



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



DISSERTAÇÃO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM ARMAZENAMENTO E
PROCESSAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA APLICADA À
DETERMINAÇÃO DA EFUSIVIDADE TÉRMICA DE POLPAS
DE FRUTAS

WALDEMIR SOARES DA COSTA

Campina Grande – Paraíba

Setembro – 2003

Waldemir Soares da Costa

***ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA APLICADA À DETERMINAÇÃO
DA EFUSIVIDADE TÉRMICA DE POLPAS DE FRUTAS***

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas.

Campina Grande

Setembro 2003



FICHA CATALOGRÁFICA

C837e Costa, Waldemir Soares
2003 Espectroscopia fotoacústica aplicada à determinação da efusividade térmica de polpas de frutas / Waldemir Soares Costa – Campina Grande: UFCG/CCT, 2003.
64p. il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola).
UFCG/CCT.

Inclui Bibliografia

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. Fotoacústica | 2. Efusividade térmica |
| 3. Polpas de frutas | |
| I. Título | |

CDU: 536.6: 543.42



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DO MESTRANDO

WALDEMIR SOARES DA COSTA

**ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA APLICADA À
DETERMINAÇÃO DA EFUSIVIDADE TÉRMICA DE POLPAS DE
FRUTAS**

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata
Dr. Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata-Orientador

APROVADO

Alexandre José de Melo Queiroz
Dr. Alexandre José de Melo Queiroz-Orientador

APROVADA

Maria Elita Martins Duarte
Dra. Maria Elita Martins Duarte-Examinadora

APROVADO

José Suassuna Filho
Dr. José Suassuna Filho-Examinador

Aprova do

SETEMBRO - 2003

*À Priscila Beserra de Santana Costa, minha esposa
À Wilson Silvério da Costa (in memoriam) e Maria Odete Soares da Costa, meus pais
Com amor e carinho.*

*“Se, porém, algum de vós necessita de sabedoria,
peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente e
nada lhes impropria; e ser-lhe-á concedida”.*

Tiago 1:5

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pelas coisas que ele fez e por tudo que ainda irá fazer.

Ao Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG pela oportunidade concedida;

Ao Prof. Dr. Benedito Guimarães Aguiar Neto pela ajuda em todas as fases deste trabalho;

Ao prof. Dr. Vijay Pal Singh Nain pelo auxílio, estímulo e constante acompanhamento do meu trabalho;

Aos Profs. Orientadores, Dr. Mário Eduardo R.M.Cavalcante Mata e Dr. Alexandre José de Melo Queiroz, pelo apoio, orientação e sobretudo pela amizade durante a realização deste trabalho;

Ao prof. Dr. José Suassuna Filho pelas correções e sugestões que muito contribuíram para este trabalho;

Aos Professores Laerson Duarte da Silva e Dr. João Tertuliano Nepomuceno Agra pelas discussões e sugestões, e pela amizade;

A todos os professores do DEAG, em especial os da área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física (DF).

À Rivanilda, secretária da Pós-Graduação.

Aos meus colegas da pós-graduação, que comigo enfrentaram os desafios;

Ao meu amigo Ronaldo Araújo Alves por mais este desafio;

Aos alunos do curso de Bacharelado de Física, especialmente aqueles que realizam trabalho no Laboratório de Fotoacústica: Rodrigo, Renilton e Alexandre

Aos meus irmãos, Walter Luiz Soares da Costa, Wanderley Soares da Costa e Walquiria Soares da Costa;

Aos meus cunhados Pollyanna e Pablo;

À minha querida sogra Toinha e o meu estimado sogro Chagas;

Aos meus sobrinhos Nadja, Rhayssa, Narlon, Rhenally, Narla e Matheus;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o meu bom desempenho neste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS	vi
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
CAPÍTULO 1.INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	4
2.1. Aspectos conceituais da espectroscopia fotoacústica.....	4
2.2. O modelo de difusão térmica.....	5
2.3. A equação de difusão térmica e os fluxos de calor na célula fotoacústica.....	9
2.4. A distribuição de temperaturas na célula fotoacústica.....	10
2.5. Geração do sinal fotoacústico	14
2.5.1. Mecanismos de geração do sinal fotoacústico.....	16
2.6. A distribuição de pressão na célula fotoacústica.....	16
2.7. Absorção superficial.....	18
2.8. Casos Limites.....	19
2.9. Efusividade térmica.....	21
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Matéria-prima.....	24
3.1.1. Amostra.....	24

3.2. Determinação da efusividade térmica. através do efeito fotoacústico.....	24
3.3. Técnica da razão dos sinais.....	27
3.4. Dependência da amplitude do sinal com a frequência de modulação.....	27
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	49
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama simplificado de uma célula fotoacústica.....	4
Figura 2.2 – Esboço de uma célula fotoacústica.....	6
Figura 2.3 – Obtenção de uma célula fotoacústica.....	8
Figura 2.4 – Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo na camada de gás adjacente à superfície da amostra.....	15
Figura 3.1 – Diagrama de bloco do Espectrômetro Fotoacústico.e seus periféricos	25
Figura 3.2 – O Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica do DF/CCT/UFCG-PB.....	25
Figura 3.3 – Espectrômetro Fotoacústico.....	26
Figura 3.4 – O diagrama (a) representa geometricamente a célula fotoacústica, onde o calor periódico é depositado na superfície do disco de alumínio em contato com a amostra, em (b) quando a célula está vazia (amostra de referência).....	29
Figura 4.1 – Espectro fotoacústico da polpa de banana no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	32
Figura 4.2 – Espectro fotoacústico da polpa de goiaba no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	33
Figura 4.3 – Espectro fotoacústico da polpa de maçã no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	34

Figura 4.4 – Espectro fotoacústico da polpa de mamão no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	35
Figura 4.5 – Espectro fotoacústico da polpa de manga no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	36
Figura 4.6 – Espectro fotoacústico da polpa de abacaxi no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	37
Figura 4.7 – Espectro fotoacústico do alumínio, amostra de referência no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$	38
Figura 4.8 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de maçã e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$	40
Figura 4.9 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de manga e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$	41
Figura 4.10 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de banana e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$	42
Figura 4.11 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de mamão e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$	43
Figura 4.12 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de abacaxi e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$	44

Figura 4.13 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de goiaba e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625\text{nm}$45

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Valores de difusividade térmica, condutividade térmica e efusividade térmica, calor específico e densidade efetiva, determinados em polpas de manga, banana, goiaba, maçã, mamão e abacaxi.....46
- Tabela 2 – Valores de efusividade térmica, determinados em polpas de manga, abacaxi, goiaba, mamão, banana e maçã pela técnica PAS.....47

NOMENCLATURA

$$k_i \rightarrow \text{condutividade térmica} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{m.s.}^\circ\text{C}} \right)$$

$$\rho_i \rightarrow \text{densidade} \quad (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$c_i \rightarrow \text{calor específico} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{kg.}^\circ\text{C}} \right)$$

$$\alpha_i \rightarrow \text{difusividade térmica} = \frac{k_i}{\rho_i C_i} \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\mu_i \rightarrow \text{comprimento de difusão térmica} = 1/a_i \quad (\text{m})$$

$$a_i \rightarrow \text{coeficiente de difusão térmica} = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i} \right)^{1/2} \quad (\text{m}^{-1})$$

$$\sigma_i \rightarrow \text{coeficiente complexo de difusão térmica} = (1 + j)a_i \quad (\text{m}^{-1})$$

$$\beta_i \rightarrow \text{coeficiente de absorção óptica} \quad (\text{m}^{-1})$$

$$\ell_{\beta i} \rightarrow \text{comprimento de absorção óptica} = (1/\beta_i) \quad (\text{m})$$

$$e_s \rightarrow \text{efusividade térmica} = \frac{k_s}{\sqrt{\alpha_s}} \quad \left(\text{W.s}^{\frac{1}{2}}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1} \right)$$

$i \rightarrow$ subscrito, s (amostra), b (suporte ou referência) e g (gás)

$\ell_g \rightarrow$ comprimento da coluna de gás (m)

$\omega \rightarrow$ frequência angular de modulação (rad/s)

$\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda (m)

$\lambda^1 \rightarrow$ razão de condutividade térmica

$b^1 \rightarrow$ razão de efusividade térmica

$S_{(s)} \rightarrow$ Amplitude do sinal fotoacústico (u.a)

PAS \rightarrow Photo Acoustic Spectroscopy

PPE \rightarrow Photopyroelectric

RESUMO

O presente trabalho teve o objetivo de aplicar a técnica de Espectroscopia Fotoacústica para determinar a efusividade térmica de polpas de frutas. Foram preparados seis tipos de amostras (*in natura*) na forma de um disco com 6mm de diâmetro e 1mm de espessura: manga, banana, maçã, goiaba, mamão e abacaxi. Os valores da efusividade térmica foram determinados pelo método de (BALDERAS-LÓPEZ et al., 1995). As polpas de manga e mamão apresentaram valores de efusividade térmica de $1369 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ e $1267 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$, respectivamente, com diferenças percentuais de 6,55% e 5,05% em relação aos valores da literatura. As polpas de banana, maçã e abacaxi apresentaram valores de efusividade térmica de $1667 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$, $1666 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ e $1765 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$, respectivamente, com diferenças percentuais de 40,79%, 50,23% e 50,21%, em relação aos valores da literatura, o que pode ser atribuído em parte, a diferentes variedades dos produtos. O valor encontrado de efusividade térmica, $2535 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ para a polpa de goiaba, está acima do valor da literatura apresentando uma diferença percentual de 93,66%. Esta diferença pode atribuir-se ao comprimento de onda correspondente a cor vermelha, que teria ocasionado uma perturbação no sistema.

ABSTRACT

In the present work the Photoacoustic Spectroscopy technique (PAS) was applied to measure the thermal effusivity of pulps of fruits. Six types of samples (in nature) 6mm diameter and 1mm thickness were prepared in the form of a disc for PAS experiments: mango, banana, apple, guava, papaya and pineapple. The thermal effusivity values were determined using the (BALDERAS-LÓPEZ et al., 1995) method. In the mango pulps and papaya thermal effusivity values of $1369 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$ and $1267 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$, respectively, with differences of 6,55% and 5,05% in relation to the values of the literature. Banana's pulps, apple and pineapple presented values of thermal effusivity of $1667 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$, $1666 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$ and $1765 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$, respectively, with percentile differences of 40,79%, 50,23% and 50,21%, that they are little above in relation to the values of the literature, due to different varieties of the products. The value found of thermal effusivity, $2535 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$ for the guava pulp, is above the value of the literature presenting a percentile difference of 93,66%. This difference has been attributed to the possible dysfunction of the system caused by the red wavelength used in this work.

século XX, e cuja origem remota aos anos 80 do século XIX, vem se destacando de modo cada vez mais importante no estudo das propriedades espectroscópicas de materiais biológicos. Em geral, esses materiais não podem ser estudados por meio das técnicas convencionais de espectroscopia ótica como a espectroscopia de transmissão ou reflectância devido às suas características físicas adversas, opacidade, centros espalhadores em abundância, estrutura mal definida e superfícies heterogêneas. A PAS é uma técnica espectroscópica não destrutiva, factível em amostras com massas da ordem de alguns gramas ou fração, e sensível a processos com espectros de energias desde o infravermelho ao ultravioleta.

ROSENCWAIG & GERSHO (1976) desenvolveram um modelo generalizado para descrever o efeito fotoacústico em sólidos, semi-sólidos e líquidos. Este modelo permite interpretar o sinal fotoacústico em termos da absorção ótica da amostra. Como esta absorção depende das propriedades físicas macroscópicas, óticas e térmicas da amostra, as informações obtidas com o espectro estão correlacionadas a estas propriedades.

O modelo de Rosencwaig & Gersho ampliou os horizontes de aplicação da PAS, a qual vem sendo usada intensivamente em diversas frentes de investigação, tais como: na física da matéria condensada, na engenharia e nas ciências dos materiais, em especial, na caracterização de polímeros, compósitos e blendas, e também na mineralogia, na fotoquímica, na fotobiologia, na caracterização de biomoléculas e na determinação da concentração delas em tecidos e em fluidos biológicos, entre outras aplicações por vários autores, (McDONALD, 1979; CELLA, 1990; MANTSCH, 1990; DITTMAR et al., 1991; MANSANARES, 1991; PEREIRA et al., 1994; MANFREDOTTI et al., 1995; BEER & ZUMDZKA, 1996; CACHEUX et al., 1996; JIANG et al., 1997; VALCARCEL M. et al., 1999 e YANG & IRUDAYARAJ, 2000), outros autores consultados são mencionados no capítulo 6 de referências bibliográficas.

A PAS possibilita a obtenção de espectros similares aos de absorção ótica virtualmente em qualquer tipo de material (sólido, semi-sólido ou até mesmo líquido), quer sejam transparentes, fortemente absorvedores ou opacos, cristalinos, quer sejam amorfos em forma de pó ou de gel, entre outros. Esta grande versatilidade se deve ao fato de que somente

a luz absorvida pela amostra é convertida em sinal acústico. Esta versatilidade da PAS a torna de grande importância entre as técnicas espectroscópicas.

O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de Espectroscopia Fotoacústica para determinar experimentalmente a efusividade térmica de polpas de frutas como a manga, banana, goiaba, maçã, abacaxi e mamão, obtidas das frutas *in natura*, utilizando os métodos de perfil de profundidade do material em função da frequência de modulação de (ROSENCWAIG & GERSHO, 1976) e o da técnica da razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos de (BALDERAS-LÓPEZ et al., 1995), e comparar os resultados obtidos com valores encontrados na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos conceituais da espectroscopia fotoacústica

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás (normalmente o ar) dentro de uma célula fechada, devido à absorção de radiação modulada por parte de uma amostra contida na célula (ZERBETTO, 1993).

Segundo Rosenzweig & Gersho citado por PAO (1977), a luz convenientemente modulada, conforme Figura 2.1, ao ser absorvida, é convertida em ondas de calor (fônons) através do processo de desexcitação não-radioativa na maioria das vezes, dominante no interior da amostra. Tais ondas térmicas, ao se difundirem para a superfície de incidência, induzem ondas de pressão na interface amostra-gás, situada no interior de uma célula fotoacústica. Essas ondas se propagam ao longo da coluna de gás, podendo ser detectadas por um microfone de alta sensibilidade. Vale notar que apenas a porção da luz que é absorvida responde pela geração das ondas térmicas de tal modo que o sinal fotoacústico resultante depende exclusivamente da quantidade de luz absorvida. Em sua propagação do interior da amostra para a superfície de interface, as ondas térmicas são fortemente atenuadas no processo de difusão até a superfície da amostra e na coluna de gás.

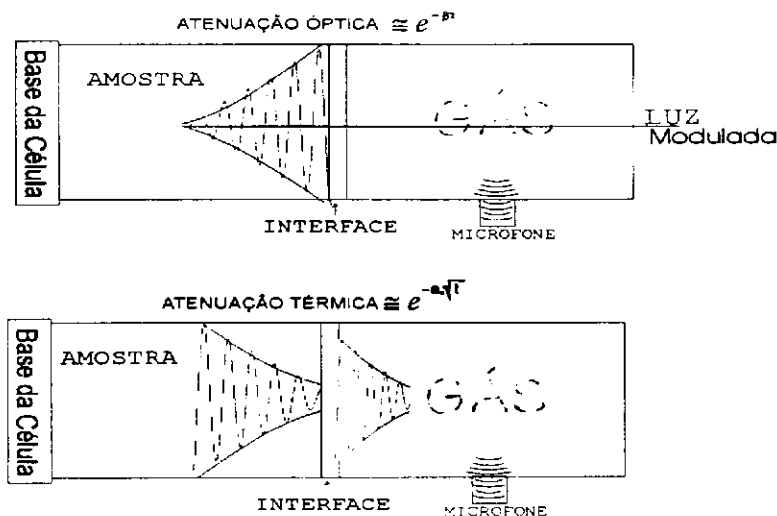


Figura 2.1 – Diagrama simplificado de uma célula fotoacústica

2.2. O Modelo de difusão térmica

O modelo de ROSENCWAIG & GERSHO (1976), descreve como fonte primária do PAS o fluxo periódico de calor em um sólido excitado pela luz pulsada para a camada fronteira do gás, produzindo flutuações da pressão no gás nesta camada, as quais são detectadas por um microfone de alta sensibilidade. O sinal elétrico analógico produzido pelo microfone, o sinal PAS, é registrado em função do comprimento de onda λ , ou do número de onda $\kappa = 2\pi / \lambda$, da radiação incidente. A intensidade deste sinal é proporcional à taxa de calor que emana da amostra, o que implica uma estreita correlação entre esta intensidade e a taxa de luz absorvida.

A PAS fornece diretamente o espectro de absorção ótica da amostra de modo não destrutivo. Assim, ela pode ser usada no estudo do perfil de profundidade em amostras heterogêneas, na caracterização ótica e térmica de materiais, e na caracterização e identificação de moléculas e de íons em sólidos, semi-sólidos e líquidos. Isto é possível porque apenas a luz absorvida pela amostra é convertida em som, a fonte do PAS, sobre o qual a luz refletida não tem nenhuma influência. Como se sabe, a luz refletida é um grande inconveniente nas técnicas de espectroscopia ótica convencional (PESSOA JUNIOR, 1985).

Conforme PAO (1977), na Figura 2.2 são mostradas as posições longitudinais da amostra de volume da ordem de 1 cm^3 , do suporte da amostra ou base, da coluna de gás da ordem de 1 cm , e da interface gás-amostra de espessura da ordem de 1 mm de uma célula fotoacústica cilíndrica.

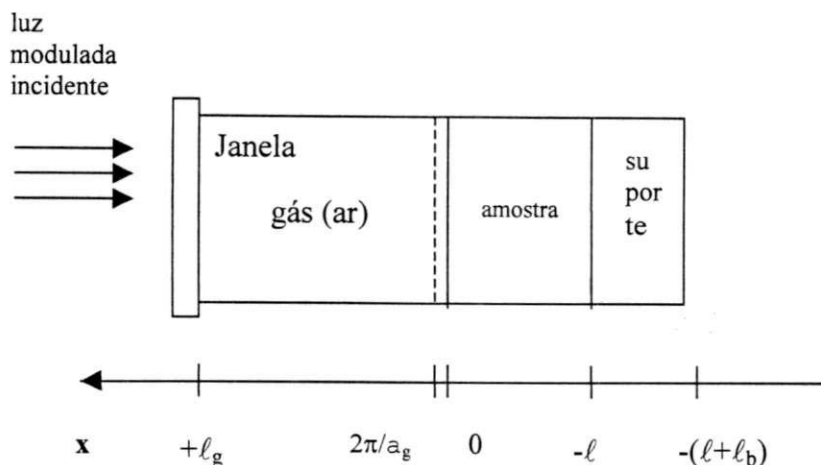


Figura 2.2 – Esboço de uma célula fotoacústica

O modelo de Rosencwaig & Gersho pressupõe que a luz absorvida pela amostra é convertida total ou parcialmente em calor através de processos de desexcitação não radioativa no interior dela, e descreve a taxa de calor que flui da amostra para o gás.

As propriedades dos materiais da célula fotoacústica, relevantes para o modelo de Rosencwaig & Gersho, são descritas a seguir, com o subscrito i indicando o material: a amostra, s ; o gás, g ; e a base da célula, b :

$k_i \rightarrow$ condutividade térmica (J/m.s. $^{\circ}$ C)

$\rho_i \rightarrow$ densidade (kg/m 3)

$c_i \rightarrow$ calor específico (J/kg. $^{\circ}$ C)

$\alpha_i \rightarrow$ difusividade térmica = $\frac{k_i}{\rho_i c_i}$ (m 2 /s)

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

$a_i \rightarrow$ coeficiente de difusão térmica = $\left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$ (m⁻¹)

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

$\beta_i \rightarrow$ coeficiente de absorção óptica (m⁻¹)

$\ell_{\beta i} \rightarrow$ comprimento de absorção óptica = $(1/\beta_i)$ (m)

$e_s \rightarrow$ efusividade térmica = $\frac{k_s}{\sqrt{\alpha_s}}$ (W.s^{1/2}.m⁻².°C⁻¹)

i \rightarrow subscrito, s (amostra), b (suporte ou referência) e g (gás)

considerando a intensidade da luz monocromática modulada incidente na forma senoidal, temos:

$$I = I_0/2 (1 + e^{j\omega t}) \quad (2.1)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, W/cm². A Figura 2.3 ilustra alguns aspectos da obtenção de um espectro fotoacústico.

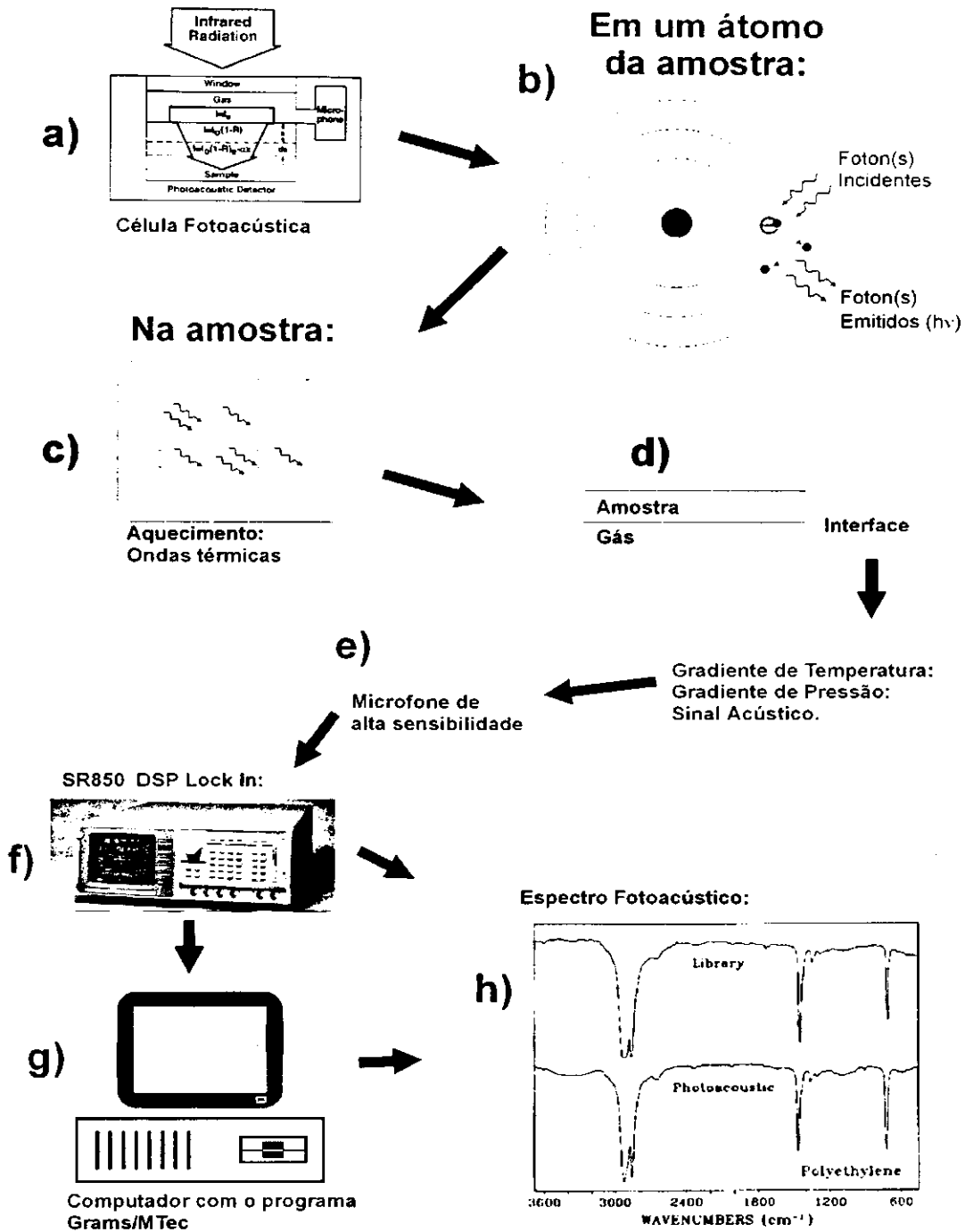


Figura 2.3 – Obtenção de um espectro fotoacústico

Segundo ADAMS & KIRKBRIGHT (1977), no modelo de Rosencwaig & Gersho toda a luz absorvida pela amostra é convertida em calor, isto é, só há relaxação térmica (decaimento não-radiativo). A intensidade da luz absorvida diminui exponencialmente ao penetrar na amostra, segundo a lei de Beer:

$$I(x,t) = I(t) \cdot e^{-\beta x} \quad (2.2)$$

exceto no caso de absorção superficial. Desta forma, a densidade de calor produzida em um ponto x da amostra, devido à absorção da luz será dado por:

$$S(x,t) = dI(x,t)/dt = \frac{\beta}{2} I_0 \exp(-\beta x) (1 + e^{j\omega t}) \quad (2.3)$$

onde x assume valores negativos, dado que a amostra estende-se de $x = 0$ a $x = -\ell$, com a luz incidente em $x = 0$.

2.3 A equação de difusão térmica e os fluxos de calor na célula fotoacústica

No interior de uma amostra sólida submetida a um gradiente unidimensional de temperatura, a equação de difusão térmica do calor gerado na fonte, descrita pela Equação 2.3, pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \Phi}{\partial x} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (2.4)$$

onde: $A = \frac{\beta}{2 K_s} I_0 \eta$, Φ é a temperatura e η é a eficiência da conversão em calor da luz absorvida no comprimento de onda λ , através de processos de desexcitação não radioativos. Em geral assume-se a eficiência máxima $\eta = 1$, em uma aproximação razoável para sólidos à temperatura ambiente.

Na base da célula e na coluna de gás as equações de difusão são respectivamente:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_B} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad -\ell - \ell_b \leq x \leq -\ell \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_G} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq -\ell_g \quad (2.6)$$

A temperatura $T(x,t)$ na célula é obtida a partir da parte real da solução complexa $\Phi(x,t)$ das equações acima, igual à temperatura na célula relativa à temperatura ambiente ϕ :

$$T(x,t) = \text{Re} [\Phi(x,t)] + \phi \quad (2.7)$$

satisfeitas a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas fronteiras da amostra $x = 0$ e $x = -\ell$, e a hipótese de que as extremidades da célula $x = +\ell_g$ e $x = -(\ell + \ell_b)$ estão à temperatura ambiente, uma aproximação razoável para células fotoacústicas metálicas.

2.4. A distribuição de temperaturas na célula fotoacústica

A distribuição de temperaturas $\Phi(x,t)$ na célula obtida a partir da solução geral das equações de difusão, desprezando os transientes, é da forma:

na base, para: $-(\ell + \ell_b) \leq x \leq -\ell$

$$\Phi(x,t) = \frac{1}{\ell_b} (x + \ell + \ell_b) W_0 + W \exp [\sigma_b(x + \ell) + j\omega t] \quad (2.8)$$

em que,

na amostra, para: $-\ell \leq x \leq 0$

$$\Phi(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(j\omega t) \quad (2.9)$$

em que,

no gás, para: $0 \leq x \leq \ell_g$

$$\Phi(x, t) = \left(1 - \frac{x}{\ell_g}\right) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (2.10)$$

onde:

W, U, V, E e θ são constantes complexas;

e_1, e_2, d, W_0 e θ_0 são constantes reais;

$\sigma_i = (1+j)a_i$ com $a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{\frac{1}{2}}$, ($i = b, s$ ou g) são os coeficientes de difusão térmica da base, da amostra e do gás definidos anteriormente. θ e W são as amplitudes complexas das temperaturas periódicas nas fronteiras amostra-gás ($x = 0$) e amostra-base ($x = -\ell$) respectivamente; θ_0 e W_0 são as componentes constantes das diferenças entre as temperaturas nas interfaces da amostra $x = 0$ e $x = -\ell$ e a temperatura ambiente; E e d são constantes obtidas a partir da Equação 2.1, dadas por:

$$E = \frac{A}{\beta^2 - \sigma_s^2} = \frac{\beta}{K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{I_0}{2}, \quad d = \frac{-A}{\beta^2} \quad (2.11)$$

Na solução geral das Equações 2.8, 2.9 e 2.10, as componentes que representam o crescimento exponencial das soluções no gás e na base da célula foram omitidas porque nas frequências de modulação de interesse o comprimento de difusão térmica no gás é muito pequeno comparado com as espessuras do gás e da base da célula, ou seja, $\mu_b \ll \ell_b$ e $\mu_g \ll \ell_g$.

sendo $\mu_b \cong 0,02\text{cm}$ para $\omega = 630 \text{ rad/s}$ no ar, e menor ainda para freqüências maiores. Satisfeitas estas condições, as componentes senoidais da solução geral são amortecidas a distâncias muito pequenas das interfaces da amostra, e podem ser consideradas nulas, o que impõe coeficientes nulos às componentes de exponenciais crescentes de modo a satisfazer as condições de contorno da temperatura nas extremidades da célula.

As condições de contorno de continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces da amostra com o gás e com a base são dadas explicitamente por:

$$\Phi_s(0,t) = \Phi_g(0,t) \quad \text{e} \quad \Phi_b(-\ell,t) = \Phi_s(-\ell,t) \quad (2.11a)$$

$$K_g \frac{\partial \Phi_g(0,t)}{\partial x} = K_s \frac{\partial \Phi_g(0,t)}{\partial x} \quad \text{e} \quad K_b \frac{\partial \Phi_b(-\ell,t)}{\partial x} = K_s \frac{\partial \Phi_s(-\ell,t)}{\partial x} \quad (2.11b)$$

Estas condições aplicam-se separadamente às componentes periódicas e às componentes constantes. Assim, para as componentes constantes têm-se as igualdades:

$$\theta_0 = e_1 + d \quad \text{e} \quad W_0 = e_1 - e_2 \ell + d \exp(\beta \ell) \quad (2.12a)$$

$$-\frac{K_g}{\ell_g} \theta_0 = K_s e_2 + K_s \beta d \quad \text{e} \quad \frac{K_b}{\ell_b} W_0 = K_s e_2 + K_s \beta d \exp(-\beta \ell) \quad (2.12b)$$

a partir das quais são determinados os coeficientes e_1 , e_2 , W_0 e θ_0 .

Para as componentes periódicas tem-se as equações:

$$\theta = U + V - E \quad \text{e} \quad -K_g \sigma_g \theta = K_s \sigma_s U - K_s \sigma_s V - K_s \beta E \quad (2.13a)$$

$$W = U \exp(-\sigma_s \ell) + V \exp(\sigma_s \ell) - E \exp(-\beta \ell) \quad (2.13b)$$

$$K_b \sigma_b W = U K_s \sigma_s \exp(-\sigma_s \ell) - K_s \sigma_s V \exp(\sigma_s \ell) - K_s \beta E \exp(-\beta \ell) \quad 2.13c$$

a partir das quais são determinados os coeficientes U , V , W e θ .

Com estes coeficientes ficam determinadas as distribuições de temperatura na amostra, na base e no gás de acordo com as Equações 2.8, 2.9 e 2.10 em termos de parâmetros óticos, térmicos e geométricos do sistema.

A distribuição de temperatura θ , é a magnitude complexa da temperatura periódica na fronteira sólido-gás em $x = 0$ é dada por:

$$\theta = C \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell) + 2(b-r)\exp(-\beta \ell)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell)} \quad (2.14)$$

onde:

$$C = \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}; b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}; g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s}; r = \frac{(1-j)\beta}{2a_s} \text{ e } \sigma_s = (1+j)\alpha_s$$

Desenvolvendo a Equação 2.14, tem-se uma magnitude complexa cujas partes real e imaginária θ_1 e θ_2 referem-se às componentes em fase e em quadratura da variação periódica da temperatura θ na superfície da amostra ($x = 0$). Em particular, a temperatura efetiva em $x = 0$ é dada por:

$$T(0, t) = \phi + \theta_0 + \theta_1 + \cos\omega t - \theta_2 \sin\omega t \quad (2.15)$$

onde ϕ é a temperatura ambiente nas paredes da célula fotoacústica, e θ_0 é o acréscimo de temperatura devido à componente constante do calor absorvido.

2.5. Geração do sinal fotoacústico

A fonte principal do sinal fotoacústico no modelo de Rosencwaig & Gersho é o fluxo periódico de calor da amostra para a interface, amostra-gás, e admite-se que a absorção ótica de energia é instantaneamente transformada em energia térmica. A difusão periódica de calor produz então uma variação periódica da temperatura no gás fronteiro à amostra, ou seja, um gradiente dependente do tempo dado pela Equação 2.10:

$$\Phi_{\text{per}}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (2.16)$$

cuja parte real dá a temperatura $T_{\text{per}}(x, t)$ efetiva no gás:

$$T_{\text{per}}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (2.17)$$

Na Figura 2.4 é mostrado o comportamento da componente dependente do tempo da temperatura ao longo da coluna de gás. A forte atenuação da temperatura com o aumento da distância da interface amostra-gás é evidenciada, vê-se que a uma distância de $\frac{2\pi}{a_g} = 2\pi\mu_g$ a amplitude da temperatura periódica já está completamente atenuada. Este fato permitiu definir uma camada fronteira de gás que interage termicamente com a variação periódica de temperatura com a amostra.

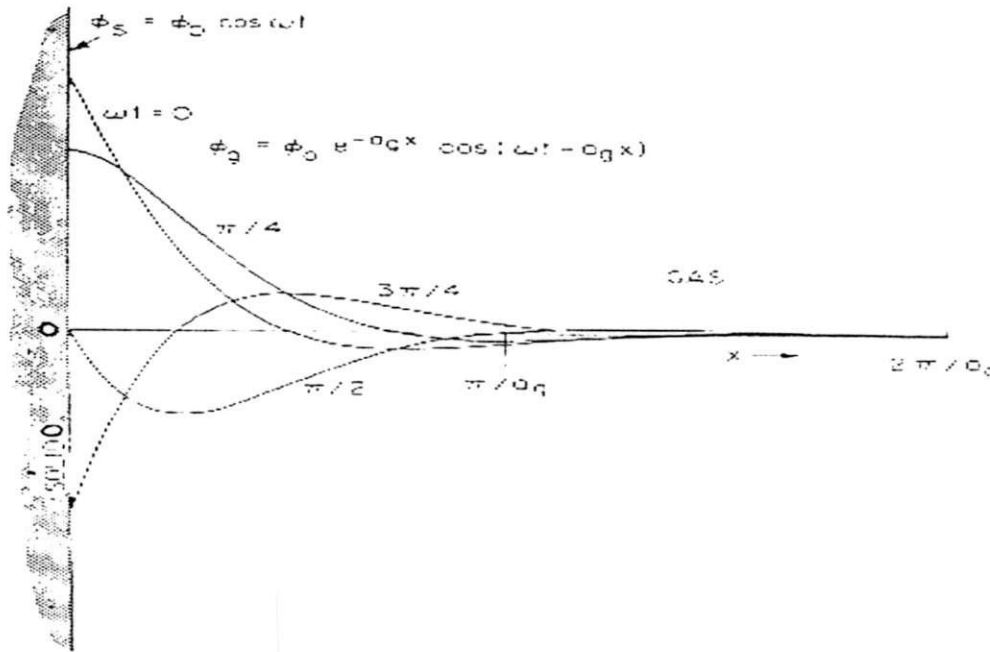


Figura 2.4 – Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo na camada de gás adjacente à superfície da amostra.

A média espacial da temperatura periódica nesta camada de gás, chamada pistom acústico, é dada por:

$$\langle \Phi(x, t) \rangle = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \Phi_{\text{per}}(x, t) dx \tag{2.18}$$

usando a Equação 2.16 para o valor de Φ_{per} e a aproximação $e^{-2\pi} \ll 1$ tem-se:

$$\langle \Phi(t) \rangle = (2\sqrt{2\pi})^{-1} \theta \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \tag{2.19}$$

Como esta média espacial é periódica, esta camada de gás irá expandir-se e contrair-se periodicamente, agindo como se fosse um pistom produzindo uma onda progressiva de pressão sobre a coluna de gás. Esta onda de pressão é o sinal fotoacústico, o qual é captado na extremidade oposta da célula por um microfone de alta sensibilidade.

2.5.1. Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Segundo MANSANARES (1991), existem quatro mecanismos de geração do sinal fotoacústico o primeiro foi descrito por Parker com base na condução do calor gerado na camada para o gás da célula.

Outro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a expansão térmica da amostra, ou seja, ao sofrer aquecimento pela absorção de radiação a amostra expande-se periodicamente, funcionando ela própria como um pistão vibratório que dá origem à onda acústica no gás. Este mecanismo foi considerado por McDonald e Wetsel, quando propuseram um modelo de pistão composto, o qual considerava a existência de dois pistões vibratórios, um formado pela camada fronteira de gás como no modelo de Rosencwaig e Gersho, e o outro formado pela superfície da amostra. O mecanismo de expansão térmica pode ser dominante em altas frequências de modulação e para amostras com baixos coeficientes de absorção óptica e depende da temperatura média na amostra.

O terceiro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a flexão termoelástica. Este mecanismo apresenta-se quando a absorção da radiação modulada cria um gradiente de temperatura na amostra, perpendicular ao seu plano. Devido ao gradiente de temperatura a expansão da amostra torna-se dependente da profundidade, resultando em flexão da amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal acústico. Este mecanismo foi originalmente estudado por Rousset et al. (1983).

O último mecanismo de geração do sinal a ser considerado é o efeito fotobárico. Segundo CELLA (1990), este mecanismo pode ocorrer em amostras fotoquimicamente ativas, com troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica.

2.6. A distribuição de pressão na célula fotoacústica

O deslocamento do pistom de gás devido ao aquecimento periódico da amostra pode ser estimado a partir da lei dos gases ideais:

$$\delta_x(t) = 2 \pi \mu_g \frac{\langle \Phi(t) \rangle}{T_0} = \frac{\theta \mu_g}{\sqrt{2} T_0} \exp [j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (2.20)$$

admitindo que a temperatura média da camada de gás no pistom seja igual à componente constante da temperatura na interface amostra-gás, ou seja $T_0 = \phi + \theta_0$.

Assumindo que o resto do gás na coluna responde adiabaticamente à ação do pistom, a variação de pressão na célula fotoacústica pode ser derivada a partir da expressão $PV^\gamma = \text{constante}$ para a expansão adiabática de gases perfeitos, onde P é a pressão e V o volume do gás na célula, e $\gamma = C_p/C_v$ é a razão entre os calores específicos do gás a pressão e o volume constante respectivamente. Assim, o incremento de pressão torna-se:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V(t) = \frac{\gamma P_0}{\ell_g} \delta x(t) \quad (2.21)$$

onde P_0 e V_0 são a pressão e o volume ambiente, e $-\delta V(t)$ é o incremento periódico de volume.

Usando a Equação 2.20 tem-se para a variação periódica da pressão na célula:

$$\delta P(t) = Q \exp [j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (2.22)$$

onde a constante Q é a envoltória da variação de pressão dada por:

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} (\ell_g a_g T_0)} \quad (2.23)$$

A pressão na célula fotoacústica é dada pela parte real da Equação 2.22:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos (\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin (\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad (2.24)$$

onde Q_1 e Q_2 são as partes real e imaginária de Q . Em termos da magnitude q e da fase $-\Psi$ de Q tem-se:

$$\Delta P(t) = q \cos \left(\omega t - \Psi - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.25)$$

com:

$$Q = Q_1 + j Q_2 = q \exp(-j\Psi) \quad (2.26)$$

Substituindo o valor de θ da Equação 2.14 na Equação 2.23 que define Q , tem-se:

$$Q = Q_0 \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s \ell) + 2(b-r)\exp(-\beta \ell)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s \ell) - (g-1)(b-1)\exp(\sigma_s \ell)} \quad (2.27)$$

Onde,

$$Q_0 = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} K_s \ell_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad (2.28)$$

Desenvolvendo a Equação 2.27 tem-se a magnitude e a fase da onda de pressão acústica produzida na coluna de gás da célula fotoacústica.

2.7. Absorção Superficial

De acordo com ZERBETTO (1993), representamos a absorção superficial a uma profundidade x_0 por uma função δ , de forma que:

$$f(x_0) = -I_0 \beta'_s \delta(x_0) / k_s \quad (2.29)$$

onde β'_s é o coeficiente adimensional de absorção superficial.

As temperaturas na interface amostra-gás ficam sendo dadas por:

$$\theta_0 = (I_0 \beta'_s / k_s \sigma_s) ((b+1) \exp(\sigma_s(\ell_s - x_0)) - (b-1) \exp(-\sigma_s(\ell_s - x_0))) / ((b+1) \exp(\sigma_s \ell_s) + (b-1) \exp(-\sigma_s \ell_s)) \quad (2.30)$$

Quando a incidência é frontal (na superfície em contato com o gás) faz-se $x = 0$ na Equação 2.30, assim, obtém-se.

$$\theta(0) = I_F \beta'_F \cosh(\sigma_s \ell_s) / k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s \ell_s) \quad (2.31)$$

De acordo com PESSOA Jr. (1985), o modelo desenvolvido por Rosencwaig e Gersho, descrito anteriormente, considerou apenas o caso de absorção por incidência frontal, ou seja, a luz incidindo sobre a superfície da amostra, que está em contato com o gás ($x = 0$). Se agora incidir-se luz na superfície da amostra oposta ao gás ($x = -\ell_s$), tem-se o caso de absorção por incidência traseira. Neste caso, o suporte poderá ser o próprio ar e desta forma tem-se:

$$I(x,t) = I(t) \exp(-\beta(\ell_s - x)) \quad (2.32)$$

Fazendo com que a equação de Rosencwaig e Gersho, para a temperatura na superfície amostra-gás, seja.

$$\theta_0 = (\beta I_0) / k_s (\beta^2 - \sigma^2) \{ [(r+1)(b+1) \exp(\sigma_s \ell_s) - (r-1)(b-1) \exp(-\sigma_s \ell_s)] \exp(\sigma \ell) - 2(r+b) \} / (g+1)(b+1) \exp(\sigma_s \ell_s) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s \ell_s) \quad (2.33)$$

2.8. Casos limites

De acordo com ZERBETTO (1993), a expressão para o sinal fotoacústico, Equação 2.22, pode ser bastante simplificada, dependendo das classificações ópticas e térmicas da amostra.

Segundo CELLA (1987), na amostra ocorre a absorção da radiação incidente que é especificada pelo coeficiente de absorção óptica β . Classificam-se as amostras comparando a espessura ℓ da amostra com o comprimento de absorção óptica ℓ_β , que é a distância percorrida pela radiação até atingir $(1/e)$ da intensidade incidente:

se $\ell_\beta \ll \ell \rightarrow$ amostra opticamente opaca,

se $\ell_\beta \sim \ell \rightarrow$ amostra absorvedora, e

se $\ell_\beta > \ell \rightarrow$ amostra opticamente transparente

Conforme McCLELLAND & KNISELEY (1976), depois da absorção, ocorre a conversão de parte dessa energia em calor por processo de decaimento não radioativo, que se propaga na amostra sendo especificado pela difusividade térmica da amostra, α_s , onde a contribuição para o sinal fotoacústico gerado pelo calor na amostra, de acordo com ROSENCWAIG & GERSHO (1976), tem que ser menor do que $2\pi\mu_s$ em relação à superfície, onde μ_s é o comprimento de difusão térmica da amostra dado por:

$$\mu_s = (\alpha_s/\pi f)^{1/2} \quad (2.34)$$

em que, α_s é a difusividade térmica da amostra e f é a frequência de modulação da luz incidente.

Classifica-se também a amostra comparando μ_s com ℓ :

se $\mu_s > \ell \rightarrow$ amostra termicamente fina

se $\mu_s < \ell \rightarrow$ amostra termicamente grossa

A dependência de se μ_s com f possibilita a variação de μ_s variando-se f , portanto, podendo uma amostra passar de termicamente fina para termicamente grossa, mudando a frequência de modulação f . Denomina-se frequência de corte f_c a frequência na qual ocorre a transição entre a amostra termicamente fina para a termicamente grossa, isto ocorre quando $\mu_s = \ell$, permitindo determinar f_c , dada por:

$$f_c = \alpha/\pi\ell^2 \quad (2.35)$$

2.9. Efusividade térmica

Os métodos fotoacústicos para medir a efusividade térmica de materiais sólidos, semi-sólidos e líquidos são recentes em relação a outros métodos. Eles pertencem à categoria dos métodos de fluxo de calor periódico.

A efusividade térmica caracteriza como facilmente o calor pode ser absorvido pela superfície do material, um exemplo é a sola do pé tocando uma superfície a 20°C, a sensação de frio no pé caracteriza material de alta efusividade, a sensação de morno, material com baixa efusividade térmica. A efusividade tende a ser alta quando, tanto a condutividade térmica quanto a capacidade de armazenamento de calor específico são altas.

Segundo CARDOSO et al. (2001), a efusividade térmica mede a impedância térmica para transferência de calor de um sistema em observação. Sua unidade é $W.s^{1/2}.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$, definida como:

$$e_f = (k.\rho.c)^{1/2} \quad (2.36)$$

BERNAL et al. (1977), estudaram a difusão e a evaporação, de um líquido (álcool isopropílico) em um meio poroso através da técnica fotoacústica. Os autores obtiveram os valores de efusividade térmica efetiva para valores de porosidade, ϕ , (0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8) a partir da seguinte Equação:

$$e(x) = (k.\rho.c)^{1/2} = e_2[(\lambda^1.\delta_x + \lambda^1(\ell - x))/(\lambda^1(\ell - x) + x)]^{1/2} \quad (2.37)$$

em que,

$e_2 = (k_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2)^{1/2}$ é a efusividade térmica da amostra seca, $\lambda^1 = k_1/k_2$ e $\delta = \rho_1 \cdot c_1 / \rho_2 \cdot c_2$ quando a amostra estiver molhada, sendo ℓ a espessura da amostra.

LANCHAINÉ & POULET (1984), utilizaram medidas fotoacústicas de propriedades térmicas, difusividade térmica e efusividade térmica, de um filme fino de poliéster para duas bases, água e etanol, obtidas do ajuste da seguinte Equação:

$$|\Delta p| = A^1 [(1 + R^2 \exp(-4x) + 2R \cdot \exp(-2x) \cos(2x)) / x^2] \cdot [(1 - R^2 \exp(-4x))^2 + 4R^2 \exp(-4x) \sin^2(2x)]^{-1/2} \quad (2.38)$$

em que,

$R = (1 - b^1) / (1 + b^1)$ é o coeficiente de reflexão da onda térmica, e b^1 é a razão da efusividades ($e = (k \cdot \rho \cdot c)^{1/2}$ onde e_b é a efusividade térmica da base e e_s é a efusividade térmica da amostra, dada por,

$$b^1 = e_b / e_s = e_2 = (k_b \cdot \rho_b \cdot c_b / k_s \cdot \rho_s \cdot c_s)^{1/2} \quad (2.39)$$

em que,

$x = (\pi f / f_c)^{1/2}$, onde f é a frequência de modulação e $f_c = \alpha_s / \ell_s^2$ é a frequência característica da amostra sendo $\alpha_s = k_s / \rho_s \cdot c_s$ a difusividade térmica da amostra e ℓ_s a espessura da amostra.

em que,

$$A^1 = (P_0 \gamma W_a \ell_s^2 \alpha_g^{1/2}) / (\ell_g T_0 k_s \alpha_s^{1/2}) \quad (2.40)$$

em que,

k , ρ e c são, condutividade térmica, densidade de massa e calor específico, respectivamente e os subscritos g , s e b referem-se ao gás(ar), amostra e a base, respectivamente.

Segundo os autores, o valor obtido da efusividade térmica do filme fino de poliéster, $503 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ está compatível com a literatura.

SANCHEZ et al. (1999), utilizaram a técnica fotoacústica para estudar as propriedades termofísicas de copolímeros. Poli(3 – hidroxibutirato – co – 3 – hidroxivalorato) ou Poli(3HB-co-3HV) com o objetivo de entender a influência das unidades monoméricas de 3-hidroxivalorato(3HV) incorporados durante a copolimerização aleatória.

Segundo os autores, os valores de efusividade térmica, $1900 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $1700 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $1400 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ e $1800 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ para as concentrações de 3HV(%), 0, 8, 14 e 22, respectivamente, foram obtidos através do ajuste da seguinte Equação:

$$|\delta p/\delta p_0| = C/[1 + b^1/z_0 + 2(b^1/2z_0)^2]^{1/2} \quad (2.41)$$

em que,

$b^1 = e/e_0$ é a razão das efusividades, da amostra e da referência (Al) denominada de base, e z_0 é a difusividade térmica do alumínio.

HERNÁNDEZ-GUEVARA et al. (2000), utilizaram a técnica fotoacústica e obtiveram os valores de efusividade térmica, $701 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $705 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $816 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $761 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $934 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ e $826 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ em amostras de semicondutores $Z_{nx}Cd_{1-x}S$ embebida em NH_4 – zeolite em função da concentração de zinco(%), 0,00; 0,05; 0,15; 0,17; 0,64 e 1,00, respectivamente, através do ajuste da seguinte Equação:

$$\theta/\theta_0 = 1/[1 + b^1/(\ell_0\sigma_0)] \quad (2.42)$$

em que,

θ é a amplitude do sinal fotoacústico da amostra e θ_0 a amplitude do sinal de referência (Al) ou sinal de base.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento da etapa experimental do trabalho foi conduzido nos Laboratórios de Espectroscopia Fotoacústica do Departamento de Física e Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola.

3.1. Matéria-prima

Para este trabalho foram utilizadas polpas de frutas obtidas do processamento *in natura*, banana pacovan, manga rosa, abacaxi perola, goiaba vermelha, maçã nacional vermelha e mamão havaí.

3.1.1. Amostra

Para a elaboração da amostra de polpa de fruta foi removida a epiderme(casca) do fruto e este foi cortado num formato de um cilindro de 6mm de diâmetro e 1mm de comprimento, depositado sobre uma película de alumínio na forma de um disco com 10mm de diâmetro e 4,5 μ m de espessura tomada como amostra de referência, adaptada em um porta amostra da Mtec photoacoustiac. Após esse procedimento, colocou-se o porta-amostra na célula fotoacústica mostrado na Figura 3.3.

3.2. Determinação da efusividade térmica através do efeito fotoacústico

Para obtenção da efusividade térmica das amostras, polpas de frutas, ao longo deste trabalho, Foram usadas as medidas da amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. Em todas as medidas foi garantida a condição de transparência e absorção superficial da radiação, $\ell_B < \mu_s < \ell$, de acordo com ROSENCWAIG & GERSHO (1976).

A montagem experimental usada nessas medidas encontram-se nas Figuras 3.1, 3.2 e na Figura 3.3 é apresentado um layout do espectrômetro.

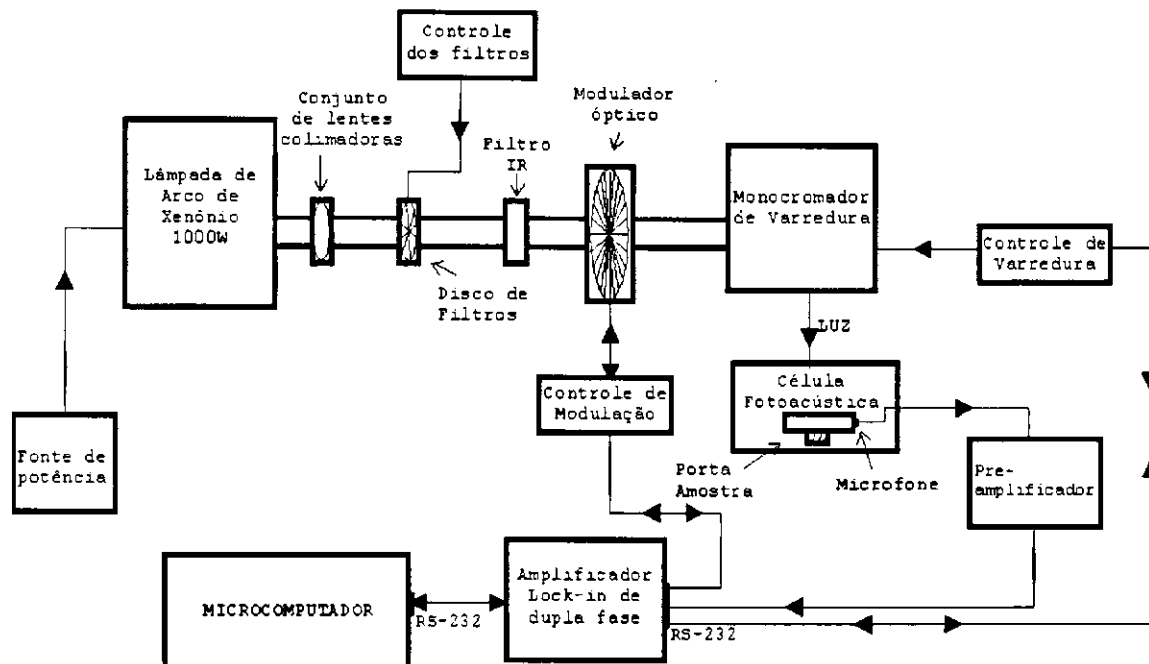


Figura 3.1 - Diagrama de bloco do Espectrômetro Fotoacústico e seus periféricos

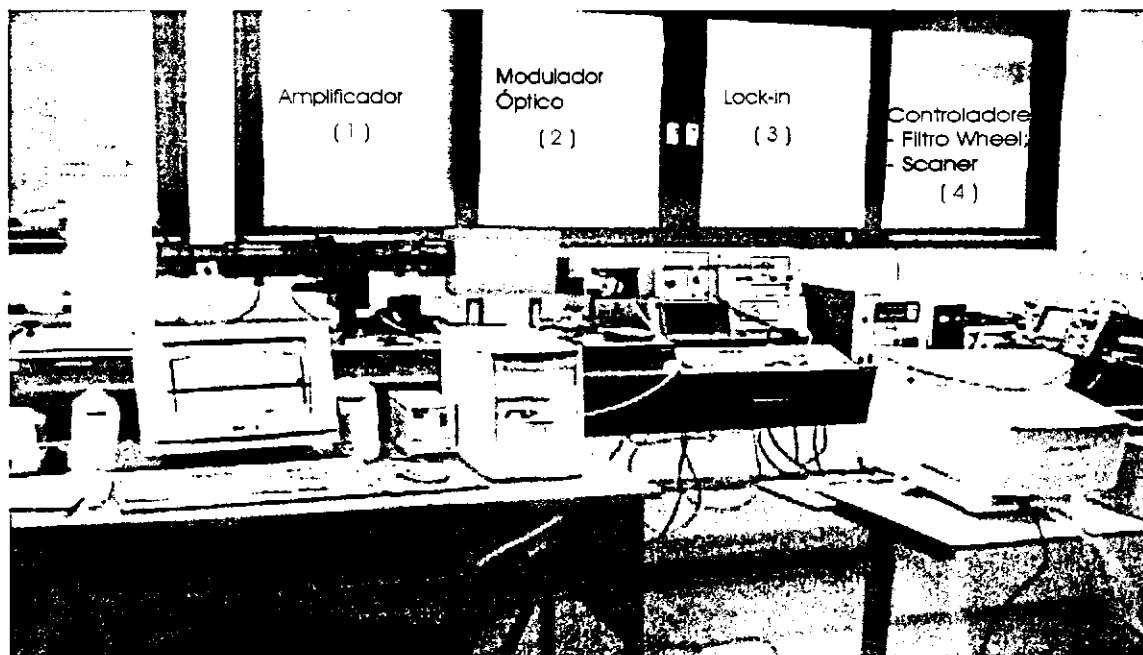


Figura 3.2 – O Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica do DF/CCT/UFCG

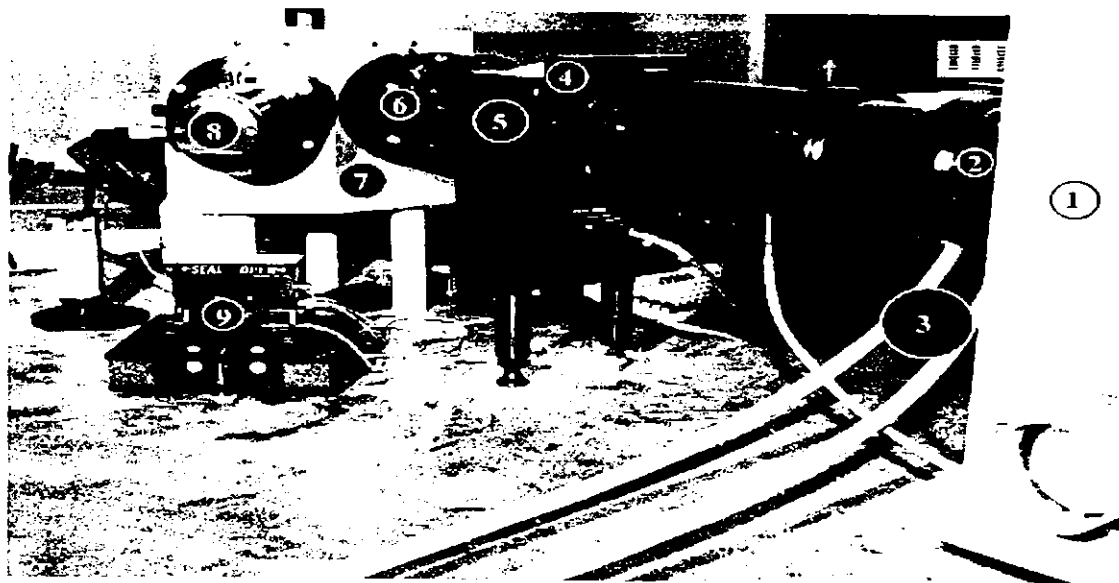


Figura 3.3 – Espectrômetro fotoacústico

- (1) Lâmpada de 1000 watts de arco-xenônio, com uma fonte de potência ligada em seus terminais;
- (2) Conjunto de lentes colimadoras;
- (3) Filtro líquido de remoção de raios infravermelho;
- (4) Disco com seis filtros óticos;
- (5) Modulador ótico;
- (6) Conjunto de lentes focalizadoras do feixe de luz na entrada do monocromador;
- (7) Monocromador ótico de varredura modelo 272,0.2, $f/2$ e
- (8) Sistema condensador ótico com lentes colimadoras na saída
- (9) Detector ótico – célula fotoacústica

A fonte de luz é uma lâmpada de arco de alta pressão de xenônio modelo 6269 da Oriel Corp. de 1000W de potência que emite radiação no espectro eletromagnético do ultravioleta ao infravermelho (10nm-1mm). Esta radiação é modulada por um disco ótico controlado por um modulador ótico modelo OC-4000 PTI. Este, por sua vez, gera um sinal de referência na frequência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador lock-in modelo SR-850 da Stanford Research. A luz modulada é focalizada na entrada de um monocromador

ótico de varredura modelo 272, 0.2, f/2 com grade de difração holográfica modelo 1710 da Mcpherson de alta eficiência, operando nas regiões infravermelho próximo (NIR), visível e parte do ultravioleta do espectro eletromagnético. Uma vez selecionado o comprimento de onda, $\lambda = 650\text{nm}$, pelo monocromador, fez-se incidir a luz modulada na amostra colocada na célula fotoacústica modelo 200 da Mtec Photoacoustic. O amplificador lock-in fez o registro do aquecimento periódico da amostra detectado por um microfone de alta sensibilidade (50mV/Pa) acoplado à célula. Os dados fornecidos pelo lock-in são processados por um software. GRAMS386, e ajustados através do software ORIGIN 6.0.

3.3. Técnica da razão dos sinais

A técnica da razão das amplitudes do sinal fotoacústico empregada neste trabalho, baseia-se no método de BALDERAS-LOPEZ et al. (1995), em que a difusão térmica é o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico. Para o caso de amostra transparente, não absorver a luz modulada incidente, o calor periódico é depositado à superfície de uma fina lâmina de alumínio em contato com as amostras de polpas de frutas. Nesse método, a efusividade térmica é obtida da razão entre as efusividades térmicas, da amostra de referência (A1) em função da frequência de modulação e da amostra de polpa de frutas.

Procedeu-se antes de iniciar o processo de obtenção do sinal fotoacústico, a uma calibração do feixe de luz, por meio de dispositivos de ajuste, para que tal feixe esteja concentrado na saída do monocromador e atinja a célula fotoacústica através de uma janela ótica. Em seguida, ajustou-se a célula com o feixe de luz, mantendo o mínimo de luz ambiente.

3.4. Dependência da amplitude do sinal com a frequência de modulação

Na série de medidas deste trabalho, a amplitude do sinal em função da frequência de modulação, foi utilizada para a obtenção da efusividade térmica com comprimento de onda,

$\lambda = 650\text{nm}$ fixo. Utilizou-se o modelo de ROSENCWAIG & GERSHO (1976) na explicação da origem do sinal fotoacústico. Portanto, a flutuação de pressão no efeito fotoacústico é devido ao fluxo de calor na célula fotoacústica pelo processo de desexcitação não radioativa, assumindo que o ar na célula fotoacústica responde adiabaticamente. A pressão acústica na célula foi determinada pela seguinte equação.

$$\delta_p = (\gamma P_0 / T_0) \langle T_g \rangle \quad (3.1)$$

onde T_0 é a temperatura ambiente, e $\langle T_g \rangle$ é a temperatura de flutuação média espacial do ar na célula fotoacústica. Esta flutuação de temperatura é obtida resolvendo a equação de difusão térmica para o sistema amostra-ar da célula.

As amostras de polpas de frutas foram colocadas sobre um disco de alumínio de 6mm de diâmetro e 4,5 μm de espessura. Para o caso das amostras transparentes, iluminadas por uma luz modulada que não é absorvida, o calor periódico é depositado à superfície do disco de alumínio, em contato com as polpas de frutas como indicado na Figura 3.4 em $x = \ell_0$. De acordo com BALDERAS-LÓPEZ et al. (1995), as equações de difusão térmica são:

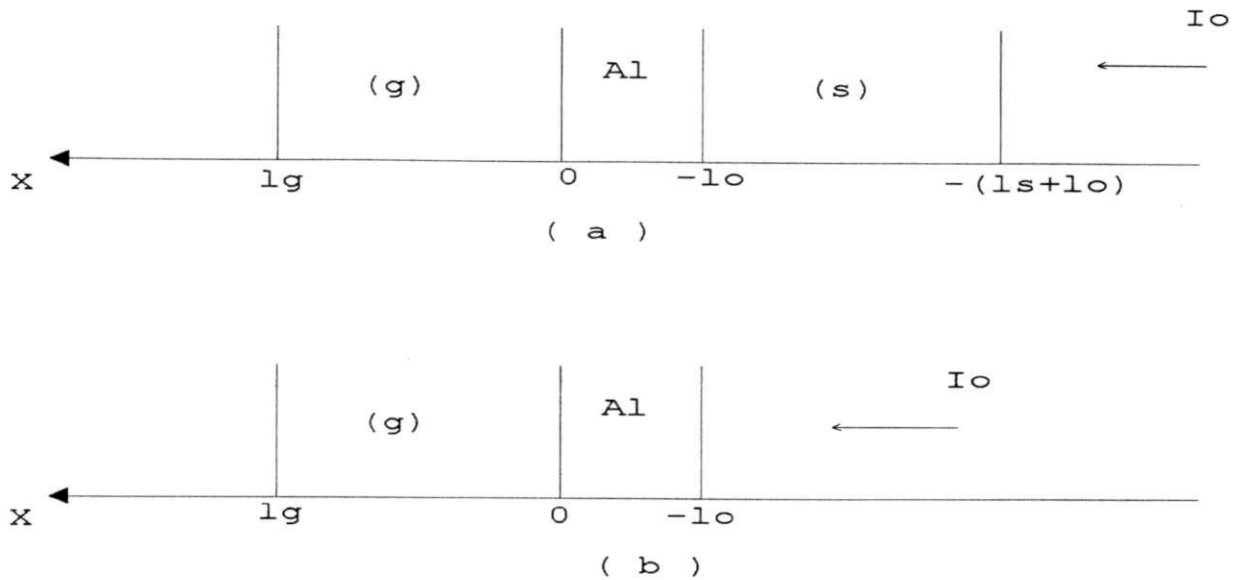


Figura 3.4 - O diagrama (a) representa geometricamente a célula fotoacústica, onde o calor periódico é depositado na superfície do disco de alumínio(amostra de referência) em contato com a amostra de polpa de fruta, em (b) quando a célula está vazia, isto é, sem a amostra de polpa de fruta.

$$\partial^2 T_s / \partial x^2 = \sigma_s^2 T_s$$

$$\partial^2 T_0 / \partial x^2 = \sigma_0^2 T_0 - (\beta' I_0 / K_0) \delta(x + \ell_0) \tag{3.2}$$

$$\partial^2 T_g / \partial x^2 = \sigma_g^2 T_g$$

onde $\sigma_i = (1 + j) a_i$, como $a_i = [\omega / 2\alpha_i]^{1/2}$, o índice i é denotado como $i = s$ da amostra, o disco de alumínio ($i = 0$) e o ar na célula fotoacústica ($i = g$). Na Equação 3.2, assumimos que a intensidade I_0 é absorvida em $x = \ell_0$ e β' é o coeficiente de absorção superficial. Resolvendo a Equação 3.2, com as condições de contorno para a temperatura e continuidade do fluxo, e calculando a temperatura média $\langle T_g \rangle$, na célula fotoacústica entre $x = 0$ e $x = \ell_g$, obtém-se,

$$\delta_p = \gamma P_0 \beta' I_0 / T_0 \ell_g \sigma_g K_0 \sigma_0 (e^{j\omega t} / b \cosh(\ell_0 \sigma_0) + \sinh(\ell_0 \sigma_0)) \tag{3.3}$$

onde $b = (K_s \sigma_s) / (K_0 \sigma_0)$. O disco de alumínio com espessura de aproximadamente $4,5 \mu\text{m}$ é termicamente fino, isto é, $\ell_0 \sigma_0 \ll 1$ para frequências de modulação na ordem de megahertz, pode-se reescrever a equação 3.3 como,

$$\delta_p = \gamma P_0 \beta'_{0l_0} \alpha_g^{1/2} \alpha_s^{1/2} / 2\pi T_0 \ell_g K_s f (e^{j(\omega t - \pi/2)}) \quad (3.4)$$

A equação 3.4 nos mostra, que o sinal fotoacústico das amostras líquidas e transparentes, polpas de frutas, varia com o inverso da frequência de modulação, f^{-1} e, é proporcional à taxa $(\alpha_s^{1/2} / K_s) = e_s^{-1}$, onde e_s é definido como um parâmetro termofísico que mede essencialmente a resistência para trocar calor com o meio, denominado de efusividade térmica.

A flutuação da pressão, δ_{p0} , quando a célula estiver vazia, é determinada por,

$$\delta_p \cong \gamma P_0 \beta'_{0l_0} \alpha_g^{1/2} \alpha_0 / (2\pi)^{3/2} T_0 \ell_g \ell_0 K_0 f^{3/2} (e^{j(\omega t - 3\pi/4)}) \quad (3.5)$$

A equação 3.5 representa o sinal de referência que varia com $f^{-3/2}$ sendo proporcional à taxa α_0 / K_0 .

Aplicando-se o método de BALDERAS-LOPEZ et al. (1995), nas equações 3.4 e 3.5 pode-se determinar a efusividade térmica da amostra, medindo-se o sinal fotoacústico, dado pela equação 3.4, como também o sinal da célula vazia, dado pela equação 3.5, e calcular a relação das duas amplitudes dos sinais, isto é,

$$I_r = (\rho_0 c_0 \ell_0 / e_s) \omega^{1/2} \quad (3.6)$$

como, $\rho_0 c_0 \ell_0$ é conhecido para o disco de alumínio (densidade, calor específico e espessura), então, sabendo o valor do coeficiente angular da reta, para I_r em função da raiz quadrada da frequência de modulação, determina-se a efusividade térmica das amostras de polpas de frutas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 4.1- 4.6, são mostradas os espectros em amplitudes dos sinais fotoacústicos das amostras de polpas de banana, goiaba, maçã, mamão, manga e abacaxi e na Figura 4.7 encontra-se a amostra de referência em função da frequência de modulação. Estes espectros foram obtidos da média de uma série de oito medidas para cada amostra, objetivando maximizar a relação sinal-ruído.

As condições $\ell_\beta < \mu_s < \ell$ foram garantidas para os experimentos fotoacústicos realizados na seqüência mostrados nas Figuras 4.1- 4.7 no domínio de frequência.

Pode-se observar que o sinal fotoacústico das amostras de polpas de frutas varia com a frequência de modulação de f^{-1} e é proporcional a relação $(\alpha_s^{1/2} / K_s)$, conforme a Equação 3.4. Para a amostra de referência termicamente fina, $\ell_0 \sigma_0 \ll 1$, observou-se a dependência do sinal fotoacústico com frequência de modulação de $f^{-3/2}$ e proporcional a relação (α_0 / K_0) , de acordo com a Equação 3.5.

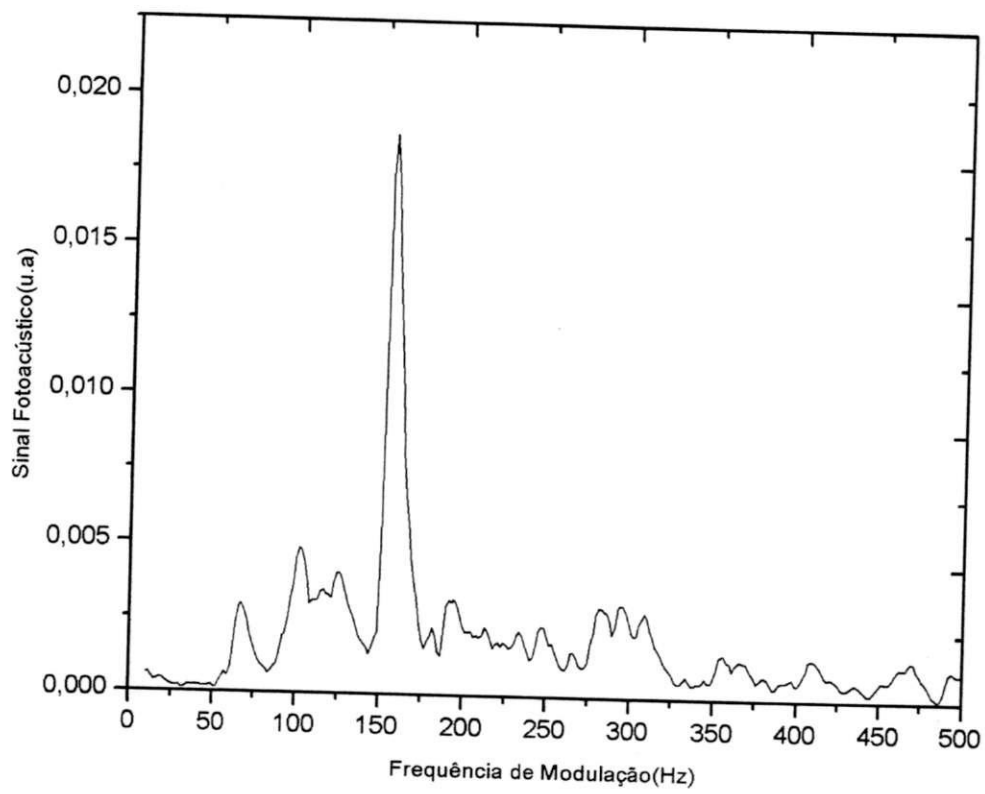


Figura 4.1 – Espectro fotoacústico da polpa de banana no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

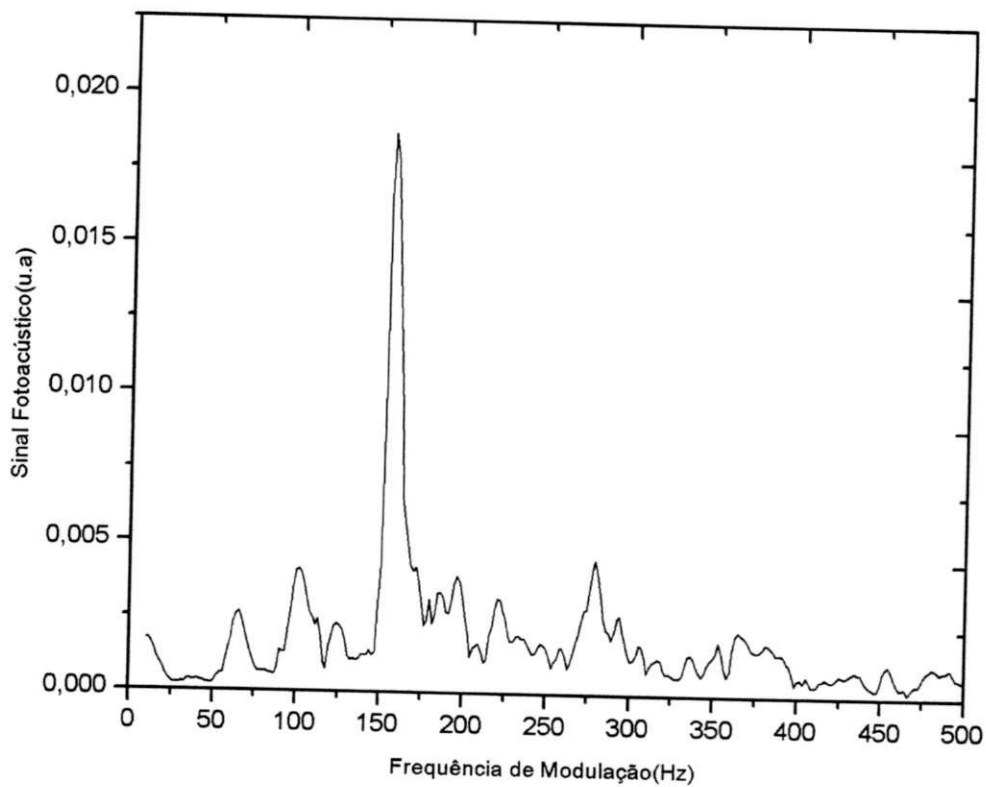


Figura 4.2 – Espectro fotoacústico da polpa de goiaba no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

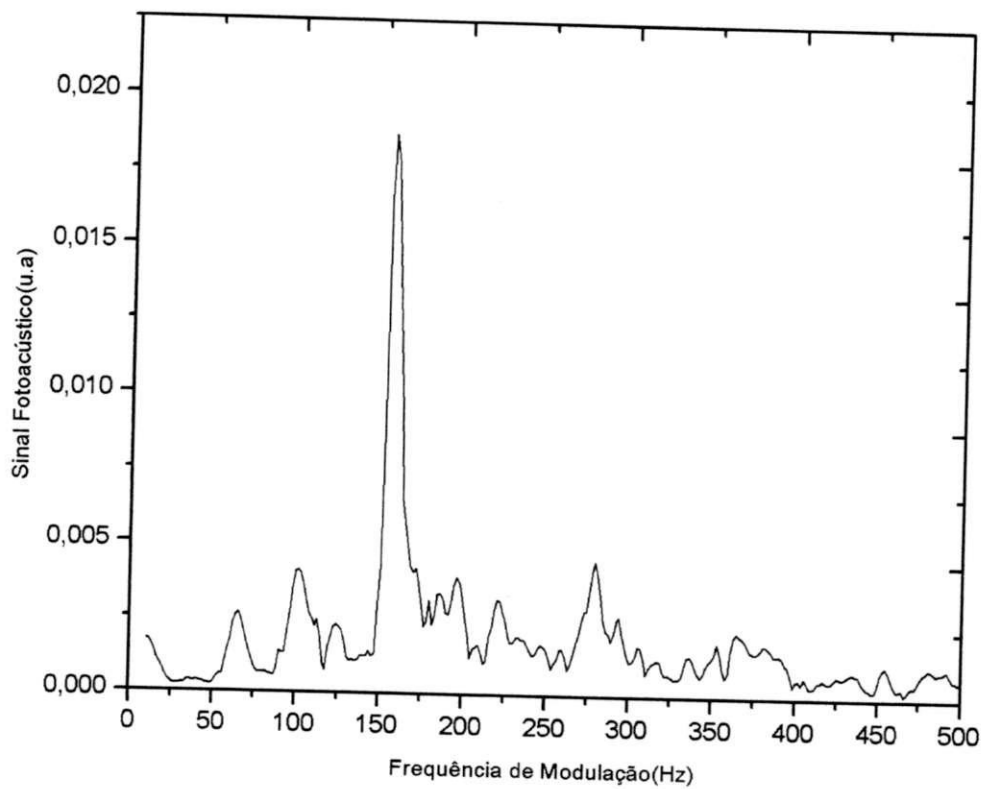


Figura 4.3 – Espectro fotoacústico da polpa de maçã no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

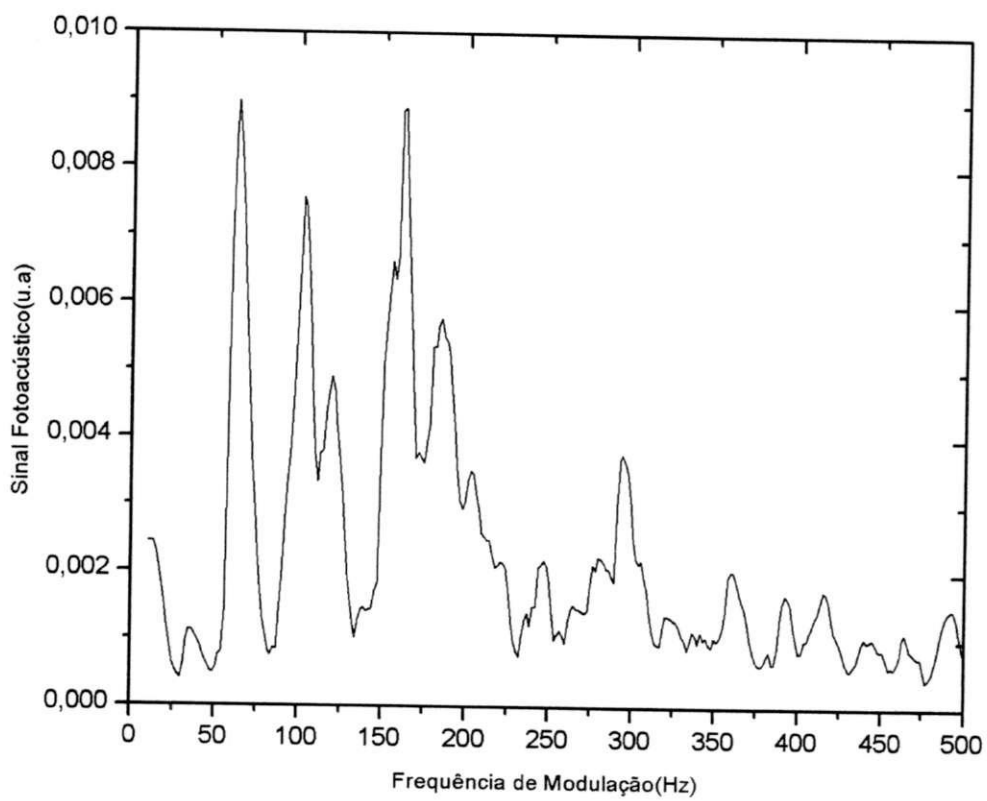


Figura 4.4 – Espectro fotoacústico da polpa de mamão no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

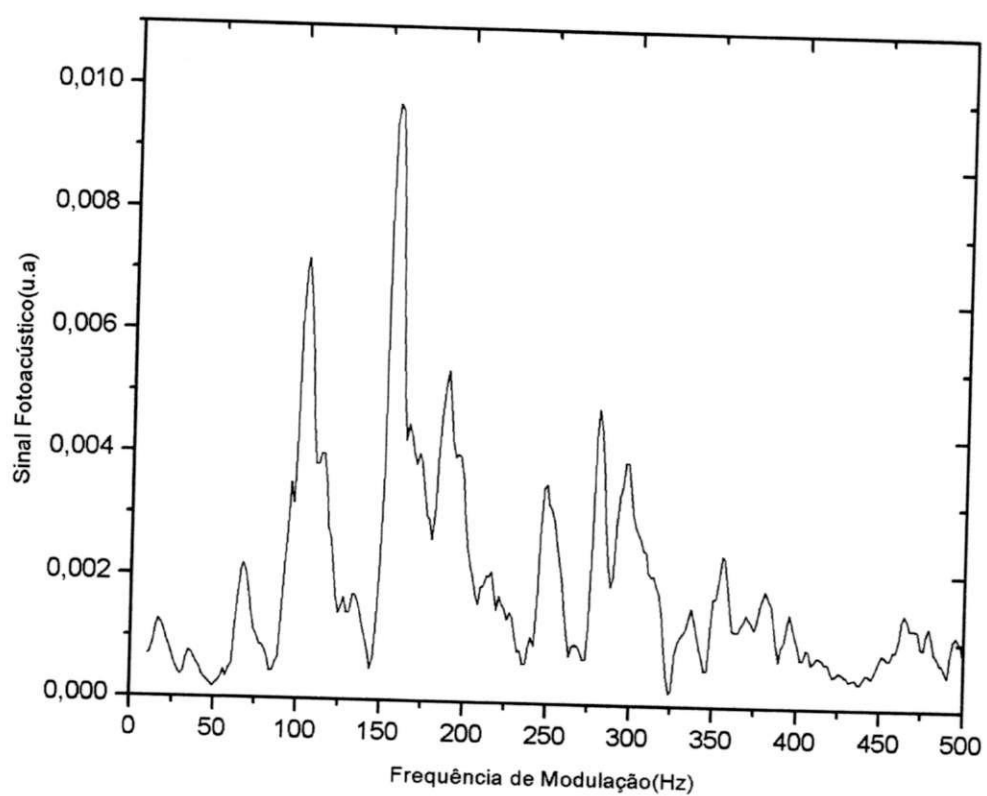


Figura 4.5 – Espectro fotoacústico da polpa de manga no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

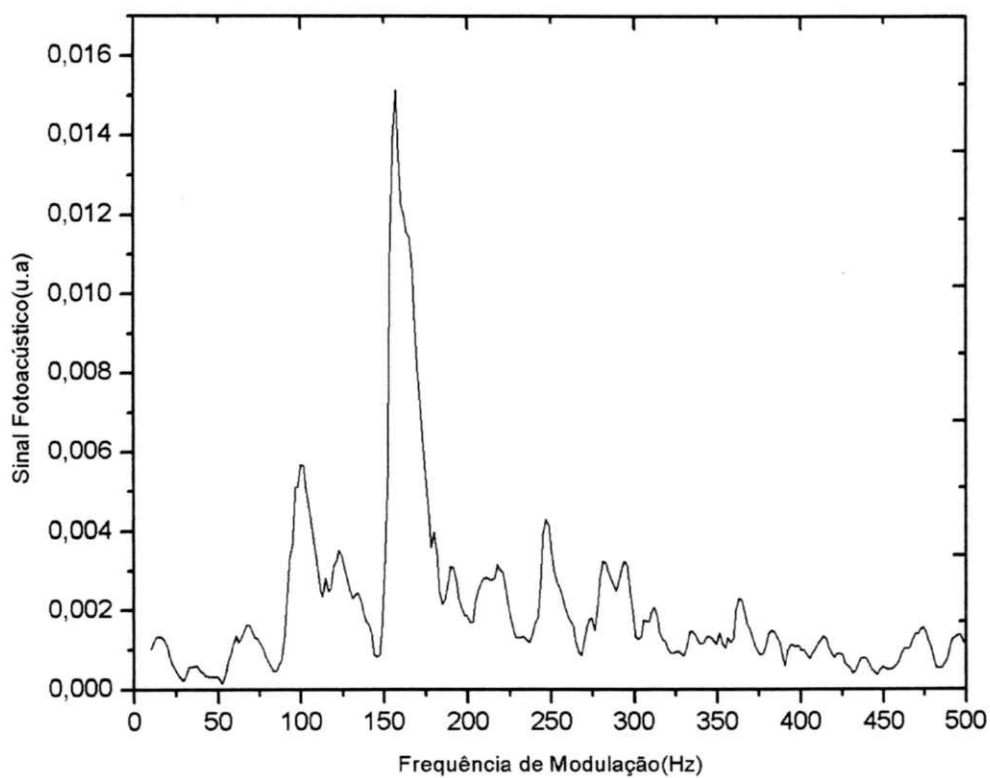


Figura 4.6 – Espectro fotoacústico da polpa de abacaxi no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

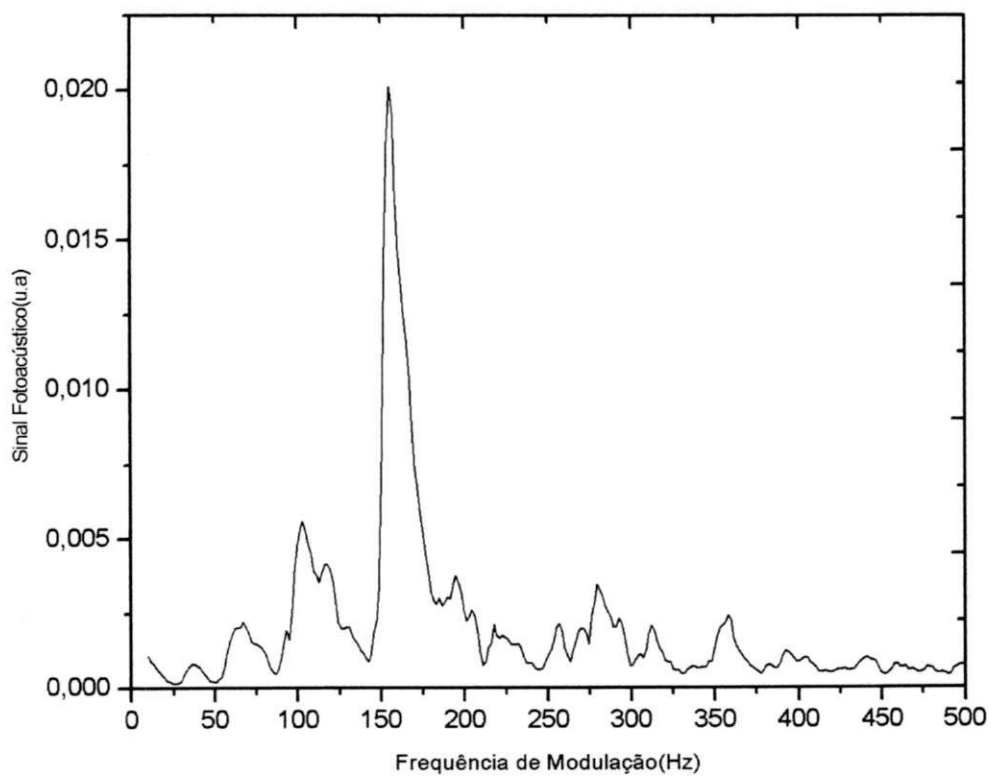


Figura 4.7 – Espectro fotoacústico da película de alumínio, usada como amostra de referência no domínio de frequência com $\lambda = 625\text{nm}$.

Nas Figuras 4.8 - 4.13, encontram-se os espectros da razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos das amostras de polpas de frutas e a amostra de referência em função da frequência de modulação para um comprimento de onda fixo, $\lambda = 625\text{nm}$.

Os coeficientes de regressão linear foram obtidos a partir do ajuste destes espectros e utilizados na determinação da efusividade térmica das amostras de polpas de frutas através da Equação 3.6.

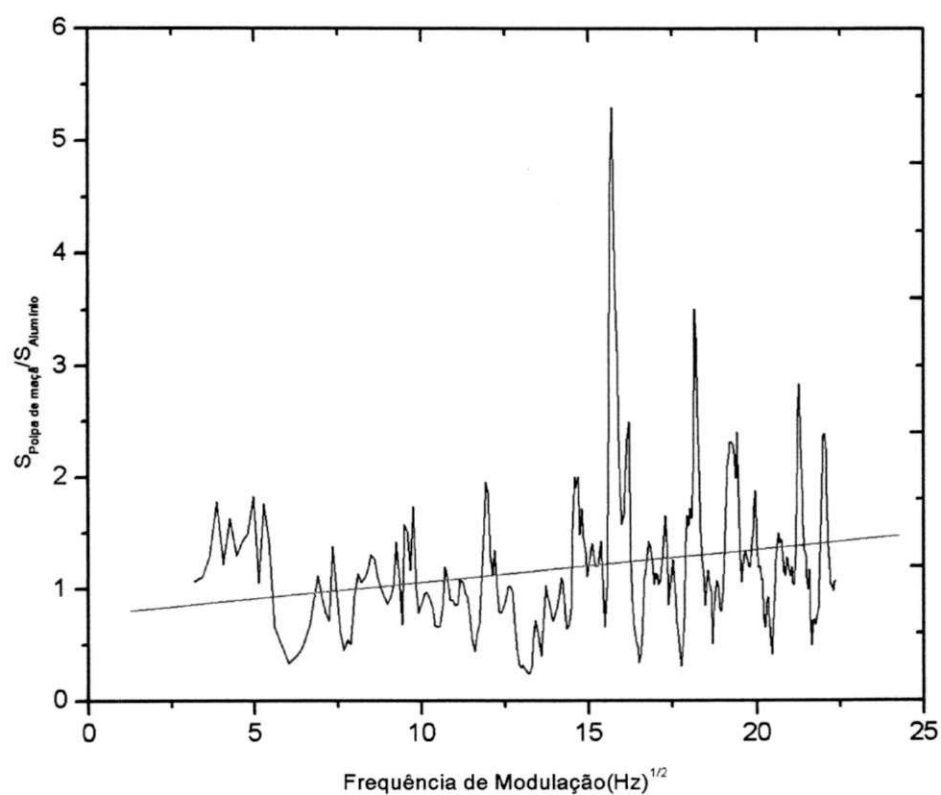


Figura 4.8 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de maçã e a amostra de referência (disco de Alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625$ nm.

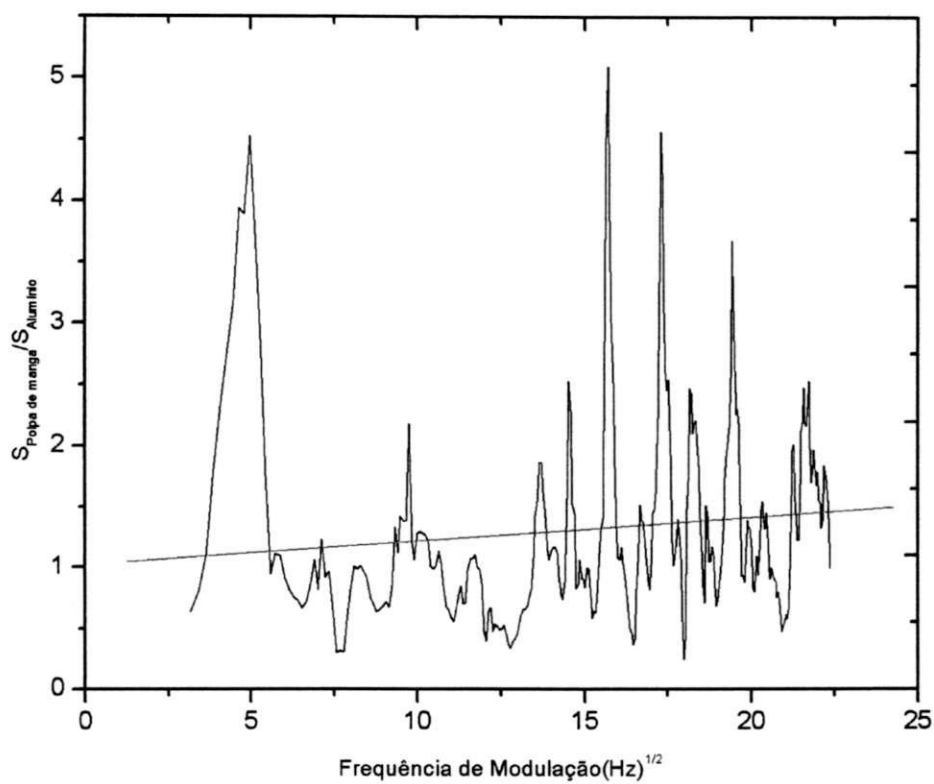


Figura 4.9 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de manga e a amostra de referência (disco de Alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625$ nm.

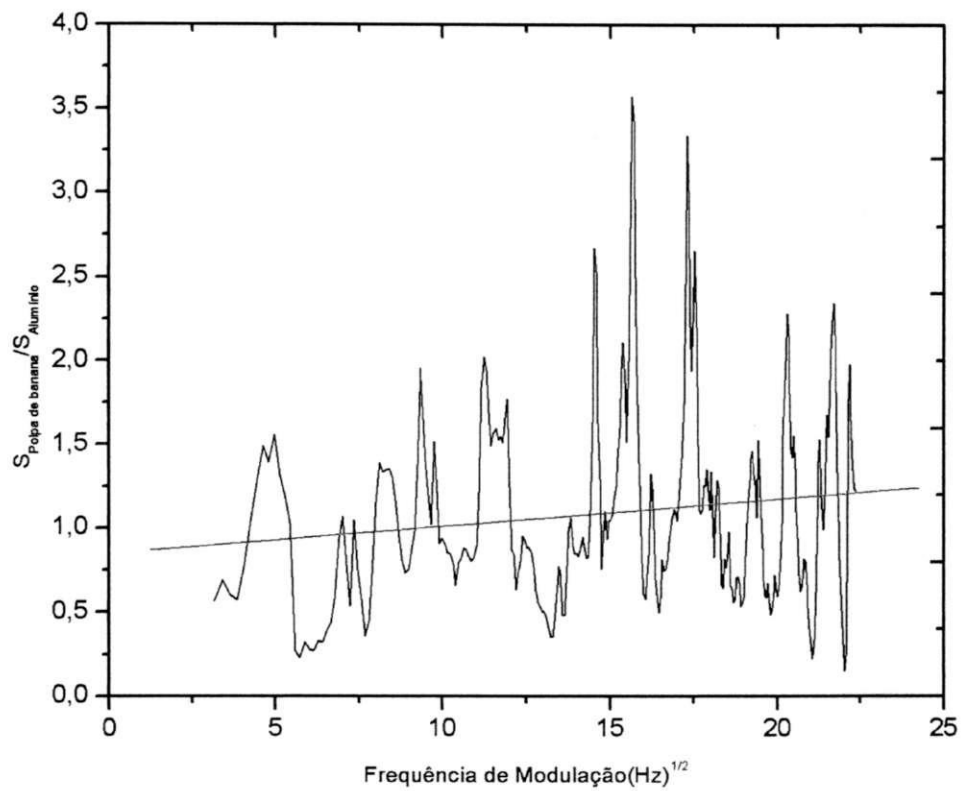


Figura 4.10 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de banana e a mostra de referência (disco de Alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625 \text{ nm}$.

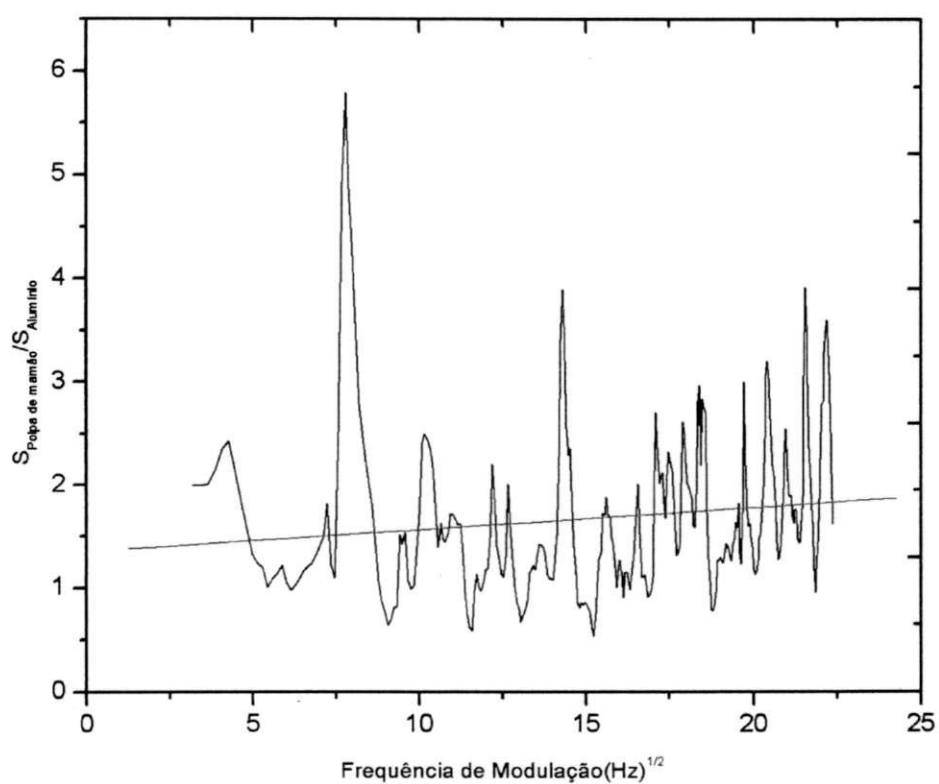


Figura 4.11 –Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de mamão e a amostra de referência (disco de alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625 \text{ nm}$.

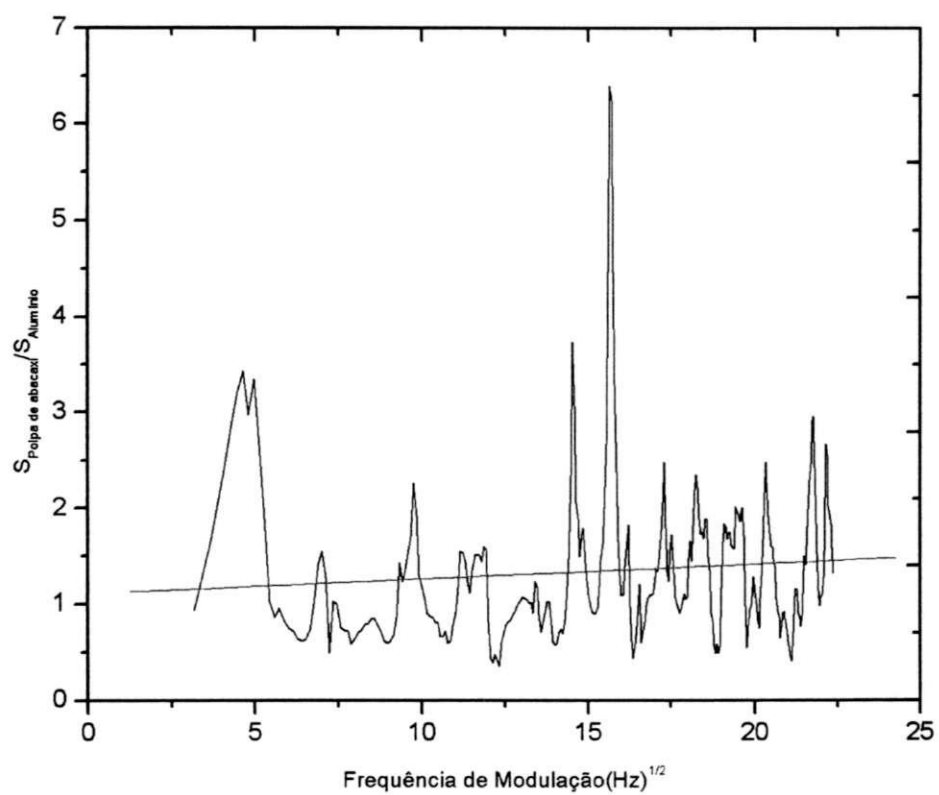


Figura 4.12 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de abacaxi e a amostra de referência (disco de Alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625 \text{ nm}$.

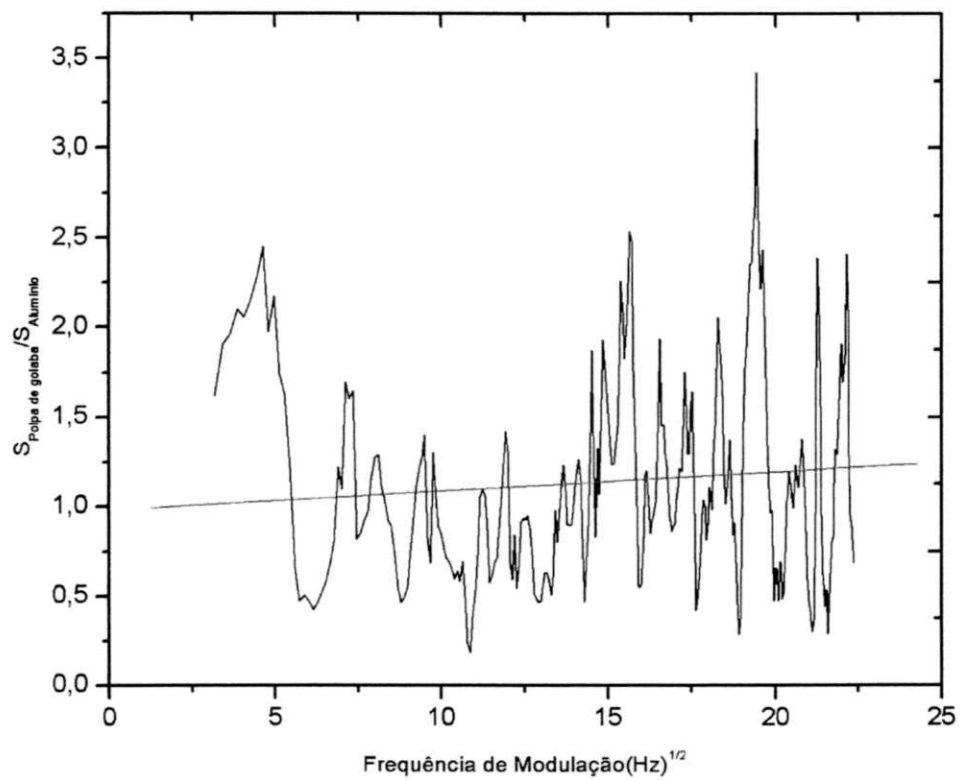


Figura 4.13 – Razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos da polpa de goiaba e a amostra de referência (disco de Alumínio) em função da frequência de modulação com comprimento de onda $\lambda = 625$ nm.

Na Tabela 1 encontram-se os valores de difusividade térmica, condutividade térmica, calor específico, densidade e efusividade térmica, determinados para as frutas como a manga, a banana, a goiaba, o abacaxi, o mamão e a maçã. Para a determinação da efusividade térmica destas polpas de frutas, utilizou-se a equação $(\alpha_s^{1/2} / K_s) = e_s^{-1}$.

Tabela 1 – Valores de difusividade térmica, condutividade térmica e efusividade térmica, calor específico e densidade efetiva, determinados em polpas de manga, banana, goiaba, maçã, mamão e abacaxi.

Produto	Umidade (Kg/100Kg)	Densidade a 40°C (Kg/m ³)	C _p (J/Kg.K)	α (m ² /s).10 ⁷	K (W/m.K)	e _s (W.s ^{1/2} .m ⁻² .°C ⁻¹)
Manga*	87	1051	3950	1,41	0,55	1465
Banana	75,5	968	3308	1,38	0,44	1184
Goiaba	86,4	1006	3512	1,40	0,49	1309
Maçã	86,8	870	3523	1,30	0,40	1109
Mamão	89,5	965	3444	1,33	0,44	1206
Abacaxi	85,3	810	3410	1,81	0,50	1175

Fontes: ARAÚJO (2001) e * SIMÕES (1997)

Na Tabela 2 estão os valores da efusividade térmica, e_s, usando-se os valores conhecidos para o disco de alumínio, densidade, calor específico e espessura, respectivamente, isto é, $\rho_0.c_0.l_0(2\pi)^{1/2} = 0,00273 \text{ J.cm}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ (onde $\rho_0 = 2,70\text{g.cm}^{-3}$, $c_0 = 0,90 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ e $l_0 = 0,00045\text{cm}$), junto com os valores determinados pela regressão linear de cada amostra calculadas utilizando-se a Equação 3.6.

Tabela 2 - Valores de efusividade térmica, determinados em polpas de manga, abacaxi, goiaba, mamão, banana e maçã pela técnica PAS.

Produto	$\lambda(\text{nm})$	$e_s (\text{W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1})$
Manga	625	1370
Abacaxi	625	1765
Goiaba	625	2535
Mamão	625	1267
Banana	625	1667
Maçã	625	1666

Comparando-se os resultados experimentais de efusividade (e_s) com os obtidos da literatura, conforme Tabela 1, se observa que os resultados estão bem próximos para as polpas de manga e mamão, com diferenças percentuais de 6,55% e 5,05%, respectivamente, enquanto verificam-se certas discrepâncias para as polpas de banana, de maçã e de abacaxi onde as diferenças percentuais são 40,79%, 50,23% e 50,21%, respectivamente. Estas discrepâncias podem ser atribuídas às diferentes variedades dos produtos, pois sabe-se que as frutas em geral têm consistências diferentes em função das variedades. Um exemplo bastante evidente é entre as diferentes variedades de banana como a banana prata e a banana maçã ou entre a banana prata e a banana pacovan onde é possível perceber que suas texturas e estruturas são diferentes. Um outro exemplo é a maçã “Argentina” que é mais “macenta” e de estrutura celular mais porosa quando comparada à maçã nacional vermelha que é mais succulenta e de estrutura celular mais fechada.

A efusividade térmica para a polpa de maçã determinado experimentalmente, está próximo ao apresentado por D.DADARLAT et al.(1996) para o suco de maçã, $1564 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$, através da técnica PPE.

O valor encontrado de efusividade térmica, $2535 \text{ W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{C}^{-1}$ para a polpa de goiaba, está acima do valor da literatura apresentando uma diferença percentual de 93,66%. Esta diferença pode ser atribuída ao comprimento de onda correspondente à cor vermelha, que

ocasionou uma perturbação no sistema.

Torna-se evidente a aplicação da técnica fotoacústica em materiais biológicos, especificamente polpas de frutas.

O método utilizado neste trabalho de BALDERAS-LÓPEZ et al. (1995) para determinação da efusividade térmica das polpas de frutas, apresentou-se com respostas satisfatórias para as polpas de manga e mamão, proporcionando a necessidade de uma análise espectral fotoacústico devido à coloração para a polpa de goiaba e de maiores investigações quanto às diferentes variedades de polpas de maçã, de banana e de abacaxi para garantir a aplicabilidade do método e conseqüentemente tornar viável o uso da técnica fotoacústica.

Para o método de ROSENCWAIG & GERSHO (1976) a ocorrência de geração de sinal fotoacústico pelo mecanismo de expansão termoelástica apresenta-se como um fator de discrepância para o resultado obtido experimentalmente para a efusividade térmica da polpa de goiaba.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- Os valores de efusividade térmica determinados pela técnica fotoacústica das polpas de manga e mamão são de 1370 e 1267 $\text{W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ e diferem dos encontrados na literatura em 6,55% e 5,05%, respectivamente.
- A efusividade térmica determinada por fotoacústica para as polpas de banana, de maçã e de abacaxi, foram de 1667, 1666 e 1765 $\text{W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$, respectivamente, sendo estes valores superiores aos da literatura em 40,79%, 50,23% e 50,21%, respectivamente.
- Devido aos valores obtidos por espectroscopia fotoacústica, utilizados para determinar a efusividade térmica de polpas de frutas, manga, mamão, goiaba, abacaxi, banana e maçã, pode-se afirmar que foi demonstrada a aplicabilidade desta técnica, necessitando-se, no entanto, de um aprofundamento nas investigações para determinados tipos de polpas como a goiaba.
- Para a polpa de maçã o valor encontrado para a efusividade térmica está próximo ao apresentado por DADARLAT et al.(1996) para o suco de maçã, 1564 $\text{W.s}^{1/2}.\text{m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ através da técnica PPE, apresentando um erro percentual de 6,2%.

- **SUGESTÕES**

- Utilizar técnicas complementares de espectroscopia fotoacústica, como por exemplo, análise da fase e amplitude do PAS através do método Step – Scan.
- Aplicar o método de BALDERAS-LÓPEZ (1995) variando os seguintes parâmetros por etapas: espessura da amostra de referência, comprimento de onda e espectro de frequência.
- Aplicar o método de BALDERAS-LÓPEZ (1995) para a determinação da efusividade térmica de outros tipos de polpas de frutas.
- Como sugestão para trabalhos futuros com essas polpas de frutas, seria interessante que se fizessem a caracterização química e físico-química antes da obtenção do espectro fotoacústico.
- Determinar a efusividade térmica dessas polpas com várias concentrações de sólidos solúveis (°Brix) e também com polpas despectinizada.
- Aplicar vários métodos de análise espectral de espectroscopia fotoacústica para a caracterização dessas polpas de frutas e aplicar métodos para determinar a difusividade térmica e a efusividade térmica.

- Estudar o espectro fotoacústico de polpas sintéticas, ou seja, com os mesmos componentes (feitos em laboratórios: x% de pectina + y% de açúcar, etc...) e cor verde (clorofila), a mesma polpa sintética + (xantofila), + (antocianina), + (bixina).
- Aplicar a técnica de espectroscopia fotoacústica para a definição do quantitativo dos sólidos solúveis para polpas de frutas.
- Verificar os componentes físico-químicos de cada polpa, fazer o espectro fotoacústico de cada componente isoladamente, verificar qual a contribuição de cada componente químico na efusividade térmica da polpa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AADMOT, L.C.; MURPHY, J.C.; PARKER, J.G. Size Considerations in the desing of Cells for Photoacoustic Spectroscopy, **J. Appl. Phys.**, v. 48, p. 927, 1977.

ACOSTA-AVALOS, D.; BARJA, P. R.; SILVA, E. C.; MANSANARES, A. M. **Espectroscopia fotoacústica de amendoim infectado com fungo:resultados preliminares.** ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 29.

ABELES, B.; CODY, G.D.; BEERS, D.S. Apparatus for the Measurement of the Thermal Diffusivity of Solids at High Temperatures, **J. Appl. Phys.**, v. 31, p. 1585, 1960.

ADAMS, M.J; KIRKBRIGHT, G.F. Analitical Optoacoustic Spectometry, **Analyst**, v. 102, p. 281-292, 1977.

ALBUQUERQUE, J. E. **Estudo por espectroscopia fotoacústica de processos fotoquímicos em sua matriz polimerica.** 1992. 83f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 1992.

ARAÚJO, J. L. **Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu.** 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2001.

BAESSO, M. L. **Aplicação da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica no estudo de vidros especiais e metafosfato de ferro.** 1990. 128f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1990.

BALDERAS-LÓPEZ, J.A.; ACOSTA-AVALOS, D. A.; ALVARADO, J. J.; ZELAYA-ANGEL, O.; SÁNCHEZ-SINENCIO, F.; FALCONY, C.; CRUZ-OREA, A.; VARGAS, H. Photoacoustic measurements of transparent liquid samples: thermal effusivity. **Meas. Sci. Technol.** v. 6, p. 1-6, 1995.

BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; GUITIÉRRE-JUÁREZ, G.; JAIME-FONSECA, M. R.; SÁNCHEZ-SINENCIO, F. Measurements of thermal effusivity of liquids using a conventional photoacoustic cell. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 70, n. 4, p. 2069-2071, 1999.

BENTO, A. C. **Caracterização de propriedades ópticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica**. 1990. 114f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1990.

BARJA, P. R.; ACOSTA-AVALOS, D.; ANJOS, F. H.; ROMPE, P. C.B.; MANSANARES, A. M. Photoacoustic spectroscopy of human skin: effects of sunscreen application. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 47.

BARJA, P. R.; ACOSTA-AVALOS, R. R.; MARTIN, A.; SILVA, M. D. Study of the Z250 resin by photoacoustics. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 266.

BENTO, A. C.; VARGAS, H.; AGUIAR, M. M. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic characterization of quartz: thermal diffusivity. **Phys. and Chem. of Glasses**, v. 28, p. 127-129, 1987.

BERNAL, R.; ESPINOZA-BELTRAN, F. J.; RAMIREZ-BON, R.; SEKERJ-ZENKOVITH, S. Studio fotoacustico de los procesos de mojado y de evaporación de un liquido en un medio poroso. **Superficies y vacio**, v. 7, p. 59-64, 1997.

BERTRAND, L. Advantages of phase analysis in fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 42, n. 1, 1988, p. 134-138.

BHOWMIK, S. R.; HAYAKAMA, K. I. A new method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 2, 1979.

CABRAL, L. M. C.; FURTADO, A. A. L. Polpas e suco de frutas. Brasília: In: **Curso de processamento de frutas**, EMBRAPA, 1997. p. 74-83.

CARDOSO, S. L.; VARGAS, H.; MARÍN, E.; LIMA, J. A. P.; SILVA, M. G.; SHEL, M. S. Application of the thermal wave resonator cavity sensor to the characterization of automotive fuels: Motor octane number(mon) determinations. **Analytical Sciences**, v. 17, n. S4, p. S479-S482, 2001.

CARNEIRO, L. O.; LIMA, J. A. P.; SILVA, M. G.; SHEL, M. S.; SCHRAMM, D. U.; GOMES, A. A. Study of acetylene reduction by nitrogenase activity using CO₂ laser photoacoustic spectroscopy. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu. **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 27.

CELLA, N. **Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos**. 1990. 153f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1990.

CÉSAR, C.L.; VARGAS, H.; MENDES FILHO, J.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: application to CdS. **Appl. Phys. Lett.**, v. 43, n. 6, p. 555-557, 1983.

CHARPENTIER, P.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the “drum effect”. **J. Appl. Phys.**, v. 53, n. 1, p. 608-614, 1982.

CHITARRA, A. B. **Armazenamento e processamento de produtos agrícolas**. Poços de Caldas: UFLA/SBEA, 1998. cap. 1, p. 1-58.

COLEMAN, P. B. Practical sampling techniques for Infrared analysis. **CRC Press**, cp. 5, p. 107-144, 1993.

CORNELIO, M. L. **Estudo por espectroscopia fotoacústica dos efeitos da hidratação em hemoproteínas**. 1989. 89f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

CORNELIO, M. L. **Investigação do processo de transferência de elétrons por espectroscopia fotoacústica e de fluorescência**. 1994. 74f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

CORRÊA, S. F.; SANTOS, E. O.; CAVALLI, A.; SILVA, M. G.; VARGAS, H.; OLIVEIRA, J. G.; MONTEIRO, A. R. Efeito do tratamento fito-sanitário sobre as taxas de emissão de etileno e de dióxido de carbono do fruto mamão papaya(*Carica papaya L.*). ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003. Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 28.

DADARLAT, D.; GIBKES, J.; BICANIC, D.; PASCA, A. Photopyroelectric (PPE) measurement of thermal parameters in food products. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 155-162, 1996.

D'ALMEIDA, J. R. M.; CELLA, N.; MONTEIRO, S. N.; MIRANDA, L. C. M. Thermal diffusivity of na epoxy system as a function of the hardener content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1335-1341, 1998.

D'ALMEIDA, J. R. M.; CELLA, N. Analysis of the fracture behavior of epoxy resins under impact conditions. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 77, p. 2486-2492, 2000.

DICKERSON, R. W. An apparatus for the measurement of thermal diffusivity of foods. **Food Technology**, v. 19, n. 5, p. 198-204, 1965.

DITTMAR, R. M.; CHAO, J. L.; PALMER, R. A. Photoacoustic depth profiling of polymer laminates by step-scan fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 45, n. 7, p. 1104-1110, 1991.

EICHHORN, K. J.; HOPFE, I.; POTSCHEKE, P.; SCHMIDT, P. Polarized FTIR photoacoustic spectroscopy on blends of thermoplastic poly(ether-methanes) with modified polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 1194-1204, 2002.

FERNELIUS, N. C. Extension of the Rosenzweig-Gersho photoacoustic theory to include effects of a sample coating. **J. Appl. Phys.**, v. 51, n. 1, p. 650-654, 1980.

FERRARO, J. R.; BASILE, L. J. Fourier transform infrared spectroscopy. **Academic Press**, cp. 4, p. 125-148, 1982.

FORK, D. C.; HERBERT, S. K. The application of photoacoustic techniques to studies of photosynthesis. **Photochem. Photobiol**, v. 57, p. 207-220, 1993.

GARBASSI, F.; OCCHIELLO, E. Spectroscopy techniques for the analysis of polymer surfaces and interfaces. **Analytica Chimica Acta**, v. 197, p. 1-42, 1987.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimento**. 7 ed. São Paulo: Nobel, 1984. 284p.

HASHIMOTO, T.; MORIKAWA, J.; KURIBARA, T.; TSUJI, T. Frequency dependent thermal diffusivity of polymers by temperature wave analysis. **Thermochimica Acta**, v. 304, p. 151-156, 1997.

HATTA, I. Heat capacity measurements by means of thermal relation method in medium temperature range. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 50, p. 292-295, 1979.

HELANDER, P.; LUNDSTRÖM, I.; MCQUEEN, D. **J. Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1146-1151, 1981.

HERNANDEZ-GUEVARA, A.; CRUZ-OREA, A.; SÁNCHEZ-SINENCIO, F. Application of the photoacoustic technique in the optical and thermal characterization of a ternary compound embedded in a zeolite host. **Superfícies y Vacío**, v. 10, p. 51-55, 2000.

IACOVACCI, M. **Síntese de materiais magnéticos: estudo por ressonância magnética e fotoacústica**. 1989. 79f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1989.

JIANG, E. Y.; PALMER, R. A. Development and applications of a photoacoustic phase theory for multiplayer materials: the phase difference approach. **J. Appl. Phys.**, v. 78, n. 1, p. 460-469, 1995.

JIANG, E. Y.; PALMER, R. A.; BARR, N. E.; MOROSOFF, N. Phase-Resolved depth profiling of thin-layered plasma polymer transform infrared photoacoustic spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 8, p. 1238-1244, 1997.

LANCHAINE, A.; POULET, P. Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film. **Appl. Phys. Lett.**, v. 45, n. 9, p. 953-954, 1984.

LAHJOMRI, F.; PUCCT, G.; LEBIANC, R. M.; ALARD, V.; DENIS, A.; TRANCHAT, J. F. Pulsed photoacoustic study of the diffusion of chromophores in human skin. **Photochemistry and Photobiology**, v. 65, n. 2, p. 292-302, 1997.

LIMA, R. J. S.; SUASSUNA FILHO, J. Carotenoids and flavonoids identification in brazilian tropical fruits and vegetables using photoacoustic technique. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v.1, p. 77.

LIMA, R. J. S.; WAGNER, R. R.; SUASSUNA FILHO, J. Color centers and dichroism investigation in some brazilian species of tourmaline using photoacoustic technique. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 78.

MANDELIS, A.; TENG, Y. C.; ROYCE, B. S. H. Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 11, p. 7138-7146, 1979.

MANFREDOTTI, C.; FIZZOTTI, F.; BOERO, M.; BOSSI, Mc. Determination of the absolute optical absorption coefficient for thermally thick samples by photoacoustic spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 98, n. 7, p. 655-659, 1996.

MANSANARES, A. M. **Caracterização fotoacústica de materiais: difusividade térmica e perfil de profundidade**. 1991. 169f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1991.

MANSANARES, A. M.; BENTO, A. C.; VARGAS, H.; LEITE, N. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two layer systems. **Phys. Rev. B.**, v. 4, p. 4477-4486, 1990.

MARQUEZINI, M. V.; CELLA, N.; MANSANARES, A. M.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Meas. Sci. Technol.**, v. 2, p. 396-401, 1991.

MARQUEZINI, M. V. **Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo "in vivo" da toxicidade metálica em plantas**. 1990. 89f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1990.

McCLELLAND, J. F. Photoacoustic Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 89A-105A, 1983.

McCLELLAND, J. F.; JONES, R. W.; LUO, S.; SEAVERTON, L. M. A practical guide to FTIR photoacoustic spectroscopy. **CRC Press**, cp. 5, p. 104-144, 1993.

McCLELLAND, J. F.; BAJIC, S. J.; JONES, R. W.; SEAVERTON, L. M. Photoacoustic spectroscopy. **Ed. Wiley**, cp. 6, p. 221-265, 1998.

McDONALD, F.A. Photoacoustic effect and the physics of wave. **Am. J. Physics**, v. 48, n. 1, p. 41-46, 1980.

McDONALD, F. A. Three - dimensional heat flow in the photoacoustic effect. **Appl. Phys. Lett.**, v. 36, p. 123, 1980.

McDONALD, F. A.; WETSEL Jr., G. C. Generalized yheory of the photoacoustic effect. **J. Appl. Phys.**, v. 49, p. 2313, 1978.

MELO, S. M. N. **Medidas de efeciência de conversão fotovoltaica por meio de espectroscopia fotoacústica**. 1987. 65f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 1987.

MICHAELIAN, K. H. Photoacoustic infrared spectroscopy of industrial materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 1, p. 659-662, 2003.

MICHAELIAN, K. H. Depth profiling and signal saturation in photoacoustic FT-IR spectra measured with a step-scan interferometer. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 2, 1989, p. 185-190.

MIRABELLA, F. M. Modern techniques in applied molecular spectroscopy. Ed. Wiley, cp. 6, p. 221-265, 1998.

MONCHALIN, J. P.; BERTRAND, L.; ROUSSET, G. Photoacoustic spectroscopy of think powdered or porous samples at low frequency. **J. Appl. Phys.**, v. 56, p. 190-210, 1984.

MOHSENIN, N. N. **Thermal properties of food and agricultural materiais**. New York: Gordon and Breach Sci. Publishers, 1980. 407p.

NIKOLIC, P. M.; TODOROVIC, D. M.; VASILJEVIC, D. G.; MIHAJLOVIC, P.; RADULOVIC, K.; RISTOVSKI, Z. D.; ELAZER, J.; BLAGOJEVIC, V.; DRAMICANIN, M. D. A photoacoustic investigation of transport properties and thermal diffusivity of InSb single crystals. **Microelectronics Journal**, v. 27, n. 6, p. 459-469, 1996.

NAKAMURA, O. **Espectroscopia fotoacústica e ressonância magnética ao estudo de materiais catalíticos**. 1991. 120f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1991.

PAO, Yoh-Han. Solid State Photoacoustic Spectroscopy. In: ROSENCWAIG, A. (1^a ed.). **Photoacoustic Spectroscopy and Detection**. New York: ACADEMIC PRESS, INC., 1997. cap. 8, p. 193.

PAPA, J.; ALBANO, C.; BARÉ, W.; NAVARRO, O.; GALÁRRAGA, D.; ZANNIN, F. Na unsteady state method for the measurement of polymer thermal diffusivity “ I. Development of a cell”. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2109-2117, 2002.

PARMA, M. **Caracterização de sistemas fotoacústicos gasosos**. 1994. 89f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1994.

PELEG, M.; BAGLEY, E. B. **Physical properties of foods**. Westport: Avi Publishing Company, 1983. 532 p.

PEREIRA, A. C. **Contribuição por espectroscopia fototérmica ao estudo de sistemas biológicos**. 1993. 123f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1993.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal volume photoacoustic cell measurements of the thermal diffusivity: effect of thermoelastic sample bending. **J. Appl. Phys.**, v. 62, p. 2955-2959, 1987.

PESSOA Jr.O.; CESAR, C. L.; PATEL, N. A.; VARGAS, H. Two – beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of Solids. **J. Appl. Phys.**, v. 59, n. 4, p. 1316-1318, 1986.

PINTO NETO, A.; VARGAS, H.; LEITE, N. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic characterization of semiconductors: Transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si. **Phys. Rev. B.**, v. 41, p. 9971-9980, 1990.

POULET. P.; CHAMBRON. J. Quantitative photoacoustic spectroscopy applied to thermally thick samples. **J. Appl. Phys.**, v. 51, n. 3, p. 1738-1742, 1980.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. 2. ed. New York, 1994, 531 p.

RIEDEL, L. Measurements of thermal diffusivity of foodstuffs rich in water. **Kaltetechnik-Klimatisierung**. v. 21, n. 11, p. 315, 1969.

RODRIGUES, J. A. S.; PINHEIRO, R. V. R.; MANICA, I.; CASALI, V. W. D.; CONDÊS, A. R. Comportamento de dez variedades de manga (*Magifera indica*) em Viçosa e Visconde do Rio Branco. **Ceres**, v. 24, n. 136, p. 580-595, 1977.

ROSCA, I. D.; VERGNAUD, J. M.; ABDELOUAHAB, J. B. Determination of the diffusivity of a chemical through a polymer. **Polymer Testing**, v. 20, p.59-64, 2001.

ROSCA, D.; KOUALI, M. E.; VERGNAUD, J. M. Testing of a simple method for measuring the diffusivity of a chemical through polymers. **Polymer Testing**, v. 20, p. 563-568, 2001.

ROSENCWAIG, A; A. GERSHO. Theory of the photoacoustic effect with solids. **J. Applied Physics**, v. 47, p. 64-69, 1976.

ROSENCWAIG, A. Theoretical aspects of photoacoustic spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 49, n.5, p. 2905-2910, 1978.

ROUSSET, G.; LEPOUTRE. F. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. **J. Appl. Phys.**, v. 54, p. 2383-2391, 1983.

SANCHEZ, R. R.; RIEUMONT, J. B.; CARDOSO, S. L.; SILVA, M. G.; SHEL, M. S. MASSUNAGA, M. S. D.; GATTS, C. N.; VARGAS, H. Photoacoustic monitoring of internal plastification in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymers: Measurements of thermal parameters. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, n. 2, p. 97-103, 1999.

SILVA, D. J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 1981. 166 p.

SILVA, L. D.; COSTA, R. C.; SUASSUNA FILHO, J.; CARVALHO, L. H. Espectroscopia fotoacústica de alguns polímeros na região do espectro. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICADAMATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v.1, p. 243.

SILVA, S. B. **Propriedades termofísicas da polpa do abacaxi**. 1997. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

SILVA, A. P. V.; MAIA, G. A.; OLIVEIRA, G. S. F.; FIGUEIREDO, R. W.; BRASIL, I. M. Estudo da produção do suco clarificado de cajá (*Spondias lutea* L.). **Ciências e Tecnologia dos Alimentos** Campinas, v. 19, n. 1, jan/abril, 1999.

SIMÕES, R. M. **Propriedades termofísicas da polpa de manga**. 1997. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

SINGH, P. Thermal diffusivity in food processing. **Food Technology**. v. 36, p. 87-91, 1982.

SOWA, M. G.; FISCHER, D.; EYSEL, H. H.; MANTSCH, H. H. FT-IR PAS depth profiling investigation of polyethylene surface sulfonation. **Journal of Molecular Structure**, v. 279, p. 77-85, 1976.

SPELLS, K. E. Thermal conductivity of some biological fluids. **Phys. in Medic. and Biol.**, v. 5, n. 7, p. 139-153, 1960.

SWEAT, V. E.; PARMELEE, C. E. Measurement of thermal conductivity of dairy product and margarines. **Journal of Food Process Eng.**, v. 2, p. 187-197, 1978.

SWEAT, V. E. Thermal properties of foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1986. 397p.

TORRES-FILHO, A.; LEITE, N. F.; MIRANDA, L. C. M.; CELLA, N.; VARGAS, H. Photoacoustic investigation of iodine-doped polystyrene. **J. Appl. Phys.**, v. 66, n. 1, p. 97-102, 1989.

VALCÁRCEL, M. J. P.; PALACIOS, A. J.; ALVARADO-GIL, J. J. Determination of the thermophysical properties of polymeres(PET) using photoacoustic spectroscopy. **Mat. Science**, v. 34, p. 2113-2119, 1999.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports(Review Section of Physics Letters)**, v. 161, n. 2, p. 43-101, 1988.

VIDRINE, D. W. Photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy of solids and liquids. Academic Press, cp. 4, p. 125-148, 1982.

VIEIRA, J. A. G. **Propriedades termofísicas e convecção no escoamento laminar de suco de laranja em tubos**. 1996. 87f. Tese (Doutorado em engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1996.

YANG, H.; IRUNDAYARAJ, J. Depth profiling fourier transform analysis of cheese package using generalized two-dimensional photoacoustic correlation spectroscopy. **ASAE**, v. 43, n. 4, p. 953-961, 2000.

YASUDA, M. T.; MELO, W. L. B. Aplicação da técnica fotoacústica em estudos de membranas vítreas porosas. ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 26, 2003, Caxambu, **Resumo...UFMG/ENFMC**, 2003. v. 1, p. 270.

ZADERNOWSKI, R.; MARKIEWICZ, K.; NESTEROWICZ, J.; PIERZYNOWSKA-KORNIK, G. Physical and chemical characteristics of pulpy juices. **Fruit Processing**, Hachenburg. v. 7, n. 11, p. 441-447, 1997.

ZERBETTO, M. **Aplicações da espectroscopia fotoacústica ao estudo de sistemas biológicos**. 1993. 78p. Tese (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1993.

WETSEL Jr., G. C.; McDONALD, F. A. Photoacoustic determination of absolute optical absorption coefficient. **Applied Physics Letters**, v. 30, n. 5, p. 252-254, 1997.