultados das medidas de DSC mostradas na Fig. 4.32 mostram as diferenças entre a amostra original com as partículas sólidas, a centrifugada e a parte sólida retirada.

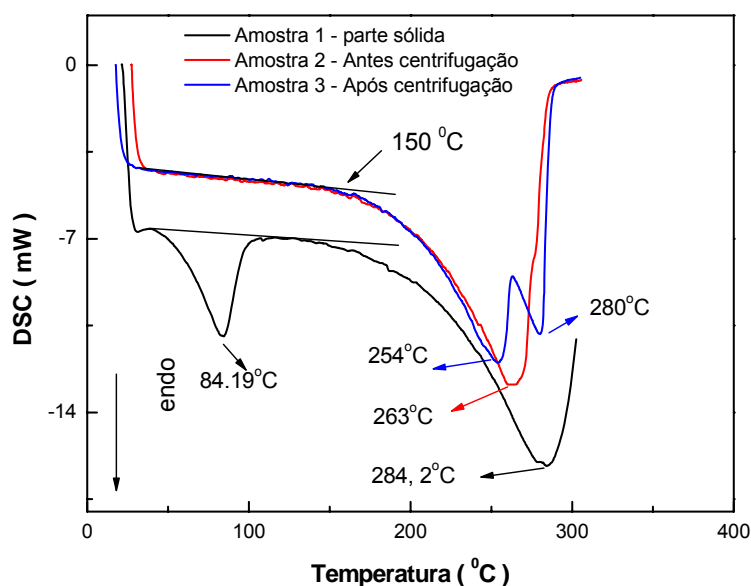


Fig. 4.32: DSC das amostras de BMM: 1) parte sólida; 2) antes da centrifugação; 3) após a centrifugação.

As amostras pré e pós-centrifugação passam por uma transição em torno de 150 °C, região em que se inicia a perda de massa. No entanto, a amostra centrifugada tem dois mínimos no DSC centrados em 254 e em 284,2 °C. Talvez estes dois picos possam estar associados à decomposição de diferentes complexos na amostra, melhor separados em função do processo de centrifugação. No caso do resíduo sólido, há uma primeira transformação na região de 84 °C, que pode estar associada ao seu processo de fusão.

A Fig. 4.33 mostra os resultados para o calor específico que, assim como para o BME, apresentaram variação monotônica com o aumento da temperatura.

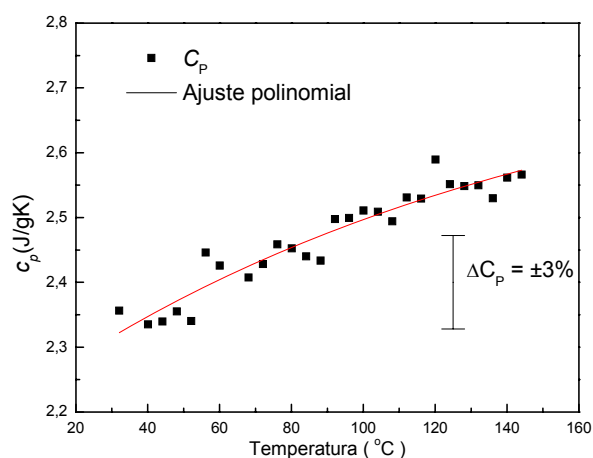


Fig. 4.33: Calor específico do BMM em função da temperatura.

A condutividade térmica foi calculada a partir da Eq. 4.2 e está mostrada na Fig. 4.34. A variação em torno de 100 °C é significativa e sugere a ocorrência de transformação na amostra.

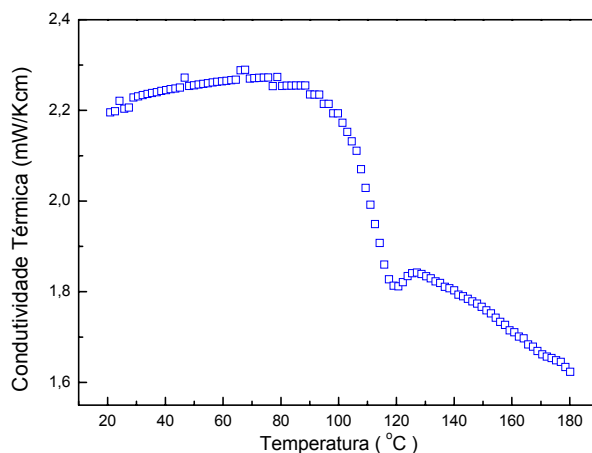


Fig. 4.34. Condutividade térmica do BMM calculada a partir da relação $k(T)=D(T)\rho(T)c_p(T)$.

É importante ressaltar que nesta amostra BMM tanto os resultados da difusividade térmica quanto da condutividade térmica não apresentaram uma região bem delimitada de transformação em torno de 100 °C, como ocorreu para a amostra de BME não certificada. Isto provavelmente se deve à menor variação na difusividade térmica e ainda talvez ao ruído neste parâmetro provocado pela presença de partículas na amostra. Além disso, pode ser que a região de transformação desta amostra seja em uma faixa mais larga de temperatura.

Finalmente, conhecendo $k(T)$ e os valores dos parâmetros $\theta(T)\lambda_p/P_eL$, $(dn/dT)_p(T)$ e $A_e(T)$, a Eq. 4.5 pode ser utilizada para determinar o fator de energia de reação $\psi(T)$, que é comparado com a medida de DSC do resíduo sólido na Fig. 4.35.

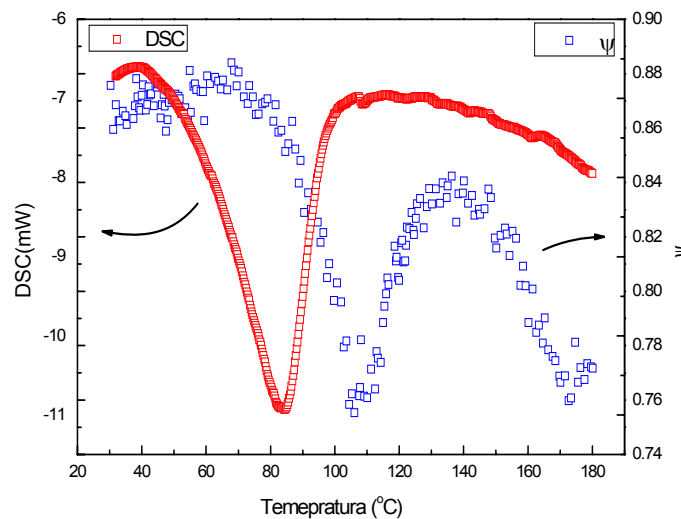


Fig. 4.35: Comparação entre as variações do fator de energia de reação $\psi(T)$ e os resultados de DSC da parte sólida do BMM.

O fator de energia da reação apresenta um mínimo em torno de 106 °C, enquanto que o DSC mostra a reação endotérmica em torno de 83 °C. Novamente, esta diferença em temperatura pode estar associada às taxas de aquecimento utilizadas nas duas medidas. Além disso, na medida de DSC a amostra inicialmente estava na forma pastosa.

Para facilitar a comparação entre as curvas dos parâmetros medidos, agrupamos os mesmos na Fig. 4.36. A linha vertical foi traçada na temperatura em que a derivada de

$$\frac{\theta(T)}{P_eL} \text{ é máxima.}$$

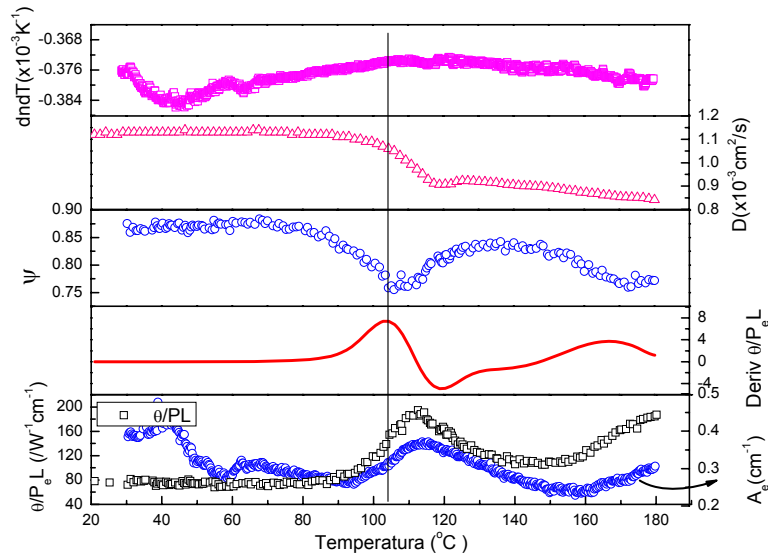


Fig. 4.36: Resumo dos parâmetros medidos e calculados para o BMM.

A Fig. 4.37 mostra as curvas de $\frac{\theta(T)}{P_e L}$ do BME certificado e não certificado e do BMM não certificado, todas em uma mesma escala.

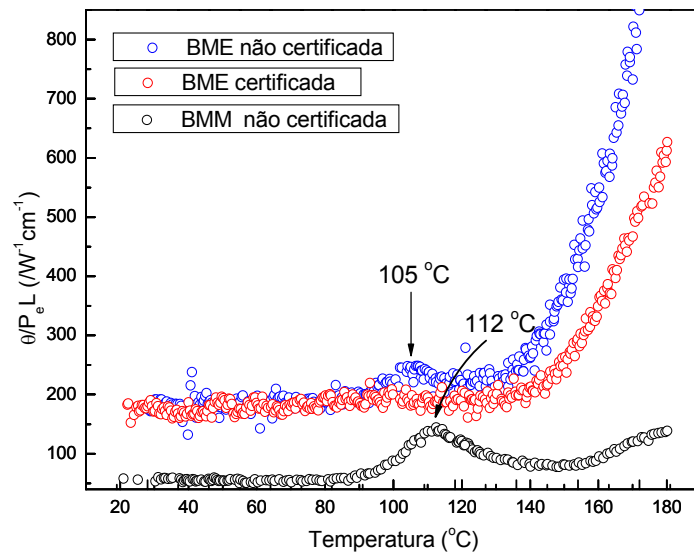


Fig. 4.5: Valores de $\theta(T)/P_e L$ para a amostra de BME certificada e não certificada e de BMM não certificada .

Como já discutimos antes, o pico foi observado apenas nas amostras não certificadas, sendo que para o BMM ele está deslocado para uma temperatura superior à do BME. Lembramos que a amostra certificada é aquela que está dentro dos padrões de

qualidade, e entre as normas que ele devem obedecer é a baixa quantidade de resíduos como de álcool, canalizador, água e glicerina.

Uma comparação entre os dois processos de extração deve considerar que o metanol é mais reativo do que o etanol, sendo que o último pode se ligar mais facilmente à glicerina. O álcool etílico possui em sua estrutura dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio a mais que o álcool metílico, ligando-se tanto com o éster (biodiesel) quanto com o co-produto(glicerina). Assim, como o álcool etílico forma moléculas maiores quando comparadas com o metanol, permitiria a ocorrência de quebra molecular com maior facilidade se a temperatura for aumentada e por isso o pico no sinal de lente térmica ocorre um pouco antes. A maior variação na difusividade térmica em torno de 100 °C para a amostras não certificadas está ligada ao pico encontrado em $\theta(T)$, possivelmente á má qualidade do biodiesel, já que a certificada apresentou um comportamento monotônico para este parâmetro. No caso da amostra BMM, a descoloração observada para as temperaturas acima de 160 °C pode ser atribuída à presença do catalisador utilizado no processo de produção do biodiesel que não foi separado completamente do produto final.

Finalmente, os resultados deste trabalho obtidos nas duas amostras de biodiesel mostram que em determinadas regiões de temperatura as amostras que não foram obtidas adequadamente passam por processos de transformação, que são difíceis de serem detectados por métodos tradicionais. Isto sugere que as técnicas utilizadas neste trabalho, em especial a lente térmica e a interferometria óptica, podem ser exploradas para o estabelecimento de novos parâmetros de conformidade para o biodiesel.

Capítulo V

Conclusão

Em conclusão, neste trabalho a Espectroscopia de Lente Térmica e a interferometria óptica foram utilizadas pela primeira vez para determinar as propriedades ópticas e térmicas de amostras de biodiesel em função da temperatura. A LT se mostrou capaz de identificar transformações na amostra que em algumas vezes não são evidenciadas nos dados de DSC obtidos e com a vantagem que sua sensibilidade nas medidas independe da taxa de aquecimento. Os experimentos foram realizados entre a temperatura ambiente até 180 °C em amostras de biodiesel de mamona obtidas a partir da reação de transesterificação de glicerídeos utilizando-se etanol ou metanol. Medidas complementares, também em função da temperatura, foram realizadas para determinar o calor específico, o coeficiente de absorção óptica e a densidade de massa. Os resultados mostraram a ocorrência de mudanças significativas nos valores da condutividade térmica e/ou difusividade térmica durante o aquecimento dos dois tipos de biodiesel, em especial na região entre 100 e 120°C, assim como nos valores do coeficiente de absorção óptica. Estas observações, nas amostras não certificadas, podem estar ligadas à presença de impurezas no biodiesel e estar associados às mudanças estruturais nas amostras como, por exemplo, quebra de agregados moleculares (álcool-glicerina), resultantes de uma separação imperfeita dos sedimentos no final da produção do biodiesel, já que a medida realizada com a amostra certificada de BME não apresentou o mesmo resultado. As técnicas complementares foram muito úteis neste estudo porque permitiram a determinação de parâmetros que foram utilizados para validar as observações realizadas com as medidas de lente térmica e com a interferometria óptica. Foi observado ainda que o aumento na difusividade térmica atribuído às quebras moleculares foi mais intenso para a amostra obtida com etanol. Além disso, a combinação dos parâmetros medidos permitiu demonstrar que a lente térmica foi capaz de detectar a ocorrência de reação química em tempo real, o que exigiu uma nova forma de interpretar os dados obtidos com esta técnica. A partir da avaliação da fração da energia absorvida e convertida em calor e em reação química, foi possível fazer-se uma comparação direta destes resultados com aqueles obtidos via calorimetria de varredura diferencial. Finalmente, os resultados deste trabalho indicam que esta técnica poderá ser útil no estabelecimento de novos parâmetros para monitoramento de qualidade deste combustível, que vem se tornando uma fonte importante de energia para o Brasil.

Referências bibliográficas

1. A. Demirbas, *Energ. Conserv. Manage.* 44 (2003) 2093-2109
2. A.V. Gerpen, *Fuel Processing Technology*, 86 (2005) 1097-107
3. B.K. Barnal, M.P. Sharma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 363-378
4. Mendes, R.A., "Diagnóstico, análise de governança e proposição de gestão para a cadeia produtiva do biodiesel da mamona (CP/BDMA): o caso do Ceará", Dissertação submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará (2005)
5. www.anp.gov.br
6. Castro, M. P. P, Andrade, A. A., Franco, R. W. A., Miranda, P. C. M. L. , Ethel, M., Vargas, H., Constantino, R., Baesso, M.L., *Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques*, *Chemical Physics Letters*, 411, 18, (2005)
7. Bialkowski, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, Ed. J.D. Winefordner, John Wiley & Sons, New York, 1996.
8. Snook, R.D.; Lowe, R. D. *Analyst*, 2051, 120 (1995)
9. Albuquerque, T. A. S.; Pedreira, P. R. B.; Medina A. N.; Pereira, J. R. D.; Bento, A. C.; Baesso, M. L. *Rev. of Sci. Instrum.*, 74, 694 (2003)
10. Prod'homme, L. *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 1 (1960), (4), 119.
11. Maiman, T. H., *Nature*, **187** 493 (1960)
12. Gordon, J.P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S., Whinnery, J. R., *Bull. Am. Phys. Soc.* **9** 501 (1964)
13. Hu, C. And Whinnery, J. R., *Applied Optics* **12** 73 (1973)
14. Whinnery, J. R., Miller D. T. And Dabby, F., *IEEEJ, Quantum Electron*, **QE-3** 382 (1967)
15. Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M., *Appl. Opt.* **21** 1663 (1982)
16. Long, M. E., Swofford, R. L. And Albrecht, A. C., *Science*, **191** 183 (1976)

17. Higaishi, T., Imasaka, T. and Ishibashi, N., *Anal. Chem.* **55** 1907 (1983)
18. Shen, J., Lowe, R. D., Snook, R. D., *Chem. Phys.* **165** 385 (1992)
19. Koechner, W., *Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering*, 4th Ed. (1996)
20. Shen, J., "Theoretical Modeling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications", Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester – Inglaterra, (1993).
21. Pereira, J.R.D., "Espectroscopia de LT: propriedades térmicas de cristais líquidos", Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (1997).
22. Rohling, J.H., "Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros", Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física da UEM (2001)
23. Pedreira, P. R. B., "*Espectroscopia de Lente Térmica induzida por um laser. Uma Revisão*", Exame de Qualificação, 21/12/2003.
24. Mura, J., "Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura", Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da UEM (2005).
25. Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., *Journal of Applied Physics*, **75** 3732(1994).
26. Shen, J., Baesso, M.L., Snook R.D., *Journal of Applied Physics*, **75** 3738 (1994).
27. Siegman, A. E., *Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, 1971), pp. 228-229.
28. Carlaw, H. S., Jaeger, J. C., *Operational Methods in Applied Mathematics* (Dover Publications, Inc., New York, 1963), p.109.
29. Whinnery, J. R., *Acc. Chem. Res.* **7**, 225 (1974)
30. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, (Cambridge University Press, 1980), pp 112 and 121-124.
31. Jewell, J. M., *J. of Non Crist. Solids.* **146** 145 (1992)

32. Steimacher, A., "Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizando técnicas de interferometria óptica", Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2004).
33. Dmytryshyn, S.L., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K., Reaney, M.J., *Bioresource Technology*, **92** 55 (2004)