



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1101431-8 A2



* B R P I 1 1 0 1 4 3 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 07/04/2011
(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

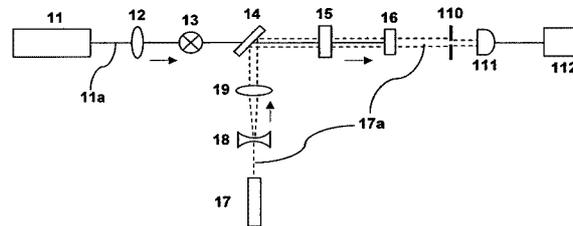
(51) Int.Cl.:
G01N 21/17

(54) **Título:** MÉTODO E APARELHO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS TRANSPARENTES

(73) **Titular(es):** Universidade de São Paulo - USP

(72) **Inventor(es):** Marcos Eduardo Sedra Gugliotti, Osvaldo Novais de Oliveira Junior, RENATO ANTONIO CRUZ, ROBERTO MENDONÇA FARIA, TOMAZ CATUNDA

(57) **Resumo:** MÉTODO E APARELHO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS TRANSPARENTES. A presente invenção versa sobre um método fototérmico não-destrutivo para a medida da difusividade térmica de materiais transparentes e um aparelho para a aplicação do método proposto. O método desta invenção utiliza um novo modelo de lente térmica de feixe duplo segundo o qual se obtém um transiente de intensidade maximizado cujo ajuste fornece diretamente o valor da difusividade térmica sem necessitar do conhecimento prévio dos diâmetros dos feixes de luz de excitação e monitoração. O aparelho desenvolvido para a aplicação do método proposto é simples de fácil manuseio, e compreende essencialmente uma fonte de luz de excitação e um modulador para seu feixe, um suporte para amostras, uma fonte de luz de monitoração e um sistema de detecção.



MÉTODO E APARELHO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS TRANSPARENTES

Campo da Invenção

A presente invenção versa sobre um método fototérmico não-destrutivo para a
5 medida da difusividade térmica e um aparelho para a aplicação do método proposto. Especificamente, esta invenção descreve um método e um aparelho baseados em um novo modelo de lente térmica de feixe duplo para medir a difusividade térmica de materiais transparentes no estado sólido, líquido e gasoso.

Antecedentes da Invenção

10 A difusividade térmica (D_T) é um parâmetro termofísico dos materiais cujo conhecimento é fundamental para vários processos industriais que envolvem transferência de calor e para o desenvolvimento de sistemas de aquecimento e resfriamento, entre outros projetos de engenharia. A medida de D_T é também importante para a determinação da condutividade térmica (k), que pode ser obtida por meio da
15 relação $D_T = k/\rho \cdot c_p$, onde ρ e c_p são, respectivamente, valores tabelados da densidade e do calor específico a pressão constante do material estudado. Por ser um parâmetro característico, D_T pode também ser usado como referência para o controle de qualidade de materiais conhecidos ou ainda para o desenvolvimento de novos materiais.

Os métodos convencionais para medir D_T baseiam-se na geração de calor em
20 uma amostra e na medida da propagação do calor gerado. Normalmente, a amostra é aquecida em um ou mais pontos enquanto a propagação do calor é monitorada pela medida do aumento na temperatura em outro ponto. A geração de calor pode ser feita aplicando-se uma descarga elétrica na amostra, como na técnica do fio quente (W. N. Santos, "Aplicação da técnica de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros fundidos", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, 15, 289-295), ou pelo
25 método do pulso de energia, segundo o qual a amostra é aquecida fototermicamente, ou seja, pela absorção de luz (W. N. Santos, "Métodos transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: I - O método de pulso de energia", *Cerâmica*, 2005, 51, 205-213). Ambas as técnicas são mais aplicáveis para
30 materiais sólidos, sendo o método do pulso de energia preferível por não ser destrutivo e evitar o contato (contaminação) das amostras estudadas.

Os métodos fototérmicos modernos para medir D_T são todos baseados na técnica do pulso de energia, porém utilizando lasers como fontes de luz em vez de luz branca, e recebendo assim a denominação geral "laser flash". De um modo geral, a amostra é
35 iluminada periodicamente em uma face por um feixe de laser enquanto o aumento na temperatura é medido na face oposta. O tempo necessário para a elevação da

temperatura é relacionado com D_T e permite a obtenção deste parâmetro. A seguir são descritos exemplos de invenções baseadas neste princípio.

A patente americana US 5.667.300, de A. Mandelis e M. Munidas (‘‘Non-contact photothermal method for measuring thermal diffusivity and electronic defect properties of solids’’, 1997), utiliza um laser pulsado operando com frequência definida para gerar calor na superfície de amostras sólidas, tais como folhas de metal e semicondutores, as quais devem apresentar características predeterminadas, como valores conhecidos de espessura. A variação na temperatura da amostra é detectada por um ou mais sensores de infravermelho permitindo a obtenção de um sinal fototérmico do qual é extraída uma componente Fourier fundamental em função do tempo que é então ajustada por um modelo teórico fornecendo assim o valor de D_T . Uma variação deste método, também utilizando um laser pulsado para gerar calor na amostra, é objeto da invenção CN 101126731 (2008).

Já o método da patente US 5.713.665, de H. Kato e K. Nara (‘‘Method and apparatus for thermal diffusivity measurement’’, 1998) usa um feixe de laser contínuo modulado para aquecer periodicamente a amostra em um ponto, enquanto o aumento da temperatura é detectado em outros pontos por termopares. O aparelho idealizado pelos inventores é formado basicamente por um laser contínuo, um modulador acústico-óptico, termopares e um computador. A geração de calor pelo uso de um laser contínuo modulado também é objeto da invenção US 7.364.354, de F. Lakestani, A. Salerno e A. Volcan (‘‘Method and system for measuring the thermal diffusivity’’, 2008). Assim como a patente US 5.667.300, a invenção US 7.364.354 também utiliza sensores de infravermelho para medir variações na temperatura, mas apresenta a desvantagem de necessitar de uma amostra de referência cujo valor de D_T seja previamente conhecido (reivindicação 5).

Outros métodos baseados no mesmo princípio das invenções citadas acima estão também descritos nas patentes JP 2000346818, JP 2003065982 e JP 2006214921.

As invenções baseadas no método do pulso de energia são específicas para amostras sólidas e apresentam ainda algumas desvantagens, tais como a utilização de complexos modelos teóricos para se obter o valor de D_T (US 5.667.300) e a necessidade do tratamento prévio das superfícies das amostras a serem estudadas. Além disso, o funcionamento adequado de aparelhos com base no pulso de energia depende do conhecimento, com precisão, da variação da temperatura na amostra, de sua espessura, ou até mesmo da relação entre este parâmetro e o diâmetro do feixe de laser usado para gerar calor (US 5.713.665, coluna 3, linhas 40 a 45).

A medida de D_T pode ser feita por outras técnicas que também utilizam efeitos

fototérmicos, mas que diferem do conceito no qual estão baseadas todas as invenções citadas anteriormente.

Por exemplo, a patente brasileira PI 0402805-8, de J. A. P. Lima ("Sistema para a medição de propriedades térmicas de fluidos", também registrada sob o número WO 2005/116619) utiliza o princípio da propagação de ondas térmicas para determinar o valor de D_T em amostras líquidas e gasosas. Neste caso, um feixe de laser incide sobre um disco absorvedor no qual ondas térmicas são geradas e então se propagam pela amostra. Um sensor, composto por um filme metálico piroelétrico capaz de detectar mínimas variações na temperatura, é posicionado paralelamente ao disco no qual as ondas térmicas são geradas. O sinal é obtido variando-se a distância entre o disco e o sensor para uma determinada frequência de geração das ondas. Apesar de estar baseado em um conceito diferente, o aparelho da invenção PI 0402805-8 não é mais simples que aqueles que utilizam o pulso de energia. O método não é aplicável para amostras sólidas, e é necessário usar um modelo computacional estatístico para extrair o valor de D_T do sinal obtido.

O valor de D_T também pode ser determinado pela técnica de deflexão fototérmica, que consiste em aquecer localmente a amostra com um feixe de laser pulsado ou contínuo e monitorar a variação do índice de refração em uma região adjacente usando um segundo feixe de laser (W. B. Jackson et al., "Photothermal deflection spectroscopy and detection", *Applied Optics*, 1981, 20, 1333-1344). Alterando-se a distância entre o feixe de monitoração e a região aquecida na amostra é possível obter diferentes sinais de deflexão cuja variação é relacionada com D_T (M. Bertolotti et al., "Photothermal deflection applied to thermal diffusivity measurements of ceramic (ferrite) materials", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1988, 21, S14-S16). Porém, apesar de esta técnica ser aplicável para gases, líquidos e sólidos, as medidas são trabalhosas e devem ser realizadas várias vezes para cada posição do feixe de monitoração. Além disso, um aparelho com base neste método não seria de fácil manuseio, e pelo fato de utilizar feixes de lasers focados com diâmetros da ordem de micrômetros esta técnica encontra uma dificuldade adicional relacionada ao alinhamento dos feixes, fator que constitui sua principal fonte de erro.

A determinação de D_T também pode ser feita pela técnica conhecida por lente térmica, cujo princípio baseia-se na focagem ou defocagem de um feixe de luz, geralmente um laser, que atravessa um gradiente de índice de refração induzido fototermicamente em uma amostra. Monitorando-se a variação temporal da intensidade na porção central de um feixe de luz transmitido através da amostra obtém-se um transiente que é relacionado com a absorbância e as propriedades termo-ópticas do

material estudado, incluindo D_T (M. Baptista, "Métodos analíticos ultrasensíveis: lente térmica e técnicas correlatas", *Química Nova*, 1999, 22, 565-673). Diversos modelos de lente térmica são conhecidos, os quais empregam um único feixe de laser (S. J. Sheldon et al., "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model", *Applied Optics*, 1982, 21, 1663-1669; N. J. Dovichi, J. M. Harris, "Time resolved thermal lens calorimetry", *Analytical Chemistry*, 1981, 53, 108-109) ou mesmo dois feixes de lasers (J. Shen et al., "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry", *Chemical Physics*, 1992, 165, 385-396; J. F. Power, "Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory", *Applied Optics*, 1990, 29, 52-63). Porém, em todos os casos é necessário conhecer previamente o diâmetro dos feixes para se determinar as propriedades do material estudado. Nos modelos de lente térmica de feixe duplo, nos quais o alinhamento colinear é preferido, um feixe proveniente de um laser pulsado ou de um laser contínuo modulado é usado para gerar calor na amostra periodicamente (feixe de excitação), enquanto um segundo feixe de laser, necessariamente contínuo, é usado para monitorar variações nas propriedades termo-ópticas da amostra (feixe de monitoração).

Modelos de lente térmica com um ou dois feixes, alguns bastante similares, foram desenvolvidos especificamente para a medida da absorbância, e exemplos podem ser encontrados nas invenções US 4.310.762, JP 2005283333, US 2008/0144007, EP 1.860.429, US 7.079.315 e US 2008/0030735, aqui citadas apenas como referências.

Já para a determinação de D_T as buscas de anterioridade revelaram uma única patente, US 4.243.327, de R. A. Frosch, J. Moacanin e A. Gupta, que descreve um aparelho baseado em um modelo de lente térmica de feixe duplo ("Double-beam optical method and apparatus for measuring thermal diffusivity and other molecular dynamic processes in utilizing the transient thermal lens effect", 1981). O aparelho utiliza como fonte de excitação um laser pulsado, especificamente um laser de corante, enquanto o feixe de um laser contínuo de baixa potência é usado para monitorar os efeitos induzidos na amostra. Segundo os autores, podem ser analisadas amostras transparentes, "substancialmente transparentes" (coluna 4, linha 4), ou opacas, neste caso estudando a reflexão do feixe de monitoração. No aparelho objeto da invenção US 4.243.327, a variação da intensidade do feixe de monitoração em função do tempo é detectada em diversos pontos do feixe por meio de um detector formado por uma pluralidade de sensores. O processamento do sinal inclui a obtenção de "sucessivos" perfis de intensidade em função do tempo, provenientes de pulsos do laser de excitação, os quais são combinados formando um único perfil temporal de intensidade que está relacionado com D_T (reivindicação 10). Os autores não fornecem detalhes sobre como o valor de D_T é

extraído do sinal obtido, e a invenção apresenta algumas desvantagens, como seu uso específico para amostras sólidas e o emprego de um laser pulsado, cujo custo é maior que o de um laser contínuo.

Em 2006, dois dos autores da presente invenção (R. A. Cruz e T. Catundá) participaram do desenvolvimento de outro modelo de lente térmica de feixe duplo (A. Marcano et al., "Optimizing and calibrating a mode-mismatched thermal lens experiment for low absorption measurement", *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23, 1408-1413). Neste modelo, que utiliza lasers contínuos, o feixe de monitoração é expandido e colimado e obtém-se um transiente de intensidade com duração de vários segundos, atingindo assim uma condição na qual o sinal de lente térmica é máximo. Como ocorre com todos os modelos de lente térmica, este modelo requer o conhecimento prévio dos diâmetros (ou raios) dos feixes de laser para ajustar o transiente obtido, e devido à sua alta sensibilidade é mais indicado para a medida de baixas absorvâncias. Recentemente, uma variação deste modelo foi aplicada para a determinação do valor de D_T de amostras líquidas e sólidas (M. Benitez et al., "Thermal diffusivity measurement using the mode-mismatched photothermal lens method", *Optical Engineering*, 2009, 48, 043604.1 – 043604.7). Entretanto, neste caso o valor de D_T é obtido a partir de um transiente com apenas 0,2 segundo de duração, portanto fora da condição de máximo sinal, e seu ajuste também requer o conhecimento prévio do valor do diâmetro do feixe de monitoração.

Como observado nos exemplos citados acima, a medida do valor de D_T pode ser feita por diferentes técnicas ou por variações de uma mesma técnica. Entretanto, os métodos existentes ainda apresentam desvantagens, incluindo o uso de equipamentos caros como lasers pulsados ou de difícil manuseio, e a aplicação de modelos complexos ou que apresentam menor sensibilidade. Fica evidente que os modelos e os aparelhos para medir D_T sugeridos até o momento não estão completamente otimizados, e que o campo da invenção ainda permite que novos métodos sejam desenvolvidos.

Assim, é objeto da presente invenção um método baseado em um novo modelo de lente térmica que permita a obtenção direta do valor de D_T a partir do ajuste de um sinal maximizado, sem a necessidade do conhecimento dos diâmetros dos feixes de luz de excitação e de monitoração. É outro objeto da presente invenção um aparelho para a aplicação do método proposto que seja simples e de fácil manuseio.

Sumário da invenção

A presente invenção versa sobre um método fototérmico não-destrutivo para a medida da difusividade térmica de materiais transparentes e um aparelho para a aplicação do método proposto. O método desta invenção utiliza um novo modelo de lente

térmica de feixe duplo segundo o qual se obtém um transiente de intensidade maximizado cujo ajuste fornece diretamente o valor da difusividade térmica sem necessitar do conhecimento prévio dos diâmetros dos feixes de luz de excitação e monitoração. O aparelho desenvolvido para a aplicação do método proposto é simples e de fácil manuseio, e compreende essencialmente uma fonte de luz de excitação e um modificador para seu feixe, um suporte para amostras, uma fonte de luz de monitoração e um sistema de detecção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma ilustração esquemática do aparelho para medir difusividade térmica de materiais transparentes de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 é uma representação gráfica do ajuste de um transiente obtido da análise de uma amostra de metanol contendo traços de azul de metileno como absorvedor.

A Figura 3 é uma representação gráfica que mostra a variação de θ com a potência absorvida demonstrando a validade do método da presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção descreve um método e um aparelho que utilizam um novo modelo de lente térmica de feixe duplo para medir o valor de D_T de materiais transparentes. A denominação "materiais transparentes" a qual se refere esta invenção compreende todo e qualquer material não opaco no estado sólido, líquido ou gasoso através do qual uma porção de luz ainda pode ser transmitida.

O método desta invenção prevê a obtenção de um transiente de intensidade que corresponde a uma condição de máximo sinal e cujo ajuste, que fornece diretamente o valor de D_T , é independente dos diâmetros dos feixes de luz utilizados.

Esta invenção descreve ainda um aparelho para a aplicação do método proposto, o qual é simples e de fácil manuseio. Essas e outras vantagens da presente invenção ficarão evidentes na descrição e nos exemplos apresentados a seguir.

De acordo com o método proposto, um feixe de luz de excitação, com comprimento de onda adequado para ser absorvido pelo material estudado, é focado sobre uma amostra do material gerando calor localmente e induzindo um gradiente de índice de refração que atua como uma lente térmica. Um modulador é usado para controlar o tempo de incidência do feixe de excitação sobre a amostra. Um segundo feixe de luz, de monitoração, expandido e colimado, e cuja absorção pelo material analisado é desprezível, é alinhado colinearmente com o feixe de excitação e transmitido através da amostra. À medida que a lente térmica é induzida na amostra pelo feixe de excitação, o feixe de monitoração sofre uma variação de intensidade correspondente aos efeitos de

focagem ou defocagem, os quais dependem de propriedades do material analisado. Após atravessar a amostra, o feixe de monitoração é propagado até uma abertura que isola sua porção central a qual incide sobre um detector. Medindo-se a variação de intensidade em função do tempo na porção isolada do feixe de monitoração obtém-se um transiente de onde se extrai diretamente o valor de D_T . O ajuste do transiente não requer o conhecimento prévio dos diâmetros dos feixes de excitação e monitoração, o que facilita a execução do método.

O método desta invenção combina um modelo clássico de lente térmica de feixe duplo com outro no qual o sinal de lente térmica é máximo e introduz novas aproximações. Tanto a combinação dos modelos como as aproximações introduzidas não são óbvias, e testes foram necessários para provar a eficiência deste novo método.

Sabe-se que um transiente de lente térmica obtido com uma configuração clássica de feixe duplo, usando lasers contínuos e focados, obedece à equação (J. Shen et al., 1992, op. cit.):

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (1)$$

onde $I(t)$ e $I(0)$ são as intensidade do feixe no instante t e em $t = 0$, respectivamente, $m = (w_p/w_e)^2$, sendo w_p e w_e os raios dos feixes de monitoração e excitação, respectivamente, t_c é o tempo característico da lente térmica, definido como $t_c = w_e^2/4D_T$, e a mudança de fase no feixe de monitoração induzida pela lente térmica é dada pelo adimensional $\theta = (-dn/dT) \cdot P/\lambda \cdot k$, onde dn/dT (coeficiente de temperatura) está associado ao gradiente de índice de refração induzido na amostra pela absorção do feixe de excitação, P é a potência do feixe de excitação efetivamente transformada em calor, λ_p é o comprimento de onda do feixe de monitoração e k é a condutividade térmica do material analisado. Na equação (1), $V = L_1/Z_{op} + [Z_{op}/(L_2 - L_1)] \cdot [1 + (L_1/Z_{op})^2]$, onde L_1 e L_2 são as posições da amostra e da abertura em relação ao foco do feixe de monitoração, e Z_{op} é o comprimento de Rayleigh do feixe de monitoração, definido como $Z_{op} = \pi w_{op}^2/\lambda_p$, onde w_{op} é o raio do feixe de monitoração no foco.

No modelo de lente térmica desenvolvido por dois dos autores da presente invenção (A. Marcano et al, 2006, op. cit.), o feixe de excitação é focado na amostra, cuja posição é tomada como sendo a origem do sistema, e o feixe de monitoração é expandido e colimado, apresentando diâmetro muito maior que o do feixe de excitação. Nesta condição, a função arco tangente (arctg) da equação (1) atinge o valor máximo de $\pi/2$ no estado estacionário, e a amplitude do sinal obtido é dada por:

$$S_{\infty} = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)} \cong -\frac{\pi}{2} \theta . \quad (2)$$

Porém, tanto este modelo como sua variação aplicada para a medida de D_T (M. Benitez et al., 2009, op. cit.) ainda necessitam do conhecimento dos diâmetros dos feixes para o ajuste dos transientes, o que constitui uma desvantagem do método. Além disso, o ajuste para determinar D_T é linear e feito em um transiente com apenas 0,2 segundo, portanto usando um número bem menor de pontos e não aproveitando a maximização do sinal obtida quando se atinge o estado estacionário.

No método da presente invenção, a equação (1) foi resolvida com os parâmetros m , V e t_c substituídos e para as condições $L_1=0$ e $Z_{op} \gg L_2 \gg Z_{oe}$, sendo Z_{oe} o comprimento de Rayleigh do feixe de excitação que é dado por $Z_{oe} = \pi w_e^2 / \lambda_e$, onde λ_e é o comprimento de onda. Entretanto, a magnitude do sinal foi definida como sendo $S(t) = I(t)/I(0)$, e a partir das equações (1) e (2) contendo as novas aproximações acima obtemos a seguinte relação:

$$S(t) = \frac{I(t)}{I(0)} = 1 + \left(\frac{2S_{\infty}}{\pi} \right) \cdot \arctg \left[\left(\frac{\lambda_p L_2}{4\pi D_T} \frac{1}{t} + \frac{L_2}{Z_{op}} + \frac{\lambda_e Z_{oe}}{2\lambda_p L_2} \right)^{-1} \right] , \quad (3)$$

Na equação (3), lembrando que $L_2 \gg Z_{oe}$, o segundo e o terceiro termo do argumento da função \arctg tornam-se muito menores que o primeiro mesmo para grandes valores de t , e por isso podem ser desprezados. Assim, o sinal de lente térmica é dado pela equação:

$$S(t) = 1 + \left(\frac{2S_{\infty}}{\pi} \right) \cdot \arctg \left(\frac{4\pi \cdot D_T}{\lambda_p \cdot L} t \right) , \quad (4)$$

que é usada para o ajuste do transiente. A equação (4) representa um novo modelo de lente térmica de feixe duplo válido para fontes de excitação contínuas. Além de simples, esta equação fornece diretamente o valor de D_T sem a necessidade de se conhecer os diâmetros (ou raios) dos feixes de excitação ou de monitoração, fato considerado como sendo uma das vantagens deste novo método.

Outro objeto desta invenção é um aparelho para aplicação do método proposto. Conforme observado na FIGURA 1, o aparelho compreende uma fonte de luz de excitação 11 que produz um feixe de excitação 11a o qual é absorvido pela amostra a ser analisada, um modulador 13 para o feixe de excitação, uma fonte de luz de monitoração 17 que produz um feixe de monitoração 17a, e um detector 111 para o feixe de monitoração. O feixe de excitação 11a é focado por uma lente convergente 12 sobre a amostra 15, adequadamente acondicionada em um suporte e localizada na mesma

posição do foco do feixe 11a. A frequência de incidência do feixe 11a sobre a amostra 15 é controlada pelo modulador 13. Opcionalmente, a potência de excitação pode ser regulada por meio da atenuação do feixe 11a, usando para isso um polarizador ou um filtro posicionado preferencialmente antes da lente 12. O feixe de monitoração 17a é expandido por meio de uma lente divergente 18, colimado com o auxílio de uma lente convergente 19, e alinhado colinearmente com o feixe 11a usando um divisor de feixe 14. Após atravessar a amostra 15, o feixe 17a propaga-se até a abertura 110 que transmite apenas sua porção central a qual atinge o detector 111. Um filtro 16 posicionado após a amostra 15 bloqueia o feixe 11a impedindo que ele chegue até o detector 111. O sinal gerado no detector 111 é então transmitido para o computador 112 para a determinação do valor de D_T . Na forma preferencial desta invenção, a fonte de luz de excitação 11 é um laser contínuo cujo feixe 11a é absorvido pela amostra a ser estudada. A fonte de luz de monitoração 17 é outro laser contínuo, porém com baixa potência e cujo feixe 17a não é absorvido significativamente pela mesma amostra. O modulador 13 é um obturador mecânico, e a abertura 110 é um orifício ou uma íris. O detector 111 é um fotodiodo, e o processador 112 é um computador.

Para que o método desta invenção seja aplicado adequadamente, o feixe de monitoração 17a deve apresentar um diâmetro muito maior que o do feixe de excitação 11a. Testes revelaram que, se o feixe de excitação 11a apresentar diâmetro da ordem de dezenas ou centenas de micrômetros, o feixe de monitoração 17a deverá apresentar diâmetro da ordem de milímetros, satisfazendo assim a relação $Z_{op} \gg L_2 \gg Z_{oe}$. A abertura 110 e o detector 111 devem estar localizados a uma distância bem menor que Z_{op} , e o diâmetro da abertura 110 deve ser ao redor de 5 vezes o diâmetro do feixe 11a. Entretanto, os valores que os diâmetros dos feixes de excitação 11a e de monitoração 17a devem apresentar são facilmente obtidos utilizando-se lentes comuns, e conforme demonstrado pela equação (4) não é necessário medir o diâmetro dos feixes para se obter o valor de D_T . A amostra 15 pode apresentar espessura entre 0,5 e 1,5 cm, preferencialmente ao redor 1 cm. Porém, uma vez que o feixe de monitoração 17a é colimado, amostras com caminhos ópticos maiores, por exemplo, de 10 cm, também podem ser analisadas, o que permite a determinação do valor de D_T de materiais com baixas absorbâncias. O sinal deve ser medido durante um período de tempo suficiente para que a lente térmica gerada na amostra atinja o estado estacionário, e o transiente obtido pode ser gravado em um computador onde o ajuste pela equação (4) pode ser feito usando diferentes programas.

O método desta invenção apresenta outras características que podem facilitar ainda mais sua aplicação e lhe conferir vantagens adicionais.

A primeira característica diz respeito aos componentes do aparelho. Para aqueles versados nas técnicas fototérmicas, e especialmente em lente térmica, é bastante reconhecido o fato de que a geração de calor e a monitoração dos efeitos produzidos na amostra podem ser feitas usando diversas fontes de luz, e não apenas lasers. Sabê-se ainda que a modulação de um feixe de luz e a detecção de variações em sua intensidade também podem ser feitas por meio de diferentes dispositivos. Assim, com base na Figura 1, nada impede que a fonte de luz de excitação 11 seja um diodo emissor de luz (LED) ou ainda uma fonte de luz branca, contanto que seus feixes sejam contínuos, focados, e capazes de gerar calor na amostra a ser estudada. A técnica ainda permite o uso de fontes de luz de excitação com diferentes comprimentos de onda, incluindo a região do infravermelho, contanto que seus feixes sejam absorvidos pela amostra gerando calor. A fonte de luz de monitoração 17 pode também ser substituída por outro LED ou ainda por um apontador a laser, contanto que seus feixes sejam também contínuos, colimados, de baixa potência, e não sejam significativamente absorvidos pela amostra estudada. Similarmente, o modulador 13 pode ser acusto-óptico ou ainda eletro-óptico ao invés de mecânico, e o sistema de detecção, que na forma preferencial da invenção é composto por uma abertura 110 e um fotodiodo 111, pode ser substituído por uma câmera CCD ou por qualquer outro dispositivo que possa medir variações de intensidade em uma porção de um feixe de luz contínuo.

A segunda característica está relacionada ao alinhamento dos feixes de luz. Alinhar colinearmente um feixe com diâmetro de milímetros com outro com diâmetro de micrômetros é muito mais fácil do que alinhar dois feixes com diâmetros micrométricos, como usado em outras invenções. Isso facilita a calibração do aparelho pelo próprio usuário, especialmente quando as fontes de luz forem substituídas.

A terceira característica está ligada à natureza dos materiais analisados. Como é também bastante conhecido por aqueles versados nas técnicas fototérmicas, os modelos de lente térmica são aplicáveis para amostras no estado sólido, líquido e gasoso, e por esta razão o método proposto não encontra limitação quanto ao tipo de material que pode ser estudado.

Assim, o método desta invenção apresenta vantagens em relação às invenções citadas anteriormente, pois além de utilizar um modelo mais simples para a determinação de D_T o aparelho para a aplicação do método é de fácil manuseio e permite que o próprio usuário realize sua manutenção, quando necessário, ou ainda substitua alguns de seus elementos. Essas e outras vantagens, aliadas ao menor custo do aparelho devido ao uso de fontes de luz contínuas, tornam o presente método adequado também para análises de rotina, tais como para o controle de qualidade de materiais.

A invenção será agora descrita com base em exemplos, os quais são apenas ilustrativos e não limitam suas possíveis variações ou aplicações.

Exemplo 1

Foi realizado um experimento, a temperatura ambiente, com o objetivo de
5 determinar valores de D_T para diferentes líquidos. Para isso, foi montado um aparelho
com base na Figura 1 utilizando como fonte de excitação o feixe de um laser de Argônio
com comprimento de onda de 514 nm, focado por uma lente convergente com distância
focal de 50 cm e atenuado por meio de um polarizador. O feixe de monitoração foi
10 proveniente de um laser de Hélio-Neônio (633 nm) de baixa potência, o qual foi
expandido por uma lente divergente e colimado com auxílio de uma lente convergente
com distância focal de 34 cm. O feixe de excitação foi modulado por um obturador
mecânico operando em intervalos de 9 segundos para exposição e bloqueio. Apenas
para facilitar a geração de calor, diferentes absorvedores para o feixe de excitação foram
15 dissolvidos nos líquidos estudados (água, etanol, metanol e acetona), formando soluções
bastante diluídas. As amostras líquidas preencheram uma cubeta de vidro de 1 cm de
caminho óptico adequadamente fixada em um suporte localizado na mesma posição do
ponto focal do feixe de excitação. Após atravessar a cubeta contendo a amostra, o feixe
de monitoração teve sua porção central transmitida através de um orifício com diâmetro
20 de 1 mm atingindo então um fotodiodo. O sinal detectado pelo fotodiodo foi enviado para
um computador no qual foi feito o ajuste utilizando a equação 4. A Figura 2 apresenta um
exemplo do ajuste de um transiente obtido da análise de uma amostra de metanol
contendo traços de azul de metileno como absorvedor. O ajuste forneceu diretamente o
valor de D_T para o metanol, expresso em cm^2/s . A tabela abaixo apresenta os resultados
para diversas amostras contendo diferentes absorvedores e compara os valores de D_T
25 obtidos com aqueles da literatura. Apesar de o ajuste ter sido feito para transientes que
correspondem à média de apenas 4 sinais, observa-se que o método da presente
invenção forneceu resultados que estão em excelente acordo com a literatura e que
apresentam boa precisão.

Amostra + Absorvedor	D_T (10^{-3} cm ² /s) (este método)	D_T (10^{-3} cm ² /s) (literatura)
Clorofórmio + Vermelho Disperso 1	0,815 ($\pm 0,066$)	0,81 ^a , 0,825 ^b
Etanol + Vermelho Disperso 1	0,904 ($\pm 0,067$)	0,89 ^a , 0,878 ^b , 0,95 ($\pm 0,05$) ^c
Metanol + Rodamina 6G	1,040 ($\pm 0,033$)	1,04 ^a , 0,998 ^b ,
Metanol + Azul de Metileno	1,043 ($\pm 0,003$)	1,07 ($\pm 0,05$) ^c
Acetona + Vermelho Disperso 1	1,092 ($\pm 0,035$)	1,09 ^a , 0,937 ^b , 1,09 ($\pm 0,01$) ^d
Água + Orange G	1,415 ($\pm 0,056$)	1,42 ^a , 1,431 ^b , 1,41 ($\pm 0,05$) ^c

^a N. J. Dovichi, "Critical reviews in analytical chemistry", 1987, 17, 357-423.

^b S. Bialkowski, "Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis", 1986.

^c M. Benitez et al., 2009, op. cit.

5 ^d H. Cabrera et al., "Absorption coefficient of nearly transparent liquids measured using thermal lens spectrometry", *Condensed Matter Physics*, 2006, 9, 385–389.

Exemplo 2

Um experimento como aquele do Exemplo 1, porém alterando a potência do feixe de excitação com o objetivo de estudar a magnitude do sinal em função da potência absorvida pela amostra. A amostra utilizada foi metanol, contendo Rodamina 6G para auxiliar na geração de calor. A análise da transmitância mostrou que a amostra apresentou um coeficiente de absorção de $1,53 \text{ cm}^{-1}$, valor este usado para determinar a potência absorvida. Para cada potência do feixe de excitação obteve-se um transiente cujo ajuste pela equação (4) forneceu também o parâmetro S_∞ , que foi utilizado para calcular θ pela equação (2). Na Figura 3, os pontos representam valores de θ obtidos para diferentes potências do feixe de excitação. Conforme esperado, o ajuste da variação de θ é linear (linha cheia), demonstrando a validade do método proposto.

Exemplo 3

Um experimento como aquele do Exemplo 1, mas com o objetivo de demonstrar que os valores obtidos para D_T não dependem do comprimento de onda do feixe de excitação (λ_e). A amostra utilizada foi clorofórmio contendo traços do polímero poli[2-metóxi-5-(2'-etilexilóxi)-1,4-fenileno vinileno para facilitar a geração de calor. A amostra foi excitada por diferentes linhas de um laser de Argônio com potências variadas. O ajuste dos transientes foi feito a partir da média de 5 sinais e os valores de D_T estão apresentados na tabela abaixo. Observa-se que os valores de D_T obtidos para o clorofórmio estão em excelente concordância com aqueles da literatura (veja Exemplo 1), e mantiveram-se essencialmente constantes mesmo quando a potência e o comprimento de onda do feixe de excitação foram alterados.

λ_e (nm)	Potência (μW)	D_T ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)
514	27,600	0,815 ($\pm 0,088$)
496	102,000	0,815 ($\pm 0,094$)
488	124,000	0,819 ($\pm 0,078$)
476	169,000	0,817 ($\pm 0,061$)
457	191,000	0,820 ($\pm 0,066$)

REIVINDICAÇÕES

1. Método para medir difusividade térmica de materiais transparentes, caracterizado por compreender:

(i) geração periódica de uma lente térmica em uma amostra sólida, líquida ou gasosa, cuja difusividade térmica se deseja medir, por meio da incidência de um feixe de luz contínuo de excitação, modulado, focado, e com comprimento de onda adequado para ser absorvido pela amostra;

(ii) monitoração da dita lente térmica por meio da propagação, através da amostra, de um feixe de luz contínuo de monitoração, expandido e colimado, alinhado colinearmente com o feixe de luz de excitação e cuja absorbância pela amostra seja desprezível;

(iii) medição da variação temporal da intensidade do feixe de luz contínuo de monitoração que atravessa a amostra obtendo-se um transiente; e

(iv) ajuste do dito transiente fornecendo diretamente o valor da difusividade térmica da amostra.

2. Método para medir difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender o posicionamento da amostra no ponto focal do feixe de luz de excitação.

3. Método para medir difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender a medição da variação temporal da intensidade do feixe de luz contínuo de monitoração na condição na qual o sinal de lente térmica é máximo.

4. Método para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com todas as reivindicações anteriores, caracterizado por compreender a extração direta do valor da difusividade térmica da amostra por meio do ajuste do transiente obtido sem a necessidade de se conhecer os diâmetros dos feixes de luz contínuos de excitação e monitoração.

5. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, pelo método das reivindicações 1 a 4, caracterizado por compreender:

(i) uma fonte de luz de excitação que forneça um feixe de luz contínuo de excitação (11a);

(ii) uma segunda fonte de luz que forneça um feixe de luz contínuo de monitoração (17a) o qual é transmitido através da amostra (15);

(iii) um suporte para amostra (15);

(iv) lente convergente (12) para focar o feixe de luz contínuo de excitação (11a) diretamente sobre a amostra (15);

(v) modulador (13) para modular o feixe de luz contínuo de excitação (11a);

(vi) lente divergente (18) para expandir e lente convergente (19) para colimar o feixe de luz contínuo de monitoração (17a);

(vii) divisor de feixe (14) para alinhar colinearmente os feixes de luz contínuos de excitação (11a) e monitoração (17a);

(viii) meios para medir a variação temporal de intensidade da porção central do feixe de luz contínuo de monitoração (17a) obtendo-se um transiente; e

(ix) meios para extrair a difusividade térmica do transiente obtido.

6. Aparelho para medir difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelas fontes de luz poderem ser lasers contínuos.

7. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender um divisor de feixe (14) para alinhar os feixes de luz contínuos.

8. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender uma lente convergente para focar o feixe de luz contínuo de excitação (11a) sobre a amostra (15).

9. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo feixe de luz contínuo de excitação (11a) poder ser modulado por um obturador mecânico ou por dispositivos acústicos óticos ou eletro-óticos.

10. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender um filtro (16) para o feixe de luz contínuo de excitação (11a).

11. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a medição da variação temporal da intensidade do feixe de luz contínuo de monitoração (17a) poder ser feita usando uma abertura e um detector (111).

12. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela abertura poder ser uma íris ou um orifício.

13. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo detector poder ser um fotodiodo ou uma fotomultiplicadora.

14. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com as reivindicações 5, 11 e 13, caracterizado pela extração do valor da

difusividade térmica ser feita diretamente por meio do ajuste da variação temporal da intensidade do feixe de luz contínuo de monitoração (17a).

5 15. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com as reivindicações 5 e 14, caracterizado pelo ajuste da variação temporal da intensidade do feixe de luz contínuo de monitoração poder ser feito por um computador (112).

16. Aparelho para medir a difusividade térmica de materiais transparentes, de acordo com as reivindicações de 5 a 15, caracterizado por ser aplicável para amostras sólidas, líquidas e gasosas.

FIGURA 1

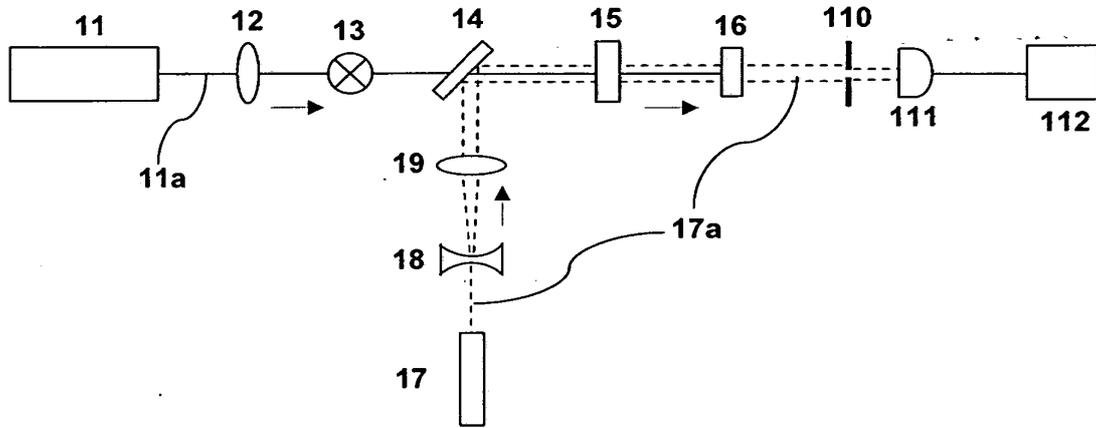


FIGURA 2

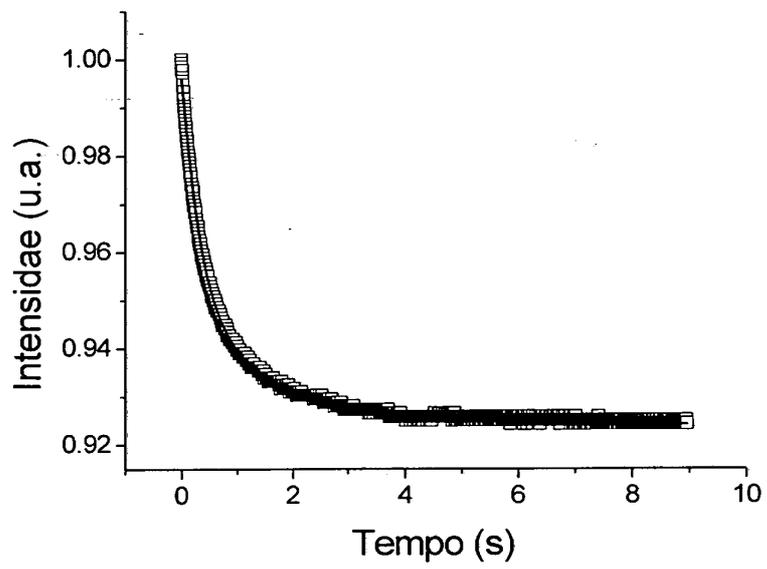
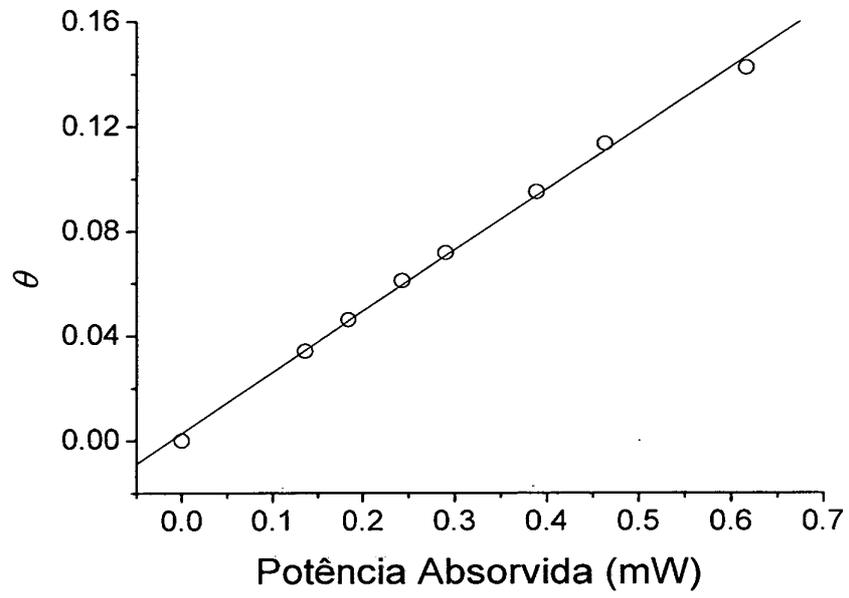


FIGURA 3



RESUMO**MÉTODO E APARELHO PARA MEDIR DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS
TRANSPARENTES**

5 A presente invenção versa sobre um método fototérmico não-destrutivo para a
medida da difusividade térmica de materiais transparentes e um aparelho para a
aplicação do método proposto. O método desta invenção utiliza um novo modelo de
lente térmica de feixe duplo segundo o qual se obtém um transiente de intensidade
maximizado cujo ajuste fornece diretamente o valor da difusividade térmica sem
necessitar do conhecimento prévio dos diâmetros dos feixes de luz de excitação e
10 monitoração. O aparelho desenvolvido para a aplicação do método proposto é simples
e de fácil manuseio, e compreende essencialmente uma fonte de luz de excitação e
um modulador para seu feixe, um suporte para amostras, uma fonte de luz de
monitoração e um sistema de detecção.