

Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado



**Estudo da Difusividade Térmica de Compósitos
Biocompatíveis, Materiais Magnetocalóricos, e
Intermetálicos via Sinal Fotoacústico Traseiro**

Vinícius Vaulei Gonçalves Mariucci

Maringá - 2014

Tese de Doutorado

ESTUDO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE COMPÓSITOS BIOCOMPATÍVEIS, MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS, E INTERMETÁLICOS VIA SINAL FOTOACÚSTICO TRASEIRO

Vinícius Vaulei Gonçalves Mariucci

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Carlos Bento

Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos - G.E.F.F.

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá,
Programa de Pós Graduação em Física, para obtenção do
título de Doutor em Física.

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

M343e Mariucci, Vinícius Vaulei Gonçalves
Estudo da difusividade térmica de compósitos biocompatíveis, materiais magnetocalóricos e intermetálicos via sinal fotoacústico traseiro / Vinícius Vaulei Gonçalves Mariucci. -- Maringá, 2014.

xiii, 103 f. : figs. color, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Bento.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Difusividade térmica. 2. Compósitos biocompatíveis. 3. Magnetocalóricos. 4. Intermetálicos. 5. Fotoacústica. I. Bento, Antônio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.412

GVS-002603

Dedico este trabalho e todo o empenho nele depositado à minha família maravilhosa, especialmente à minha esposa Ana Claudia Batista e às minhas adoradas filhas Giovanna, Isabelle e Sahra, que são a razão da minha busca por tudo o que existe de bom para trilhar uma vida honesta e humilde.

- Primeiramente agradeço meus pais, Domingos e Rosinete pela ótima educação e confiança. Continuarei a retribuir da melhor forma tudo o que conquistei e conquistarei graças a vocês.
- Aos demais familiares, minhas queridas avós, Dirce e Carmem, em especial ao meu avô Emanuel que encontrou conforto na casa do querido pai eterno, deixando boas lembranças a todos que tiveram a oportunidade de conhecê-lo e rir muito com ele. Portanto, também dedico este trabalho em memória do meu avô Emanuel.
- Agradeço ao Prof. Dr. Antônio Carlos Bento por confiar na minha capacidade e me orientar desde o PIBIC durante a graduação em física, durante o mestrado, e neste trabalho de doutorado.
- Sou grato também pelos profissionais do departamento de física da UEM, ao Marquinho pela disposição em atender nas necessidades com o nitrogênio e almoxarifado, à Queila pelo suporte com alguns materiais emprestados dos laboratórios didáticos, ao Marcio e Jurandir da oficina metal mecânica, à Maria e ao Serginho da eletrônica, e em especial às secretárias Akiko e Mônica pelo excelente trabalho desempenhado na secretaria da pós-graduação em física da UEM (PFI-UEM).
- Agradeço aos alunos do grupo de materiais biocompatíveis do departamento de física da UEM, especialmente Aduino por preparar os compósitos de hidroxiapatita e pentóxido de nióbio e realizar as medidas de DRX, à Taiana pelas imagens de MEV, sinterização dos compósitos, e enorme simpatia. Além dos professores Wilson Weinand e Walter Lima por compartilhar suas experiências na área de materiais compósitos.
- Agradeço aos alunos do G.E.F.F., Wesley Szpak e Rogério Pezarini por fornecerem as amostras de gadolínio e níquel-titânio respectivamente, e pelos diálogos descontraídos e construtivos. Agradeço ainda aos demais alunos: Angela, Gutierrez, Ana Claudia, Gisele, Fábio, Robson, Elton, Pablo e Marcelo pela boa convivência e cooperação, e aos professores, Medina, Mauro, Jurandir e à professora Franciele Sato pelo apoio com os recursos presentes nos laboratórios.
- Agradeço também aos parceiros Omar e José Renato pelas pedaladas em Maringá e zona rural, pelas partidas de tennis, e principalmente pelos bons tempos como aqueles vividos no Bar do Pescador e outros estabelecimentos atrativos da Cidade Canção.
- Finalmente, agradeço o apoio financeiro fornecido pelas instituições de fomento à pesquisa: CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1 Apresentação geral	1
1.1 Estado da arte	1
1.2 Motivação e objetivos	4
1.3 Organização da tese	5
2 Revisão bibliográfica	6
2.1 Compósitos biocompatíveis de HAp e Nb ₂ O ₅	6
2.2 O efeito magnetocalórico	8
2.3 Liga de níquel-titânio: Nitinol	13
2.4 Breve descrição termodinâmica para transições de fase	22
2.4.1 Regra das fases de Gibbs	22
2.4.2 Parâmetros de ordem	25
2.4.2.1 Transição de primeira ordem	26
2.4.2.2 Transição de segunda ordem	27
2.4.2.3 Entalpia	28
3 Efeito fotoacústico e métodos de detecção	30
3.1 Introdução	30
3.2 Efeitos de interação entre luz e matéria	32
3.3 Teoria do efeito fotoacústico para meios condensados: Modelo RG	33
3.4 Casos especiais para caracterização térmica de materiais	39
3.5 Arranjos experimentais	43
4 Desenvolvimento experimental	47
4.1 Introdução	47
4.2 Sistema de aquisição de dados	48

Sumário

4.2.1	Microfone	49
4.2.2	Circuito amplificador	55
4.2.3	Interface para aquisição de dados	61
4.3	Curvas de resposta em frequência	63
4.4	Outros instrumentos utilizados	68
4.5	Fotos do arranjo experimental	70
5	Resultados e discussão	71
5.1	Compósitos a base de HAp e Nb ₂ O ₅	71
5.1.1	Obtenção e preparo dos compósitos	71
5.1.2	Porta-amostra para materiais em pó	72
5.1.3	Resultados	73
5.2	Transição de fase em função da temperatura	79
5.2.1	Amostra de gadolínio	79
5.2.2	Liga intermetálica de níquel-titânio: Nitinol	83
6	Conclusões e perspectivas	88
6.1	Conclusões gerais	88
6.2	Perspectivas	90
A	Teoria para o sinal fotoacústico aplicado a materiais em pó	91
A.1	Modelo para a transferência de calor	91
A.2	Efeito das camadas metálicas para a amplitude do sinal fotoacústico	94
B	Produção científica	95
	Referências Bibliográficas	97

Lista de Figuras

1.1	Elementos que marcaram algumas eras tecnológicas do homem.	1
1.2	Josiah Willard Gibbs [1].	2
1.3	O efeito fototérmico provocado pelo sol sentido na pele.	3
2.1	Curva para entropia em função da temperatura absoluta para um dado material ao interagir com um campo magnético inicial H_I (em preto) e final H_F (em vermelho) sendo $H_F > H_I$	8
2.2	Analogia entre a refrigeração magnética e a que utiliza ciclo convencional com vapor de gases, em que H = campo magnético externo; Q = quantidade de calor; P = pressão; ΔT_{ad} = variação adiabática da temperatura [26].	11
2.3	a) Willian J. Buehler em 1968, na foto ele faz uma demonstração com um fio de Nitinol. Quando uma corrente elétrica percorre o fio aquecendo-o, o mesmo assume a forma da palavra “Innovations”. b) Míssil Polaris A-3 armado com ogiva nuclear, desenvolvido para ser lançado por submarinos da marinha americana e real (britânica) [31, 32].	14
2.4	a) Frederik E. Wang. b) Diagrama de um metal policristalino. Cada sub-área dentro do retângulo representa um grão, cuja forma, tamanho e orientação da rede cristalina são aleatórias. As áreas em preto representam os espaços vazios entres os grãos. A ampliação à direita mostra a estrutura da fase austenita (cúbica de corpo centrado) para a rede cristalina do Nitinol: Os cubos são entrelaçados de forma que cada vértice ocupa o centro de outro cubo. A distância entre o centro de um cubo e o vértice do outro cubo é menor do que a distância entre dois vértices vizinhos. Assim, os vizinhos mais próximos de cada átomo de Ni (pontos em branco) são 8 átomos de Ti (pontos em preto) enquanto que cada átomo de Ti está rodeado por 8 átomos de Ni [32].	15
2.5	Diagrama de fases para o sistema binário de Ni e Ti [34].	17
2.6	(a) Dependência da temperatura inicial (M_s) de transição para a fase martensita em função da porcentagem de Ni na liga Nitinol. (b) Diagrama generalizado identificando as temperaturas de transição para a austenita (A_s e A_f) no aquecimento, e para martensita (M_s e M_f) no resfriamento da liga de NiTi, bem como a histerese térmica característica do Nitinol e para transições estruturais ou de primeira ordem [35, 36].	18
2.7	Curvas de DSC (a) e BFR (b) empregadas para determinar as temperaturas de transição A_s , A_f , M_s e M_f da liga de NiTi [36].	19
2.8	Filtro de Simon para tratar embolia pulmonar [32].	21

2.9	(a) Ilustração de um stent aplicado em angioplastia cardíaca. (b) fotos de <i>stents</i> de NiTi para desobstrução de artérias ou vasos sanguíneos periféricos [40].	21
2.10	(a) Simples ilustração para transições de fase. (b) Ilustração da coexistência de várias fases em um sistema isolado.	22
2.11	Diagrama de fases para a água e possíveis valores para a eq.2.3.	24
2.12	Ilustração para o comportamento da energia livre de Gibbs e dos parâmetros de ordem (entropia e calor específico a pressão constante de 10^5 Pa) observados nas transições de primeira ordem de vários sistemas termodinâmicos, como ocorre para a água à temperatura de 100°C	27
2.13	Comportamento da energia livre de Gibbs e dos parâmetros de ordem S e C_p observados nas transições de segunda ordem.	27
2.14	Calor específico à pressão constante $C_p(T)$ como parâmetro de ordem Ψ a partir da derivada primeira da entalpia $H(T)$ do sistema.	29
3.1	Ilustração do funcionamento do fofone criado por Bell [44].	30
3.2	Tubo de escuta pelo qual Bell teria detectado o efeito fotoacústico [45, 46].	31
3.3	Processos diretos e indiretos que geram o efeito fototérmico [16, 48].	32
3.4	Efeitos fototérmicos para uma amostra absorvedora [16, 48].	33
3.5	Princípio de geração do efeito fotoacústico por difusão de calor de uma amostra sólida para a camada de gás adjacente (adaptada de [47]).	34
3.6	Principais efeitos fototérmicos que dão origem ao sinal fotoacústico.	34
3.7	Comprimento de absorção óptica l_β comparado com a espessura l_s de uma amostra. a) Amostra opticamente opaca, b) absorvedora, e c) transparente [16].	36
3.8	Geometria do modelo RG para a célula fotoacústica fechada [47].	37
3.9	Casos limites para a dependência do sinal fototacústico no modelo RG [16].	38
3.10	Comportamento de μ_s em função da frequência de modulação óptica.	39
3.11	Geometria da célula fotoacústica para incidência de dois feixes de radiação.	40
3.12	Célula fotoacústica aberta (OPC) vista em corte transversal[49, 50].	41
3.13	Ajuste do parâmetro b pela amplitude (a), e fase (b) do sinal fotoacústico.	41
3.14	Esboço da eq.3.16 em função de $f^{1/2}$ para três valores do parâmetro b	42
3.15	Configuração experimental da espectroscopia fotoacústica (PAS).	43
3.16	Configuração experimental da técnica de célula aberta (OPC).	44
3.17	Configuração experimental da técnica de incidência de dois feixes (T2F).	45
4.1	Arranjo experimental utilizado.	48
4.2	Dimensões (mm) e foto do tipo de microfone utilizado [52].	49
4.3	Configuração elétrica do microfone (a) e resposta em frequência (b) [52].	49
4.4	Representação do circuito interno do microfone sennheiser KE4-211-2	50
4.5	Modos de operação do JFET tipo npn, I_{DS} por V_{GS} e V_{DS} . [53]	51
4.6	Ponto de operação do JFET interno do microfone sennheiser KE4-211-2.	52
4.7	Representação do circuito do microfone para sinais de baixa amplitude acoplado a um resistor R_L	53
4.8	Diagrama utilizado para obter a impedância de saída r_o	54

4.9	Transmissão de sinal na presença de ruído. Sem amplificação (a) e com amplificação (b) [54].	55
4.10	Diagrama do circuito de amplificação utilizado. 1° estágio: amplificador inversor e 2° estágio: seguidor de voltagem	56
4.11	(a) Generalização para um amplificador operacional. (b) Característica entre o sinal de saída v_o e o sinal de entrada v_i [54].	57
4.12	Modelo de fonte de voltagem controlada pela diferença ($v^+ - v^-$) para um amplificador operacional generalizado.	58
4.13	Modelo para o amplificador inversor (a), e para o seguidor de voltagem (b).	59
4.14	Fluxograma do programa de aquisição.	61
4.15	Significado dos símbolos do fluxograma.	62
4.16	(a) Circuito RC para a associação em série do microfone com o circuito de amplificação.(b) Modelo de impedância.	63
4.17	Curvas de resposta em frequência para $\tau = 2,76$ ms obtido a partir do produto entre a capacitância C do microfone e a resistência R do circuito de amplificação. (a) Módulo $ H $, e (b) fase $\angle H$ da função de transferência do circuito.	64
4.18	Amplitude do sinal fotoacústico para três níveis de amplificação (mínimo, médio e máximo) em função da frequência de modulação óptica. (a) Não normalizado, e (b) normalizado em 200 Hz.	65
4.19	Módulo das funções de transferência para três níveis de amplificação do sinal fotoacústico.	66
4.20	Módulo das funções de transferência ($ H $) para várias temperaturas (desde -50 °C até 100 °C.	66
4.21	Módulo das funções de transferência médias, e ajuste utilizado para correção do sinal fotoacústico para as demais amostras no regime termicamente grosso.	67
4.22	Imagens da configuração experimental. (a) Visão geral do sistema de aquisição. (b) Condensação de água e formação de gelo na base da célula em contato com o ar externo. (c) Circuito amplificador em fase de teste.	70
5.1	Ilustração do tipo de porta-amostra confeccionado para acomodar os compósitos em pó de HAp e Nb_2O_5 [16].	72
5.2	Espectros de difração de raios X para os compósitos da HAp e Nb_2O_5	73
5.3	Curvas experimentais da amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função da frequência (com eixos em escala logarítmica) para facilitar a comparação com os regimes termicamente fino (limite $f^{-1,5}$) e termoelástico (limite f^{-1}).	74
5.4	Curvas de amplitude do sinal fotoacústico multiplicada pela frequência na escala mono-logarítmica em função da raiz da frequência segundo o modelo para o sinal fotoacústico traseiro no regime termicamente grosso.	75
5.5	Difusividade térmica efetiva para os compósitos em pó de HAp e Nb_2O_5	76
5.6	Micrografias (em escala de $5 \mu m$) para os compósitos de HAp e Nb_2O_5 na forma de pó.	77
5.7	Difusividade térmica efetiva para os compósitos de HAp e Nb_2O_5 sinterizados.	78

5.8	Produto entre a amplitude do sinal fotoacústico e a frequência na escala monolog em função de \sqrt{f} no processo de aquecimento (a) e resfriamento (b) para o Gd.	79
5.9	(a) Difusividade térmica do Gd (α_{Gd}) para o ciclo aquecimento/resfriamento de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) $\frac{d}{dT}[\alpha_{Gd}(T)]$ indicando $T_C = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$	80
5.10	(a) Difusividade térmica média para o ciclo da fig.5.9a no intervalo de 0 a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Resultado obtido por A. O. Guimarães (2008) a partir da difusividade térmica do Gd à temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$), e para outras temperaturas através de medidas da fase do sinal fotoacústico com auxílio de métodos numéricos [27].	81
5.11	Curvas de ciclagem térmica para a magnetização com campo $H_{DC} = 500\text{ Oe}$ (a), e amplitude do sinal magnetoacústico com campo $H_{DC} = 800\text{ Oe}$ (b) para o Gd, ambas obtidas por W. Szpak em seu trabalho de doutorado [28].	82
5.12	Calor específico em função da temperatura para o Gd calculado a partir da relação $\alpha = \frac{k}{\rho C}$, com $k = 9\text{ W/mK}$ e $\rho = 7890\text{ kg/m}^3$	82
5.13	Produto entre a amplitude do sinal fotoacústico e a frequência na escala monolog em função de \sqrt{f} no processo de aquecimento (a), e resfriamento (b) para o Nitinol.	83
5.14	(a) Difusividade térmica da amostra de NiTi (α_{NiTi}) para o ciclo aquecimento/resfriamento de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Figura adaptada da medida de DSC obtida por R. R. Pezarini em seu trabalho de mestrado para a mesma amostra de NiTi [69].	84
5.15	DRX da amostra NiTi em função da temperatura (adaptada de [69]).	86
5.16	Difusividade térmica para a amostra de NiTi em função da temperatura obtida via técnica de espelho térmico por R. R. Pezarini [69].	87
A.1	Geometria do modelo proposto considerando uma amostra de 3 camadas.	92
A.2	Simulação da eq.A.5 para 3 valores da difusividade e condutividade térmicas, todas divididas pelos seus respectivos valores (normalizadas) em 10 Hz.	93
A.3	Simulação para comparar $\xi(f)$ com a eq.A.6, ambas divididas pelos seus respectivos valores (normalizadas) em 10 Hz.	94

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros do modelo RG	35
4.1	Parâmetros de operação do microfone sennheiser KE4-211-2	51
5.1	Codificação e propriedades dos compósitos em pó	75
5.2	Codificação e propriedades dos compósitos sinterizados	78
5.3	Comparação entre as temperaturas de transição para as fases austenita e martensita, obtidas pelo método fotoacústico e por DSC.	85

Resumo

Investigou-se o comportamento da difusividade térmica efetiva de compósitos biocompatíveis feitos de hidroxiapatita (HAp) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó antes e após a sinterização a 1000 °C. Em seguida estudou-se as transições de fase em função da temperatura em processos de aquecimento e resfriamento para uma amostra de gadolínio (Gd) e uma amostra de níquel-titânio (NiTi ou Nitinol) via difusividade térmica. No caso da amostra magnetocalórica de Gd detectou-se a transição de fase ferromagnética \rightleftharpoons paramagnética para a temperatura de Curie em torno de $T_C = 18$ °C, tratando-se de uma transição de segunda ordem (não existe calor latente). Para a liga intermetálica de NiTi também foi possível observar a transição entre as fases estruturais martensita \rightleftharpoons austenita (neste caso uma transição de primeira ordem envolvendo calor latente). Com a técnica fotoacústica determinou-se também as temperaturas características das transições da amostra Nitinol, como as temperaturas inicial ($A_s = 50$ °C) e final ($A_f = 80$ °C) de transição para a fase austenita, bem como as temperaturas inicial ($M_s = 45$ °C) e final ($M_f = 25$ °C) para a fase martensita. Com a ciclagem térmica observou-se claramente a ausência de histerese térmica para a amostra magnetocalórica de Gd. No entanto, o mesmo não ocorre para a liga de NiTi, a qual apresenta histerese térmica da ordem de 5 °C entre as temperaturas A_s e M_s . Os valores obtidos para as difusividades térmicas, e os comportamentos observados para as amostras de Gd e NiTi concordam satisfatoriamente com os valores e tendências apresentados na literatura.

Abstract

It was investigated the effective thermal diffusivity behavior for biocompatible composites made of hydroxyapatite (HAp) and niobium pentoxide (Nb_2O_5) powders before, and after sinterization at 1000 °C. Then, it was studied the phase transitions for temperature variations in process of heating and cooling of a sample of gadolinium (Gd) and a sample of nickel-titanium (NiTi or Nitinol) through thermal diffusivity. For the magnetocaloric sample (Gd) it was detected the transition between ferromagnetic \rightleftharpoons paramagnetic phases around a Curie temperature of $T_C = 18$ °C, being a transition of second order (without latent heat). Also for the intermetallic alloy of NiTi it was possible to observe the structural transitions between martensite \rightleftharpoons austenite phases (in this cases, a transition of first order related to a latent heat). The results for the thermal diffusivity of the Nitinol revealed the characteristic temperatures observed for the two phases, like the initial temperature ($A_s = 50$ °C) and final temperature ($A_f = 80$ °C) for austenite phase transition, and the inicial temperature ($M_s = 45$ °C) and final temperature ($M_f = 25$ °C) for martensite transformation. With thermal cycling it was clearly observed an absence of thermal hysteresis for the magnetocaloric sample. However the same doesn't occur with the NiTi alloy, which presents an hysteresis of about 5 °C between A_s and M_s . The values obtained for the thermal diffusivities, and the behaviors observed for the samples of Gd and NiTi agree nicely with the values and the patterns reported in the literature.

Capítulo 1

Apresentação geral

1.1 Estado da arte

A caracterização de materiais é uma das mais antigas formas de engenharia e ciência aplicada, na qual o domínio e habilidade na manipulação de elementos naturais definiram fases importantes da história tecnológica do homem, como: as eras da pedra, do bronze, do ferro e do aço (fig.1.1). Muitos materiais modernos evoluíram da metalurgia, que por sua vez evoluiu da mineração, dos materiais cerâmicos, e o uso do fogo.

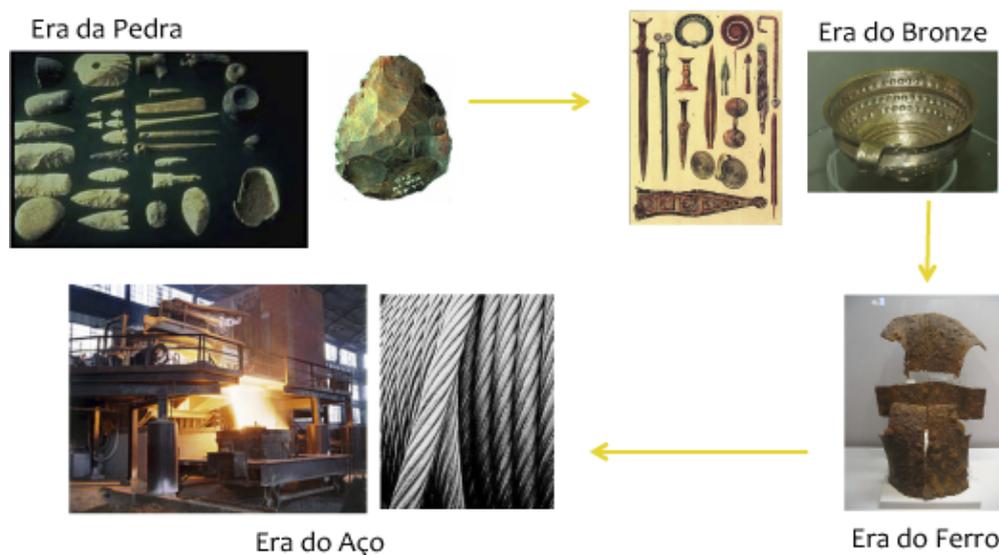
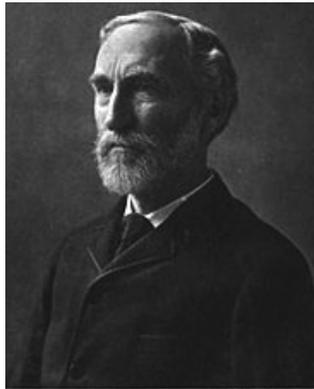


FIGURA 1.1: Elementos que marcaram algumas eras tecnológicas do homem.

No final do século XIX ocorreu um grande avanço na compreensão de materiais devido à demonstração feita pelo cientista americano Josiah Willard Gibbs

(fig.1.2) [1], de que as propriedades termodinâmicas relacionadas à estrutura atômica para várias fases da matéria relacionam-se também com as propriedades físicas do material.



J. Willard Gibbs

FIGURA 1.2: Josiah Willard Gibbs [1].

Muito do que se conhece sobre os materiais atualmente é fruto de intensas pesquisas realizadas no século XX, principalmente devido aos avanços na física e química, durante as grandes guerras mundiais (“quentes e frias”), bem como a corrida espacial. O desenvolvimento de ligas metálicas especiais e de cerâmicas de silício e/ou carbono para a construção de veículos espaciais permitiram explorar o espaço e entendê-lo melhor.

A ciência dos materiais possibilitou o desenvolvimento de tecnologias revolucionárias como os plásticos, os semicondutores e os biomateriais. Com a produção de novos materiais cada vez mais complexos e industrializados, muitas técnicas de caracterização foram desenvolvidas para estudá-los. Algumas técnicas de caracterização não destrutivas adquiriram enorme importância tanto para as áreas de física e química aplicadas como nas áreas medicinais, farmacêuticas, biológicas, engenharias e outras em que preservar a integridade da amostra é crucial para se obter resultados confiáveis e aceitáveis pelas comunidades científicas em diversos ramos do conhecimento. Neste contexto, as técnicas fototérmicas chamam a atenção não apenas por possuírem caráter não destrutivo, mas por serem aplicáveis para muitos tipos de materiais, estando estes na forma sólida, líquida ou gasosa. Além disso, essas técnicas são extremamente sensíveis e se aplicam para diferentes fontes de excitação, variando desde feixes de partículas como

elétrons, prótons ou neutrons, até feixes de radiação eletromagnética como raios gama, X, luz ultravioleta, visível, infravermelha e microondas [2].

O termo “fototérmico” se refere à produção de calor devido à absorção de luz por determinado material absorvedor. Um exemplo de efeito fototérmico é o aquecimento da pele quando exposta aos raios solares (fig.1.3). Na verdade é possível classificar como efeito fototérmico vários fenômenos decorrentes do aquecimento de um material por absorção de radiação eletromagnética. Destacam-se: o efeito fotoacústico, que é a produção de ondas de pressão devido à absorção periódica de luz, a variação do índice de refração da amostra ou do meio ao redor da mesma (por exemplo o ar), a deformação elástica da amostra, e a alteração na emissão de radiação infravermelha mediante o acúmulo de energia térmica no volume da amostra. Portanto, com o auxílio de modelos teóricos e métodos de detecção é possível determinar várias propriedades térmicas, ópticas, microscópicas e estruturais correlacionando-as com grandezas físicas que são alteradas dependendo do efeito fototérmico medido.



FIGURA 1.3: O efeito fototérmico provocado pelo sol sentido na pele.

1.2 Motivação e objetivos

A motivação principal desta tese foi sem sombra de dúvidas explorar de maneira otimizada o potencial da técnica de detecção do sinal fotoacústico traseiro, como ocorre na célula fotoacústica aberta (OPC - *Open Photoacoustic Cell*). A necessidade de caracterizar termicamente via difusividade térmica materiais porosos em geral, sem que os mesmos passassem por qualquer processo de transformação contribuiu para os esforços demandados aqui. Neste caso uma atenção especial foi dada aos compósitos biocompatíveis de hidroxiapatita e pentóxido de nióbio com várias frações mássicas, inicialmente na forma de pó, e posteriormente na forma de pastilhas sinterizadas. Além disso, o desejo de investigar a sensibilidade da técnica proposta aqui para avaliar processos termodinâmicos em função da temperatura contribuiu para definir alguns dos objetivos listados a seguir. Um exemplo é a possibilidade de observar via difusividade térmica efeitos de transições de fase de primeira e de segunda ordem sob condições semelhantes às adotadas em outras técnicas comerciais como difração de raios X que permite detectar transições estruturais mas com algumas limitações dependendo do tipo de amostra, a de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Scanning Callorimetry*), a de flash pulsado [3], ou pelo método de Angstrom [4], que operam em geral à pressão constante (como a pressão ambiente de 1 atm ao nível do mar). Os objetivos deste trabalho foram:

- Projetar e construir uma célula fotoacústica com variação de temperatura e controle de umidade.
- Desenvolver um programa de aquisição de dados para varredura em frequência que permita a modulação óptica de forma mecânica (via chopper), e por sinal TTL (via amplificador lock-in).
- Verificar a dependência em frequência do sinal fotoacústico para diferentes temperaturas e fatores de amplificação.
- Estudar em conjunto com medidas de difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) o comportamento da difusividade térmica efetiva de compósitos biocompatíveis de hidroxiapatita e pentóxido de nióbio, primeiramente na forma de pó, e após sinterização a 1000 °C.
- Determinar a difusividade térmica de amostras de níquel-titânio (Nitinol) e de gadolínio (Gd) em função da temperatura para processos de aquecimento

e resfriamento, afim de detectar transições de fase de primeira ordem (para a liga intermetálica Nitinol) e de segunda ordem (para a amostra de Gd).

1.3 Organização da tese

- Capítulo 2: Faz-se uma revisão bibliográfica sobre compósitos biocompatíveis produzidos por técnicas da metalurgia do pó pelo grupo de materiais biocompatíveis do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá (DFI-UEM). Também discute-se sucintamente sobre o efeito magnetocalórico, materiais que o apresentam e refrigeração magnética. As duas últimas seções são dedicadas à liga intermetálica de NiTi (Nitinol) e algumas considerações básicas sobre a termodinâmica de transições de fase.
- Capítulo 3: Descreve-se os princípios do efeito fotoacústico e algumas das principais técnicas aplicadas na caracterização espectroscópica e térmica de materiais.
- Capítulo 4: Tentou-se detalhar todo desenvolvimento experimental empregado para controlar a temperatura e umidade da célula, amplificar o sinal fotoacústico detectado e realizar a aquisição de dados em função da frequência de modulação óptica afim de avaliar previamente a dependência da célula para vários fatores de amplificação e várias temperaturas. Finalmente são apresentadas algumas fotos da célula e do arranjo experimental montado.
- Capítulos 5: Apresentam-se e discutem-se os resultados para os materiais revisados no capítulo 2.
- Capítulo 6: Conclui-se sobre os testes em frequência apresentados no capítulo 4 e os resultados do capítulo 5. São apresentadas algumas perspectivas de estudo para os compósitos biocompatíveis sinterizados, e investigações de outras amostras que apresentam transição de fase em função da temperatura, além de melhorias no arranjo experimental e na própria célula fotoacústica, visando a portabilidades e redução de custo da técnica.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Compósitos biocompatíveis de HAp e Nb₂O₅

A hidroxiapatita (ou HAp) é extensivamente estudada em seu estado natural ou, por exemplo, em revestimentos formados por alguma técnica como o processo de pulverização a plasma, empregado quando há a necessidade de formar uma camada muito fina sobre um substrato metálico como o titânio (Ti), a platina (Pt) ou em algumas ligas com outros metais [5, 6]. Recentemente o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é aplicado na composição de vários objetos tecnológicos como: sensores de umidade, filmes finos usados na fabricação de capacitores, dispositivos eletrocromicos, superfícies catalíticas e cerâmicas finas [7]. A necessidade de se obter novos materiais a serem empregados principalmente na substituição de partes ósseas do corpo (ou quando não correspondem às suas funções normais) tem conduzido muitos estudos em várias áreas de pesquisa [8–10]. Por exemplo, o fosfato de cálcio que ao se cristalizar em hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) apresenta-se como uma cerâmica biocompatível e bioativa [11]. Observa-se para essas cerâmicas que a quantidade relativa de cálcio e fosfato é muito próxima a dos ossos e dentes humanos [9, 12]. Devido à razão $Ca/P = 1,67$, sendo o cálcio a substância mais estável e menos solúvel entre os dois elementos, este material seria uma ótima opção a ser empregado na substituição de partes do corpo humano. Entretanto, tal cerâmica é muito frágil, de maneira que suas propriedades físico-mecânicas são muito baixas em comparação com as do osso natural. Esse problema pode ser contornado adicionando-se ou misturando-se outros materiais com o objetivo de melhorar algumas propriedades como: baixa densidade, boa resistência mecânica e a corrosão, não conter elementos tóxicos,

e apresentar ótima conformabilidade segundo a função do membro no corpo. A partir das técnicas envolvidas na metalurgia do pó é possível obter materiais compósitos para diversas aplicações. Por exemplo, um material que pode ser misturado à hidroxiapatita é o elemento nióbio (Nb) ou óxido de nióbio, em que o mesmo é biocompatível, apresenta ótimas propriedades mecânicas, é um material refratário, resistente à corrosão, e é encontrado em abundância no Brasil, contribuindo para o baixo custo do mesmo ao ser estudado ou empregado na confecção de inúmeros dispositivos em muitas áreas tecnológicas.

Em trabalhos realizados por W. J. Nascimento [12, 13], investigou-se as propriedades mecânicas para várias pressões de compactação de pastilhas sinterizadas de HAp misturadas com diferentes concentrações de Nb_2O_5 . Por essas pesquisas conduzidos pelo grupo de biomateriais do departamento de física da UEM em conjunto com o G.E.F.F. [12–15], tem-se como motivação parcial deste trabalho estender o estudo sobre as misturas de HAp e Nb_2O_5 através da técnica fotoacústica. O método fotoacústico proposto servirá para determinar a difusividade térmica efetiva de tais precursores, ou seja, antes de qualquer processo ou tratamento térmico, de compactação, químico, e outros que geralmente são executados em rotas de preparo na metalurgia do pó.

A caracterização térmica de meios porosos desperta interesse em várias áreas tecnológicas como a própria metalurgia do pó, na indústria farmacêutica, na engenharia de isolamento térmico, entre outras. Contudo, a análise da difusão de calor em meios porosos se torna relativamente difícil devido às suas estruturas complicadas. Desde que as propriedades térmicas das fases sólida e fluída são diferentes, a forma como o sólido é interconectado pode afetar a condução de calor substancialmente. Muitas aproximações teóricas e experimentais foram desenvolvidas para descrever a propagação de energia térmica em materiais porosos, cada uma com suas limitações [16–19].

2.2 O efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (designado por EMC) repousa-se na variação da temperatura de determinado material quando este interage com a aplicação ou remoção de um campo magnético externo, e está associado às alterações na entropia magnética e na magnetização do material em questão. O EMC foi reportado primeiramente em 1881 por Emil Warburg (1846 - 1931) que ao aproximar uma massa de ferro de um campo magnético intenso notou que a mesma esquentava [20]. Apesar da descoberta de Emil Warburg, tal fato permaneceu irrelevante por cerca de 40 anos até que Peter Debye e Willian Francis Giaque propuseram de maneira independente um método de resfriamento denominado por desmagnetização adiabática [21, 22]. Essas propostas ocorreram praticamente na mesma época em que Heike Kamerlingh Onnes falecera (1853 - 1926). Onnes havia dado os últimos passos rumo à temperatura cada vez mais próxima do zero absoluto (0 K ou $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$) empregando técnicas de resfriamento a partir de gases liquefeitos, como o hélio que é a substância com a menor temperatura de liquefação (4,2 K ou $-268,95\text{ }^\circ\text{C}$ para o isótopo de hélio-4, e 3,2 K ou $-269,95\text{ }^\circ\text{C}$ para o hélio-3).

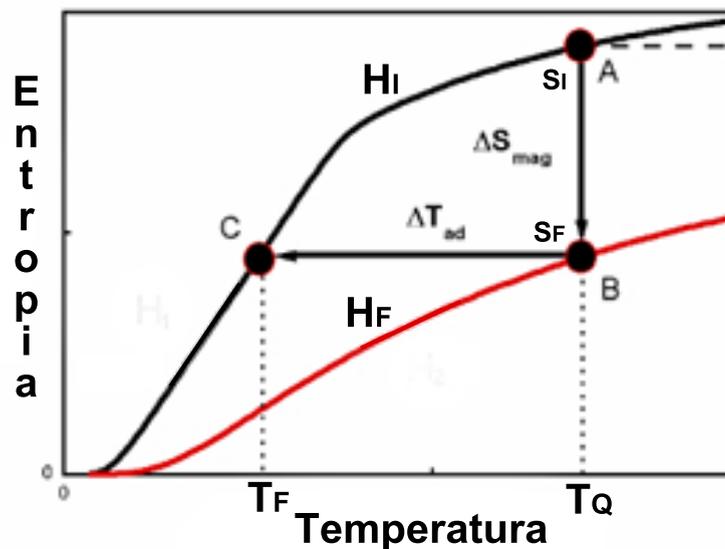


FIGURA 2.1: Curva para entropia em função da temperatura absoluta para um dado material ao interagir com um campo magnético inicial H_I (em preto) e final H_F (em vermelho) sendo $H_F > H_I$.

O processo de desmagnetização adiabática pode ser resumido a partir da fig.2.1 que mostra a entropia total em função da temperatura absoluta para um

dado material magnético. Verifica-se que ambas as curvas para a entropia crescem monotonicamente com o aumento da temperatura, e com base no ponto *A* situado sobre a curva em preto, observa-se que a entropia diminui com a aplicação de um campo magnético final H_F maior do que o campo inicial H_I , deslocando-se para o ponto *B* (curva em vermelho). Isso se deve à interação entre o material e o campo magnético aplicado, em que ocorre maior ordenamento magnético (maior alinhamento dos spins) para H_F do que para H_I , reduzindo assim a entropia magnética do mesmo. Se no processo de aplicação do campo magnético H_F ocorrer troca de calor entre o material e o meio o qual ele se encontra (por exemplo, com um reservatório ou banho térmico à temperatura constante T_Q) então a diferença entre os valores das entropias final e inicial é dada por $[\Delta S_{Mag}(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_F} - S(T)_{H_I})_T]$ e designada por variação da entropia magnética ou isotérmica do material. Isolando-se termicamente o material que agora se encontra no estado entrópico *B*, de maneira que o mesmo não realize troca de calor com o meio (processo adiabático) tem-se que, ao remover o campo magnético H_F (desmagnetização adiabática) e aplicar novamente um campo H_I , a temperatura do material diminui de T_Q para T_F deslocando-se para o estado térmico *C* (novamente a curva em preto). A diferença de temperatura experimentada pelo material é dada por $[\Delta T_{Ad}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H_F} - T(S)_{H_I})_S]$, e é designada por variação da temperatura adiabática ou isentrópica do material. Neste ponto o EMC pode ser redefinido de maneira analítica com base na variação dessas duas grandezas termodinâmicas (entropia magnética e temperatura) de um material ao interagir com um campo magnético externo.

A verificação experimental da refrigeração por desmagnetização adiabática foi realizada em 1933, quando Giauque e MacDougall alcançaram 0,25 K para um sal paramagnético de sulfato de gadolínio ($Gd_2(SO_4)_2(H_2O)_8$) partindo de uma temperatura de 1,5 K e aplicação de um campo magnético variável de aproximadamente 0,8 Tesla [23–25]. A partir daí vários avanços foram obtidos na refrigeração de materiais com o auxílio do EMC. Um desses avanços ocorrera no desenvolvimento de materiais no laboratório Ames (Iowa-EUA) em 1997, quando Karl A. Gschneidner e Vitalij Percharysky descobriram o efeito magnetocalórico gigante (EMCG) numa amostra de $Gd_5Ge_2Si_2$ em torno de 276 K (2,85 °C) [23]. Essa descoberta evidenciou o potencial de aplicação do EMC no resfriamento de objetos à temperaturas usuais (entre -20 e 40 °C ou 253 e 313 K), e de certa forma impulsionou outras pesquisas em novos materiais para a mesma finalidade. Com

isso algumas empresas, inclusive multinacionais como a Toshiba já se esforçaram para construir um dos primeiros refrigeradores com base no EMC, que no mercado de eletrodomésticos estaria classificado como um aparelho da linha branca (os ditos “ecologicamente corretos”) [26].

O EMC pode ser mensurado por métodos diretos e indiretos. As técnicas de medida direta consistem em obter a variação de temperatura gerada num material magnetocalórico em resposta à alteração do campo magnético aplicado, enquanto que as técnicas indiretas consistem em determinar outras grandezas termodinâmicas como a magnetização e o calor específico em função da temperatura. Ambas as técnicas apresentam vantagens e desvantagens em vários aspectos do ponto de vista teórico e experimental. Geralmente os materiais magnetocalóricos empregados como refrigerantes nestes dispositivos são esferas feitas com o lantânio gadolínio (Gd) ou ligas metálicas de gadolínio e disprósio (GdDy). Por apresentar uma temperatura de Curie (T_C) em torno de 294 K ou 21 °C e conseqüentemente um máximo EMC nesta temperatura, o Gd tem sido empregado como um material padrão, cujas as propriedades magnéticas e térmicas são tidas como referência em trabalhos relacionados à eficiência do efeito magnetocalórico e de transporte térmico de novos materiais [23–28].

A utilização do EMC como tecnologia alternativa para a refrigeração, tanto à temperatura ambiente quanto à temperaturas mais baixas, por exemplo, para aplicações criogênicas apresenta várias vantagens em comparação com os métodos tradicionais e atuais, algumas delas são: ausência de gases compostos por cloro, flúor e carbono (CFCs) ou por hidrogênio, cloro, flúor e carbono (HCFCs) que degradam a camada de ozônio e agravam o efeito estufa, o sistema de troca de calor pode ser fabricado de maneira mais compacta, e o consumo de energia poderia ser reduzido. A fig.2.2 ilustra os processos termodinâmicos para o resfriamento magnético comparado com o método empregado em sistemas que utilizam a compressão de gases.

Neste contexto, as pesquisas por novos materiais conhecidos como “superparamagnéticos” capazes de apresentar um EMC elevado a partir de campos magnéticos menos intensos (até 0,2 Tesla por exemplo) são de grande interesse pela comunidade científica voltada ao ramo de ciência dos materiais magnetocalóricos, e engenharias limpas e sustentáveis [29]. Os métodos e materiais necessários para a produção de ímãs permanentes cada vez mais intensos e menores já foi dominada a algum tempo, sendo bem difundidos em vários setores da

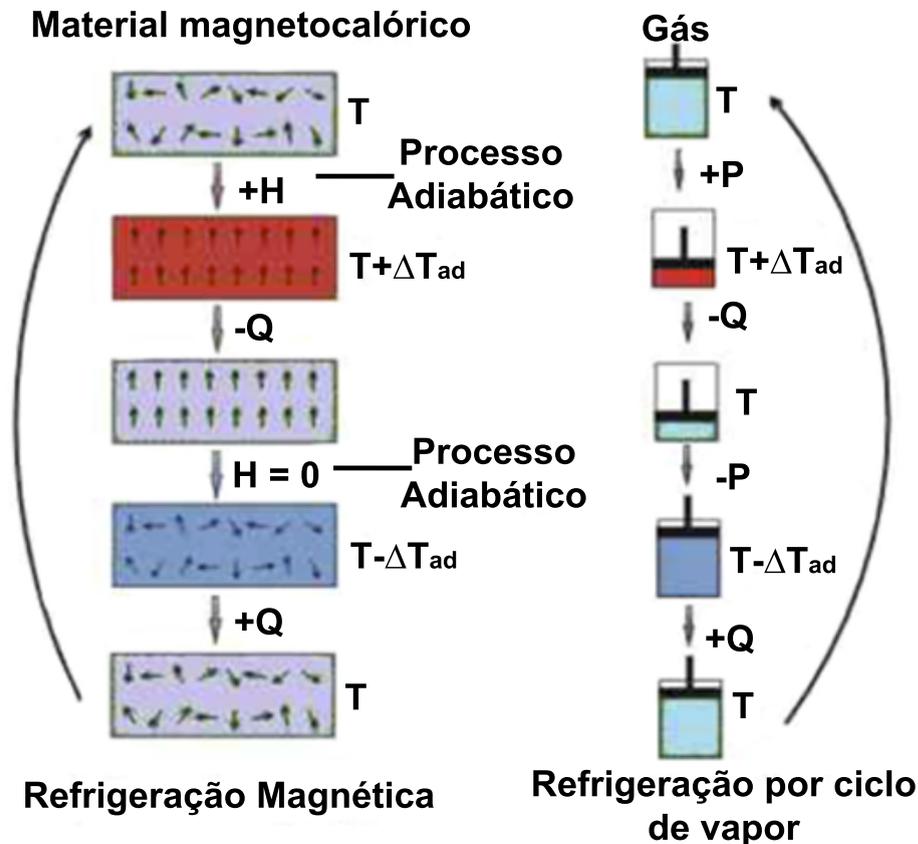


FIGURA 2.2: Analogia entre a refrigeração magnética e a que utiliza ciclo convencional com vapor de gases, em que H = campo magnético externo; Q = quantidade de calor; P = pressão; ΔT_{ad} = variação adiabática da temperatura [26].

indústria, principalmente devido ao avanço tecnológico de sistemas de armazenamento de dados em massa como ocorreu na área da informática com a invenção do disco rígido ou HDD (*Hard Disk Drive*), no qual o controle do movimento da cabeça responsável pela leitura de dados sobre o disco é realizada por um pequeno, porém intenso imã permanente composto por neodímeo, ferro e boro (NdFeB). Portanto é possível destacar algumas propriedades que os materiais magnetocalóricos devem apresentar ao serem destinados à refrigeração magnética, como:

- Uma transição de primeira ordem próxima à temperatura ambiente induzida por campo magnético, de maneira a utilizar a alteração na entropia associada.
- Alta capacidade de refrigeração q , a qual fornece a quantidade de calor capaz de ser transportada da parte fria para a parte quente dos dissipadores ou trocadores de calor em um ciclo de refrigeração, sendo dado pela eq.2.1:

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T)_{\Delta H} dT \quad (2.1)$$

Assim, é evidente que a capacidade de refrigeração q se torna maior com grandes variações da entropia para uma determinada diferença de temperatura.

- Ausência de histerese magnética, ou se existir, que seja muito baixa, de modo a não influenciar no EMC devido à reorientação de domínios ou dipolos magnéticos em casos em que o campo magnético aplicado externamente seja alternado.
- Baixo calor específico C_p , pois materiais com alto C_p armazenam mais energia térmica, o que conseqüentemente demandaria mais energia para aquecê-lo ou mais trabalho para resfriá-lo, além de reduzir a variação da entropia diminuindo dessa maneira o fator q .
- Terem custos reduzidos e não serem tóxicos, pois uma das limitações na aplicação de alguns materiais são os preços elevados dos precursores, bem como as rotas de preparo, além de alguns conterem elementos tóxicos como o arsênio (As). Compostos baseados em metais de transição ou cerâmicas manganitas são uma alternativa para o barateamento dos materiais com EMC à temperaturas usuais. Outros materiais com EMC significativo, baratos e inofensivos à saúde humana são compostos de lantâneo, ferro e silício (LaFeSi)[24, 25, 28, 30].

2.3 Liga de níquel-titânio: Nitinol

Basicamente uma liga é composta por dois ou mais metais, ou por elementos metálicos e não-metálicos. Classifica-se uma liga de acordo com as fases sólidas presentes na mesma. Por exemplo: uma liga metálica pode apresentar apenas uma fase cristalina (liga homogênea), ou uma mistura de várias fases cristalinas (liga heterogênea). Do ponto de vista químico, uma liga nada mais é do que uma solução sólida, a qual pode apresentar apenas uma fase, ou várias fases. Já, uma liga ou composto intermetálico pode ser formado por uma liga embebida em outro metal puro (como o Aço (FeC) embebido em Ni), ou um metal puro embebido em outro metal puro (como Ni e Ti). A diferença entre a liga intermetálica e as demais ligas é que os elementos que compõem a liga intermetálica estão distribuídos de maneira extremamente organizada em nível atômico.

A fama da liga intermetálica de NiTi (Nitinol) teve início em 1958 com o engenheiro químico e metalurgista William J. Buehler (fig.2.3a) quando trabalhava no laboratório de artilharia naval (NOL - *Naval Ordnance Laboratory*) situado na cidade de White Oak (no estado de Maryland - EUA). Buehler foi designado para auxiliar no desenvolvimento de materiais metálicos com o propósito de serem aplicados no nariz de veículos de reentrada atmosférica, acoplados aos mísseis nucleares da série Polaris desenvolvidos pela marinha dos Estados Unidos (fig.2.3b)[31]. Inicialmente, a única contribuição de Buehler neste projeto foi informar propriedades físicas e mecânicas de alguns metais e ligas já existentes para serem empregados em simulações computacionais assistidas. Tais cálculos tentavam simular o aquecimento de objetos durante a reentrada na atmosfera terrestre. O papel informacional de Buehler logo se tornou intediante fazendo-o pensar sobre algum material diferente que fosse capaz de suportar as condições drásticas envolvidas no processo de reentrada. Ele logo pensou sobre as propriedades de algumas ligas intermetálicas compostas apenas por dois elementos seguindo uma proporção estequiométrica simples, as quais geralmente possuem temperatura de fusão elevada [32].

Na época Buehler consultou um livro sobre ligas metálicas binárias que fora publicado por Max Hansen (*Constitutions of Binary Alloys*) [33]. O livro continha uma coleção de diagramas de fase em função da composição e da temperatura para várias ligas formadas por dois elementos metálicos. Para começar ele selecionou 60 compostos intermetálicos para estudar. Em seguida, reduziu de 60



FIGURA 2.3: a) Willian J. Buehler em 1968, na foto ele faz uma demonstração com um fio de Nitinol. Quando uma corrente elétrica percorre o fio aquecendo-o, o mesmo assume a forma da palavra “Innovations”. b) Míssil Polaris A-3 armado com ogiva nuclear, desenvolvido para ser lançado por submarinos da marinha americana e real (britânica) [31, 32].

para 12 compostos com base nas propriedades que lhe interessavam. Dentre as 12 ligas, um composto equiatômico de níquel-titânio (NiTi) apresentou uma resistência expressiva contra impactos e maior ductilidade comparada às outras 11 ligas. Enquanto trabalhavam fundindo ligas de NiTi com um forno a arco, Buehler e seu assistente de fundição vivenciaram um comportamento curioso sobre as barras de NiTi recém preparadas. Eles fizeram 6 ligas, e a primeira delas com temperatura em torno da ambiente (menor do que 100 °C) foi derrubada no chão por Buehler propositalmente, pois tratava-se de um método de investigação comumente utilizado em metalurgia, o qual analisa o som produzido pelo material após o impacto com outro corpo. Buehler notou que para a barra mais fria de NiTi o som era muito amortecido, parecido com o de uma barra de chumbo. Neste instante ele pensou que o processo de fusão empregado havia comprometido a estrutura cristalina da liga, criando microfaturas em todo o volume da mesma. Para verificar se esse realmente era o motivo do som abafado, ele atirou ao chão as outras barras que ainda estavam quentes, e o som produzido por elas parecia com o som de sinos, cujo amortecimento sonoro era menor. Intrigado com este comportamento sonoro ele decidiu esfriar a barra mais quente num bebedouro, e em seguida atirou-a ao chão, cujo o som foi parecido com o da primeira barra (novamente foi um som abafado). Além dessa descoberta, Buehler observou outras

características metalográficas que completavam o comportamento único da liga de níquel-titânio. Em 1959 ele decide se concentrar apenas na liga equiatômica de NiTi e nas propriedades até então novas que ela apresentava nomeando-a por NITINOL (*Níquel Titanium Naval Ordnance Laboratory*) [32].

Em 1962 o cientista Frederick E. Wang (fig.2.4a) se uniu ao grupo de pesquisa de Buehler no laboratório de artilharia naval (NOL). A perícia em cristalografia de Wang desempenhou um papel vital para um entendimento mais completo das características do Nitinol. Além disso, sem a contribuição de Wang, o desenvolvimento e a aplicação comercial da liga de NiTi poderia ter sido mais limitada.

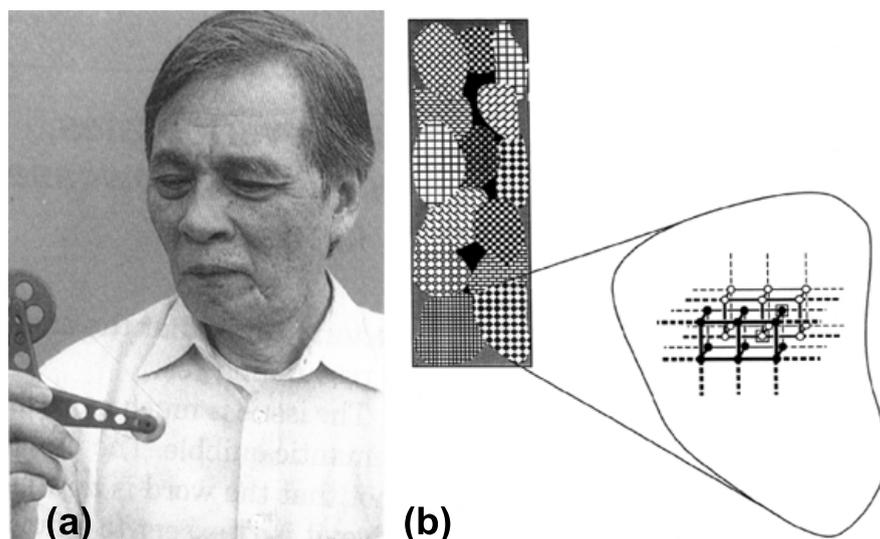


FIGURA 2.4: a) Frederik E. Wang. b) Diagrama de um metal policristalino. Cada sub-área dentro do retângulo representa um grão, cuja forma, tamanho e orientação da rede cristalina são aleatórias. As áreas em preto representam os espaços vãos entres os grãos. A ampliação à direita mostra a estrutura da fase austenita (cúbica de corpo centrado) para a rede cristalina do Nitinol: Os cubos são entrelaçados de forma que cada vértice ocupa o centro de outro cubo. A distância entre o centro de um cubo e o vértice do outro cubo é menor do que a distância entre dois vértices vizinhos. Assim, os vizinhos mais próximos de cada átomo de Ni (pontos em branco) são 8 átomos de Ti (pontos em preto) enquanto que cada átomo de Ti está rodeado por 8 átomos de Ni [32].

Para que um metal apresente o efeito de memória de forma como ocorre para o Nitinol, algumas propriedades estruturais são necessárias. A primeira delas é apresentar uma fase sólida conhecida como austenita (devido ao metalurgista britânico William Chandler Roberts-Austen, 1843-1902) existente em regimes de alta temperatura. Outra propriedade observada no resfriamento do metal é a capacidade da fase austenita se transformar ou deformar em outra fase sólida com estrutura cristalina mais complicada denominada por martensita (devido ao

metalógrafo alemão Adolf Karl Gottfried Martens, 1850-1914). A transição ou transformação austenita \rightleftharpoons martensita geralmente ocorre num intervalo de temperatura característico, e em alguns casos específicos, a transição de austenita para martensita pode ocorrer por aplicação de esforço mecânico (induzida por *stress* ou *strain*). A sequência de formação dessas fases começa abaixo da temperatura de fusão da liga. Em torno de 700 a 600 °C a estrutura cristalina é desordenada e do tipo cúbica de corpo centrado (BCC - *Body-Centered Cubic*). Abaixo dessas temperaturas até o intervalo de temperatura onde ocorre a transição ou transformação (TTR - *Transformation Temperature Range*) austenita \rightleftharpoons martensita, a estrutura do cristal é ordenada e cúbica de corpo centrado (apenas austenita, denominada também por B2 ou do tipo cloreto de cério (CsCl) conforme as figuras 2.4b e 2.5). Conforme o resfriamento da liga através do intervalo de temperatura de transformação (TTR), seus átomos se reorganizam num processo similar à deformação de cisalhamento, formando a fase martensita que possui uma estrutura do tipo monoclinica mais complexa e é conhecida também por B19' [32, 34]. O intervalo de temperatura de transição da liga de NiTi pode ser variada entre 100 °C até abaixo da temperatura de liquefação do nitrogênio (-195,8 °C) apenas variando as proporções de (Ni) e (Ti) ou através de ligas ternárias pela adição de pequenas concentrações de outros elementos metálicos como: Cobalto (Co), Ferro (Fe), Vanádio (V), e outros [32].

A liga de NiTi é formada por um conjunto de pequenos grãos monocristalinos todos com tamanho, forma e orientação distribuídos aleatoriamente. Para que uma peça de Nitinol permaneça com um formato qualquer é preciso aquecê-la até aproximadamente 500 °C mantendo-a sobre um molde ou forçando-a na forma desejada. O processo de aquecimento somado à restrição de movimento do material faz com que os átomos na fase austenita se reorganizem no interior dos grãos obedecendo o formato imposto. Como ilustra a fig.2.4b, na fase austenita cada átomo de Ni está cercado por 8 átomos de Ti e vice-versa. Desse modo, a liga de NiTi em sua forma original pode ser resfriada desde a fase austenita pura até a região de temperatura de transição austenita \rightleftharpoons martensita sem alterar a forma inicial, mesmo que ocorra a transição para a fase martensita. Se o material resfriado é forçado em diferentes direções, algumas regiões na fase martensita irão sofrer deformações de cisalhamento, porém em nível atômico (numa porção da rede cristalina comparada à separação entre os átomos que a constitui). No entanto, é possível a ocorrência de deformação plástica não reversível

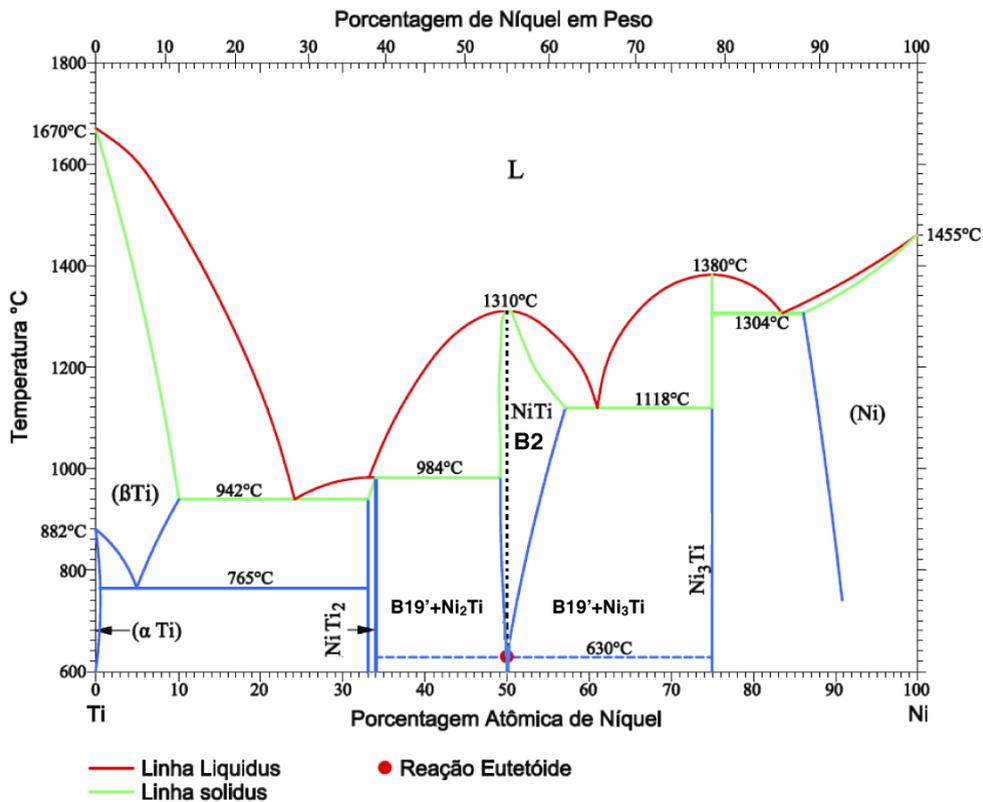


FIGURA 2.5: Diagrama de fases para o sistema binário de Ni e Ti [34].

se na região da liga de Nitinol em que se aplica determinado esforço mecânico a deformação (*strain*) ultrapassar cerca de 8 % [32]. Quando se aquece a liga de Nitinol deformada, o movimento dos átomos da rede aumenta. Para comportar tal movimento devido à agitação térmica, os átomos assumem a configuração da fase austenita, que por sua vez restaura a forma inicial da peça. Em metais que não possuem memória de forma, a deformação do mesmo provoca o rearranjo entre os grãos, pois os átomos da estrutura cristalina de cada grão estão fortemente ligados aos seus vizinhos e praticamente sem mobilidade alguma. Assim, é impossível que o grão retorne exatamente à mesma posição inicial. Se o processo de recuperação da forma inicial do Nitinol for restringido por algum objeto ou sistema, então surgirá uma força capaz de realizar trabalho, ou pressionar o objeto que por ventura interrompe a liga de NiTi de assumir seu formato original. O efeito de memória de forma não é exclusivo do Nitinol, observa-se o mesmo efeito, porém com uma certa limitação em outras ligas como: cobre-zinco (CuZn) (“latão”), cobre-zinco-alumínio (CuZnAl), ouro-cádmio (AuCd), ferro-platina (FePt), índio-cádmio (InCd), ferro-níquel (FeNi), níquel-alumínio

(NiAl) e aço inoxidável [32]. As diferenças do Nitinol com relação a essas ligas incluem suas vantagens físicas e mecânicas como: alta capacidade de deformação e restauração, resistência à corrosão, biocompatibilidade e fácil alteração do intervalo de temperatura de transição austenita \rightleftharpoons martensita apenas pelo controle nas proporções de Ni e Ti da liga (fig.2.6a).

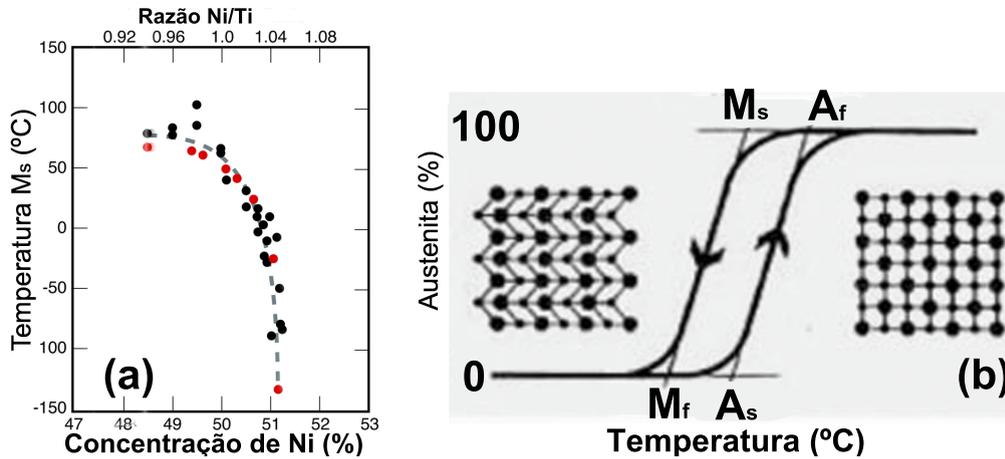


FIGURA 2.6: (a) Dependência da temperatura inicial (M_s) de transição para a fase martensita em função da porcentagem de Ni na liga Nitinol. (b) Diagrama generalizado identificando as temperaturas de transição para a austenita (A_s e A_f) no aquecimento, e para martensita (M_s e M_f) no resfriamento da liga de NiTi, bem como a histerese térmica característica do Nitinol e para transições estruturais ou de primeira ordem [35, 36].

Geralmente, no intervalo de temperatura de transformação de austenita para a martensita e vice-versa é comum identificar 4 temperaturas características (ver figura 2.6b), por exemplo: para o resfriamento do Nitinol, a temperatura cuja a fase martensita tem início denomina-se por M_s (*Martensite start*), e a temperatura a qual o processo de transformação da fase martensita finaliza denomina-se por M_f (*Martensite final*). Já no aquecimento do Nitinol, designa-se por A_s a temperatura cuja transformação da fase austenita se inicia, e a temperatura onde a transição para a austenita é finalizada denota-se por A_f . O processo de aquecimento e resfriamento apresenta um histerese térmica, em que a amplitude da mesma dependerá da composição e do histórico de preparo da liga de NiTi. Um outro efeito, conhecido como superelasticidade ou pseudoelasticidade também é observado no Nitinol. Este efeito é devido à transição da fase austenita em martensita provocada por aplicação de stress, enquanto o esforço mecânico estiver atuando sobre a liga ela irá manter a deformação apenas na região transitada para a fase martensita, assim que a carga de stress deixa de atuar o material

rapidamente retorna à forma original. O efeito de superelasticidade acontece apenas para temperaturas acima de A_f .

Existem vários métodos para caracterizar as temperaturas iniciais (A_s e M_s) e finais (A_f e M_f) de transição austenita \rightleftharpoons martensita para a liga de NiTi. Curvas características obtidas por algumas das principais técnicas de caracterização estão apresentadas na fig.2.7: A primeira curva é obtida via calorimetria diferencial de varredura (DSC), fig.2.7a, e a fig.2.7b mostra uma curva determinada por análise de deformação e restauração mecânica (BFR - *Bend Free Recovery*). Ambas são obtidas em função da temperatura da liga.

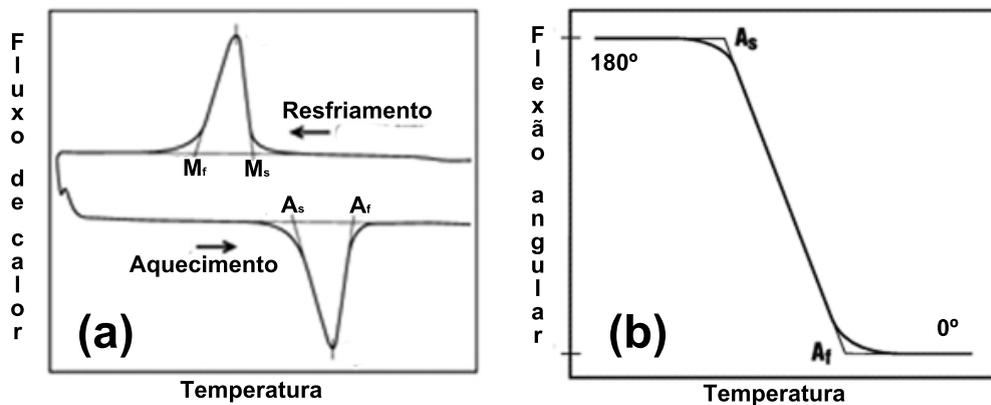


FIGURA 2.7: Curvas de DSC (a) e BFR (b) empregadas para determinar as temperaturas de transição A_s , A_f , M_s e M_f da liga de NiTi [36].

Dependendo da técnica de caracterização adotada (por exemplo, DSC, difração de raios X, de neutrons e resistividade elétrica) é comum observar para várias amostras de Nitinol a ocorrência de uma fase conhecida por fase R. Trata-se de uma estrutura do tipo romboédrica (por isso chama-se fase R). No entanto, essa fase não carrega as mesmas propriedades que a fase martensita do tipo monoclinica (B19') responsável pelo efeito de memória de forma ou o efeito da superelasticidade. Geralmente a fase R compete com a fase martensita (B19'), em alguns casos pode ser discreta e em outros pode ser expressiva, especialmente no processo de resfriamento, antes da transição para a fase B19', e desaparecendo conforme se resfria mais a liga (em que a mesma transita totalmente para a fase martensita B19'). Também é possível observar a ocorrência da fase R no processo de aquecimento, antes da transição para a fase austenita (A_s). A fase R já era observada desde 1970, mas só após os trabalho de Ling e Kaplow em 1981 é que a

mesma foi identificada de forma correta [37]. Atualmente, as propriedades cristalográficas e termodinâmicas da fase R são bem conhecidas, mas ainda provocam várias interpretações duvidosas na caracterização do Nitinol, e costumam-se associar à fase R qualquer problema apresentado pelo material, dando origem muitas vezes à famosa frase: “deve ser a fase R!”. Classifica-se a fase R em simétrica e assimétrica: a fase R simétrica é observada tanto no aquecimento quanto no resfriamento da liga de NiTi, e a mais comum é a assimétrica, observada apenas no processo de resfriamento. A fase R se torna mais pronunciada pela adição de elementos como, ferro (Fe), cobalto (Co), e cromo (Cr), podendo ser amenizada adicionando-se outros elementos, por exemplo: cobre (Cu), platina (Pt) e paládio (Pd) [37].

A aplicação comercial do Nitinol se desenvolveu vagarosamente por causa de alguns problemas relacionados à manufatura, como a dificuldade envolvida no processo de fundição, tratamento térmico e custo elevado dos materiais com alta pureza, principalmente o elemento Ti, o qual geralmente é cotado com elevado valor de mercado por apresentar ótimas propriedades mecânicas, de biocompatibilidade, e ópticas, servindo como meio ativo para a produção da cor branca (obtida a partir do dióxido de titânio (TiO_2)). Buehler e Wang refinaram o processo de produção do Nitinol tentando eliminar qualquer propriedade que julgavam indesejável para um produto com fins comerciais e industriais [32]. Em 1967 Wang organizou e liderou um encontro para tratar sobre as possíveis aplicações do Nitinol, no qual foram discutidos 13 artigos sobre o material. O primeiro produto feito de NiTi de sucesso foi fabricado pela Raychem Corporation's CryofitTM (atual AeroFitTM [38]), a qual resolveu o problema de acoplamento hidráulico em condutos de fluídos nos caças americanos F-14 (projetados e montados pela Grumman Aerospace Corporation) [39]. Conforme o conhecimento e o domínio na produção da liga foram avançando, outras aplicações diversas surgiram, algumas delas nas áreas de ortodontia (protese dentária, aparelhos de correção da arcada dentária, tratamentos de canal e etc.), óptica ocular (em armações para óculos com propriedade de memória de forma), atuadores térmicos (relés, interruptores e válvulas em geral), medicina, entre outras mais. Um ótimo exemplo revolucionário da aplicação do Nitinol na medicina é apresentado na fig.2.8. Trata-se de um filtro para tratar embolia pulmonar patenteado em 1989 pelo radiologista Morris Simon, e sua implantação em veias ou artérias é feita com o auxílio de um cateter. O formato do mesmo é controlado a partir do fluxo de uma solução salina com

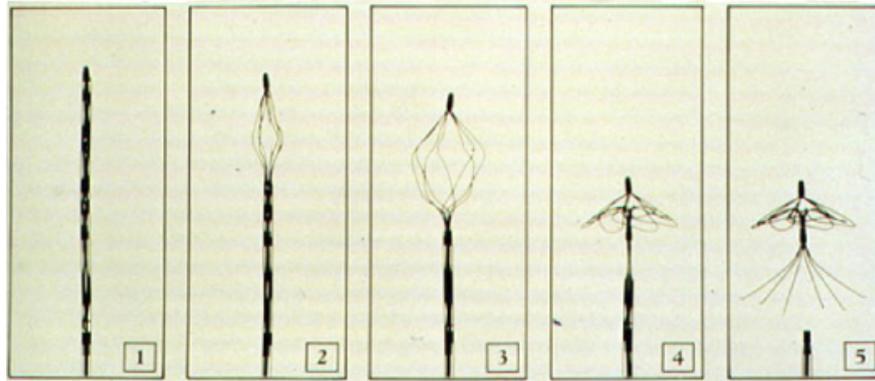


FIGURA 2.8: Filtro de Simon para tratar embolia pulmonar [32].

temperatura menor do que a temperatura do corpo humano, e garante que o dispositivo permaneça na fase martensita (B19') acomodado no interior do cateter (fig.2.8-1), uma vez que o filtro é liberado no local desejado, a liga passa a transitar para a fase austenita (B2), cujas temperaturas A_s e A_f estão em torno da temperatura do corpo (36 e 37 °C), assim o filtro passa a adquirir sua forma funcional parecida com um cogumelo, retendo coágulos que poderiam obstruir vias pulmonares. (figs.2.8-2 a 5) [32]. Outro dispositivo similar ao filtro de Simon mas com função diferente é o *stent* feito de Nitinol (fig.2.9). *Stents* são utilizados para desobstruir ou expandir vasos, veias ou artérias sanguíneas. É aplicado muitas vezes na desobstrução de artérias coronárias periféricas bloqueadas parcialmente por placas de coágulos ou gorduras (por exemplo, no procedimento de angioplastia). Outras artérias tratadas com *stents* são a carótida, ilíacas e femoral. Devido às compressões e esforços mecânicos externos que essas regiões estão sujeitas, *stents* flexíveis feitos de Nitinol são mais recomendados [40].

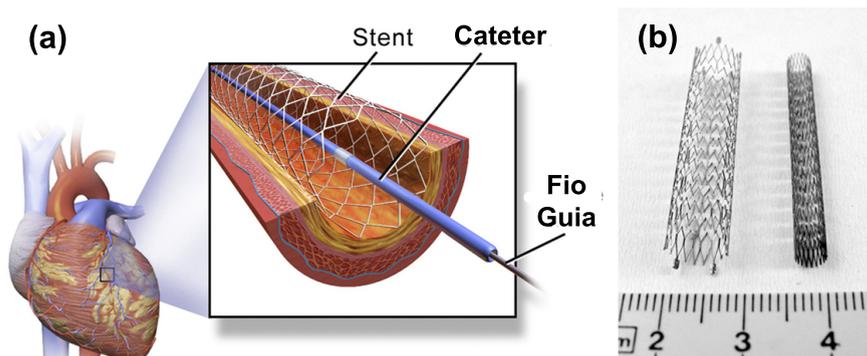


FIGURA 2.9: (a) Ilustração de um stent aplicado em angioplastia cardíaca. (b) fotos de *stents* de NiTi para desobstrução de artérias ou vasos sanguíneos periféricos [40].

2.4 Breve descrição termodinâmica para transições de fase

2.4.1 Regra das fases de Gibbs

A princípio pode-se ilustrar o fenômeno de transição de fase para um sistema constituído por uma ou mais substâncias com o auxílio do diagrama da fig.2.10a, em que para um dado material que absorve ou libera energia, o mesmo está sujeito a alterar seu estado físico em função das grandezas do meio em que se encontra (como temperatura, pressão, campo elétrico e/ou magnético, potencial químico, etc.), bem como da quantidade de energia demandada em cada processo.

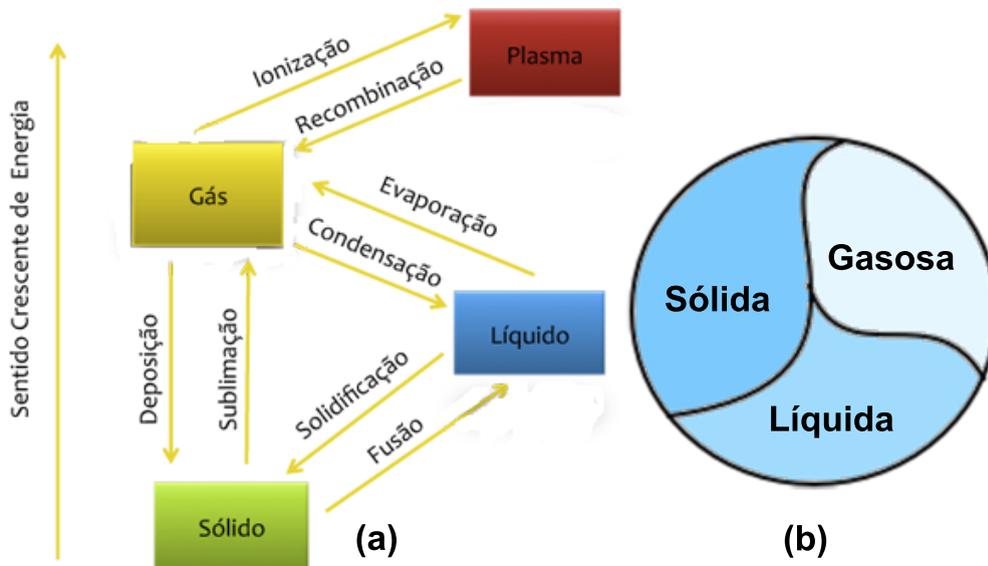


FIGURA 2.10: (a) Simples ilustração para transições de fase. (b) Ilustração da coexistência de várias fases em um sistema isolado.

Pode-se iniciar a análise sobre transições de fase a partir da seguinte questão: Quantas variáveis de estado são necessárias para descrever a fase de um sistema? Supondo um sistema isolado com um número K de substâncias (componentes químicos) e um número P de fases (sólido, líquido, gasoso, etc.), então cada fase pode ser compreendida como uma fração do sistema todo (como ilustra a fig.2.10b). Dessa maneira escreve-se a primeira lei da termodinâmica para cada fase,

$$dU^i = T^i dS^i - p^i dV^i + \sum_{l=1}^K \mu_l^i dN_l \quad (2.2)$$

em que dU , dS , dV e dN são quantidades infinitesimais de energia, entropia, volume e partículas do sistema termodinâmico respectivamente, T , p e μ são a temperatura (em Kelvin), pressão e potencial químico do sistema respectivamente, de maneira que $i = 1, 2, \dots, P$ representa cada fase P existente, e $l = 1, 2, \dots, K$ representa cada elemento químico contido no sistema. Nesta formulação para a primeira lei da termodinâmica a energia U^i da i -ésima fase é uma função das variáveis extensivas S^i , V^i , N_1^i, \dots, N_K^i . Observa-se que U^i depende de $K + 2$ variáveis (pois até o momento não considerou-se termos como interações com campo elétrico ou magnético). Contabilizando todas as fases P , então tem-se $P(K + 2)$ variáveis de estado extensivas. No equilíbrio termodinâmico teremos para os parâmetros intensivos as seguintes condições:

$$\begin{cases} T^1 = T^2 = \dots = T^P & \text{Equilíbrio térmico,} \\ p^1 = p^2 = \dots = p^P & \text{Equilíbrio mecânico,} \\ \mu^1 = \mu^2 = \dots = \mu^P & \text{Equilíbrio químico.} \end{cases}$$

Considerando um sistema com duas fases (por exemplo, sólido e líquido) e dois componentes químicos (A e B), no equilíbrio termodinâmico, quando $T^{sol} = T^{liq}$, $p^{sol} = p^{liq}$, $\mu_A^{sol} = \mu_A^{liq}$ e $\mu_B^{sol} = \mu_B^{liq}$ tem-se que:

$$\begin{cases} dU^{sol} = T^{sol}dS^{sol} - p^{sol}dV^{sol} + \mu_A^{sol}dN_A^{sol} + \mu_B^{sol}dN_B^{sol} & \text{Sólido,} \\ dU^{liq} = T^{liq}dS^{liq} - p^{liq}dV^{liq} + \mu_A^{liq}dN_A^{liq} + \mu_B^{liq}dN_B^{liq} & \text{Líquido.} \end{cases}$$

Como a energia é extensiva escreve-se a mesma na forma $dU^{sol} + dU^{liq} = dU^{(sol+liq)}$:

$$dU^{(sol+liq)} = T(dS^{sol} + dS^{liq}) - p(dV^{sol} + dV^{liq}) + \mu_A(dN_A^{sol} + dN_A^{liq}) + \mu_B(dN_B^{sol} + dN_B^{liq}),$$

logo,

$$dU^{(sol+liq)} = TdS^{(sol+liq)} - pdV^{(sol+liq)} + \mu_A dN^{(sol+liq)} + \mu_B dN^{(sol+liq)}$$

Desta maneira conclui-se para este caso que o número de equações para a energia do sistema será igual a 1, e o de parâmetros extensivos será igual a 4. Generalizando, no equilíbrio termodinâmico um sistema com P fases terá $P - 1$ equações para a energia.

A partir dessas considerações, e de que P determina não apenas o número de fases mas também a proporção ocupada por cada fase (por exemplo o volume ocupado por cada uma), Josiah W. Gibbs deduziu uma relação dada pela equação 2.3 entre o grau de liberdade F baseado no número de parâmetros intensivos necessários para descrever o estado físico de um sistema. Tal relação ficou conhecida como “regra das fases de Gibbs” [41, 42].

$$F = K + 2 - P - R \tag{2.3}$$

Exemplos:

$$\left\{ \begin{array}{ll} K = \text{N}^\circ \text{ de componentes químicos do sistema} & He_2 + Ar_2 \rightarrow K = 2, \\ P = \text{N}^\circ \text{ de fases existentes} & \text{Sólida, líquida e gasosa} \rightarrow P = 3, \\ R = \text{N}^\circ \text{ de possíveis reações químicas} & 2H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O + \text{Energia} \rightarrow R = 1. \end{array} \right.$$

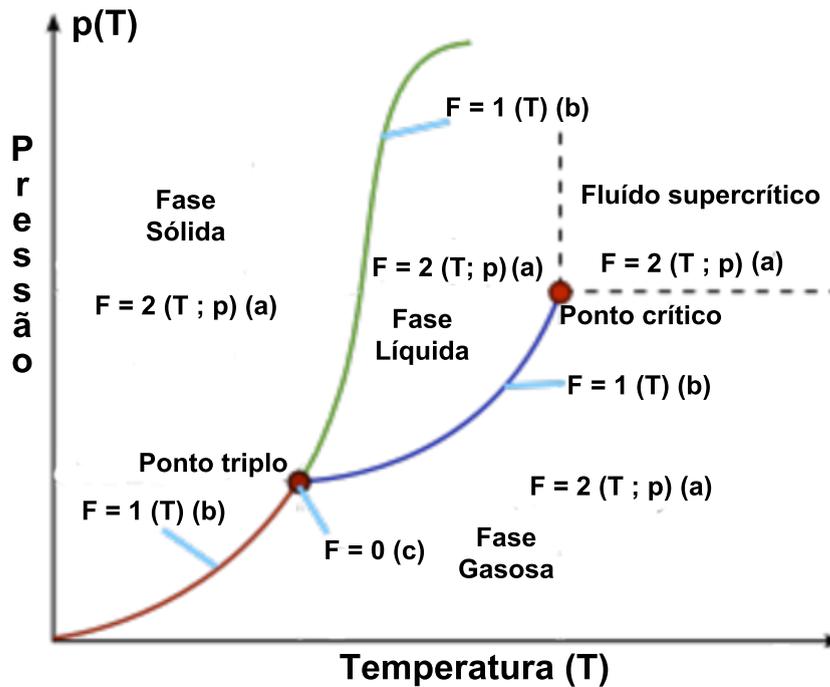


FIGURA 2.11: Diagrama de fases para a água e possíveis valores para a eq.2.3.

Para ilustrar a validade da regra das fases de Gibbs pode-se supor um sistema isolado de volume constante (V) contendo uma quantidade de água (H_2O), no qual teria-se as seguintes possibilidades para a eq.2.3 (apresentadas também na fig.2.11) :

- a) Quando existir apenas a fase gasosa:

Como existe apenas um componente químico (H_2O) no sistema e na forma de vapor, então $K = 1$, $P = 1$ e $R = 0$, pois, para o sistema isolado assume-se a ausência de reações químicas. Assim a eq.2.3 fornece dois graus de liberdade para as variáveis intensivas ($F = 2$), sendo elas a pressão (p) e a temperatura (T). Uma vez que o volume (V) é constante, a fase de vapor ocupa-o completamente.

- b) Quando existirem as fases vapor e líquida em equilíbrio termodinâmico:

Para as fases vapor e líquido coexistindo em equilíbrio termodinâmico dentro do volume V , temos que $K = 1$, $P = 2$ e $R = 0$. Logo $F = 1$ variável intensiva, sendo ela a temperatura (T). Neste caso a pressão de vapor $p(T)$ assume rapidamente um valor de equilíbrio.

- c) Quando existirem as fases vapor, líquida e sólida em equilíbrio termodinâmico:

Neste caso tem-se $K = 1$, $P = 3$ e $R = 0$. Portanto $F = 0$, ou seja, o grau de liberdade sobre qualquer variável intensiva é nulo. Isto significa que a pressão (P) e a temperatura (T) são constantes. Este estado é conhecido no diagrama de fases como “ponto triplo” do sistema.

2.4.2 Parâmetros de ordem

Em 1937 Lev D. Landau sugeriu uma descrição para várias transformações estruturais e não estruturais (por exemplo, transformações relacionadas com dipolos elétricos ou magnéticos) nas transições de fase por meio de um “parâmetro de ordem” [43]. Tal parâmetro designado por Ψ deve representar uma diferença qualitativa, porém principal entre as várias fases coexistentes de um sistema. Por exemplo, no ponto crítico de uma substância (como a H_2O ou o CO_2) poderia-se escolher como parâmetro de ordem a diferença entre as densidades das fases líquida e gasosa ($\Psi = \rho_{liq} - \rho_{gas}$), neste caso Ψ tenderia a zero, pois no ponto crítico não é possível distinguir a densidade da fase líquida da fase gasosa, ou seja, $\rho_{liq} \approx \rho_{gas}$. Ainda para o mesmo caso do ponto crítico poderia-se escolher como parâmetro de ordem a diferença entre outras grandezas como a diferença entre os volumes ($V_{gas} - V_{liq}$, considerando um sistema em que o número de partículas fosse constante) ou até mesmo entre as entropias ($S_{gas} - S_{liq}$) das fases presentes. Em muitos casos a tarefa de determinar um parâmetro de ordem para uma transição de fase pode ser complicada. Para um entendimento qualitativo

acerca de várias transições de fase, a primeira pergunta que normalmente se faz repousa na possibilidade de Ψ existir.

Geralmente o que se observa em muitas transições de fase é um comportamento descontínuo de $\Psi(h)$, em que h representa alguma grandeza intensiva a qual é possível ser controlada ou monitorada como a temperatura, pressão, potencial químico, campo elétrico ou magnético, etc. Logo, $\Psi = \pm \frac{\partial G}{\partial h} \Big|_N$, com G sendo a energia livre de Gibbs. Assim, tem-se que:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{N,p,\dots} \quad (2.4)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{N,T,\dots} \quad (2.5)$$

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} \Big|_{N,T,\dots} \quad (2.6)$$

em que M é o momento de dipólo magnético. O calor específico C_p é dado por:

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{N,p,\dots} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_{N,p,\dots} \quad (2.7)$$

A classificação sobre o tipo de transição de fase é feita analisando-se o comportamento de $\Psi(h)$.

2.4.2.1 Transição de primeira ordem

Quando $\Psi = \pm \frac{\partial G}{\partial h}$ é descontínuo, então a transição de fase é classificada como sendo de primeira ordem. No caso em que $\Psi(h) = S(T)$ então $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ será descontínua na transição de fase. Um exemplo que ilustra bem o comportamento dos parâmetros de ordem acima é a grande diferença entre as entropias da água líquida e do vapor de água no ponto de evaporação sob pressão e temperatura constante (ao nível do mar com $p = 10^5$ Pa ou 1 atm, e temperatura $T = 100$ °C). Isso é caracterizado por uma descontinuidade na entropia $S(T)|_{N,p}$, e uma divergência no calor específico $c_p(T)|_{N,p}$. Esses comportamentos estão ilustrados na fig.2.12. Uma classificação mais moderna diz que toda transição de fase de primeira ordem envolverá uma energia de calor latente dada pela eq.2.8.

$$\Delta Q_{Latente} = T_{Transição} \cdot (S_{gas} - S_{liq}) \quad (2.8)$$

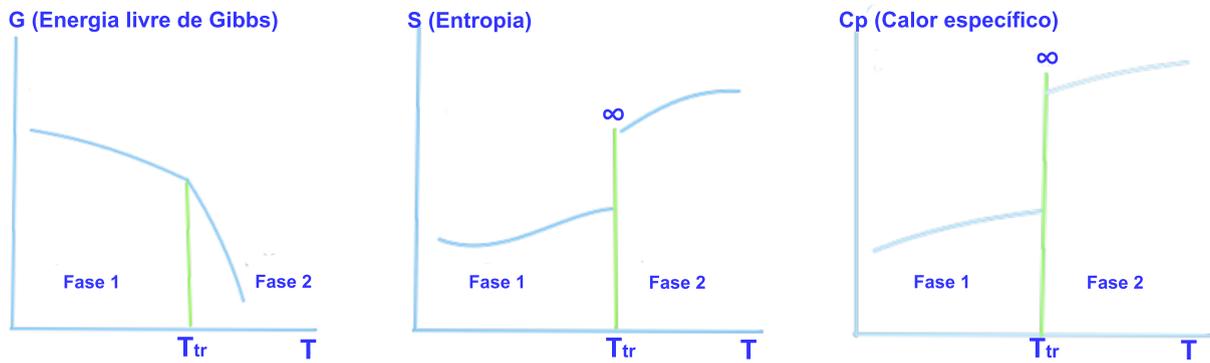


FIGURA 2.12: Ilustração para o comportamento da energia livre de Gibbs e dos parâmetros de ordem (entropia e calor específico a pressão constante de 10^5 Pa) observados nas transições de primeira ordem de vários sistemas termodinâmicos, como ocorre para a água à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

2.4.2.2 Transição de segunda ordem

Quando $\Psi = \pm \frac{\partial G}{\partial h}$ é contínuo, então a transição é classificada como sendo de segunda ordem ou de ordem maior. Com isso, se $\Psi(h) = S(T)$ então $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ será contínua na transição de fase, mas poderá apresentar um mal-comportamento do ponto de vista matemático, ou seja as derivadas à esquerda e à direita na temperatura de transição são distintas (fig.2.13). Derivadas de segunda ordem como o calor específico (C_p) apresentam uma descontinuidade ou divergência no ponto de transição.

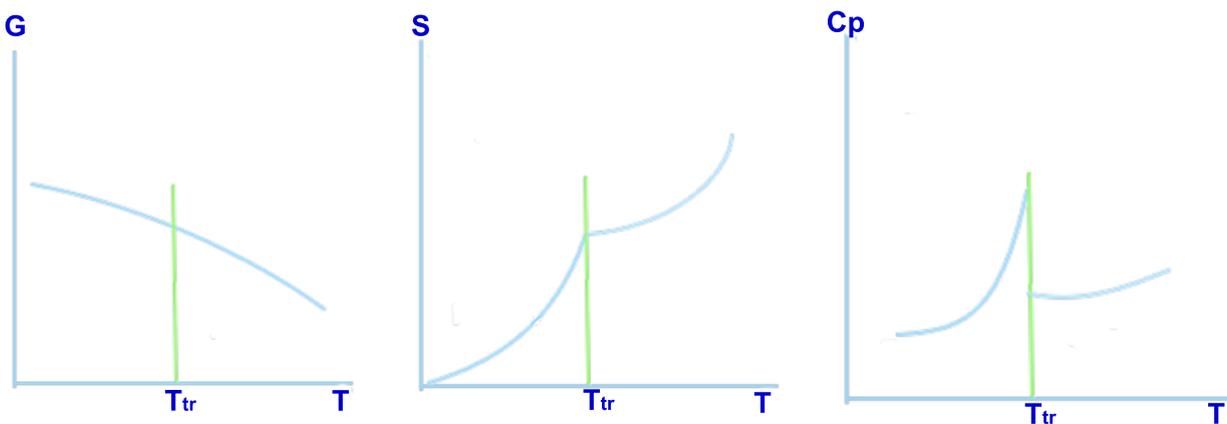


FIGURA 2.13: Comportamento da energia livre de Gibbs e dos parâmetros de ordem S e C_p observados nas transições de segunda ordem.

Geralmente a primeira derivada da energia livre de Gibbs possuem uma característica do tipo tangente perto da transição, fazendo com que as curvas das derivadas de segunda ordem como o C_p tenham a aparência da letra grega lambda (λ). Por esse motivo, as transições de

segunda ordem são denominadas por transições do tipo λ . Um exemplo típico é a transição de fluido para superfluido do ${}^4\text{He}$ em $T = 2,17\text{ K}$ ou $T = -270,98\text{ }^\circ\text{C}$.

2.4.2.3 Entalpia

A partir da equação de Euler para um sistema termodinâmico isolado (eq.2.9), pode-se obter a entalpia (H) do sistema via transformada de Legendre. tem-se que:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (2.9)$$

$$\begin{cases} U + PV = TS + \mu N \\ H = U + PV = TS + \mu N \rightarrow \text{Entalpia.} \end{cases} \quad (2.10)$$

diferenciando a eq.2.10 tem-se:

$$\begin{cases} dH = dU + pdV + Vdp & \text{como } dU = TdS - pdV + \mu dN \\ \text{então,} \\ dH = TdS + Vdp + \mu dN \rightarrow \text{Diferencial total da entalpia.} \end{cases} \quad (2.11)$$

Assim como a energia U , a entalpia H é um potencial termodinâmico e depende da entropia (S), da pressão (p), e do número de partículas (N) do sistema. Portanto, se a entalpia H for conhecida, então todas as outras quantidades podem ser obtidas através de derivadas parciais:

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N,\dots} \quad (2.12)$$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N,\dots} \quad (2.13)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p,\dots} \quad (2.14)$$

Com isso é possível obter o calor específico à pressão constante C_p diretamente da entalpia do sistema, dado por:

$$\begin{cases} C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{.Substituindo } T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N,\dots} \quad \text{então,} \\ C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_{p,N,\dots} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N,\dots} \rightarrow \text{Calor específico a pressão constante.} \end{cases} \quad (2.15)$$

A partir dessa relação para o calor específico podemos usá-lo como parâmetro de ordem Ψ na classificação de transições de fase que ocorrem em condições cuja a pressão do sistema é constante (fig.2.14). A importância disso é que muitas transições estudadas atualmente ocorrem à pressão atmosférica. Além das transições, podem existir reações químicas ocorrendo nas mesmas condições.

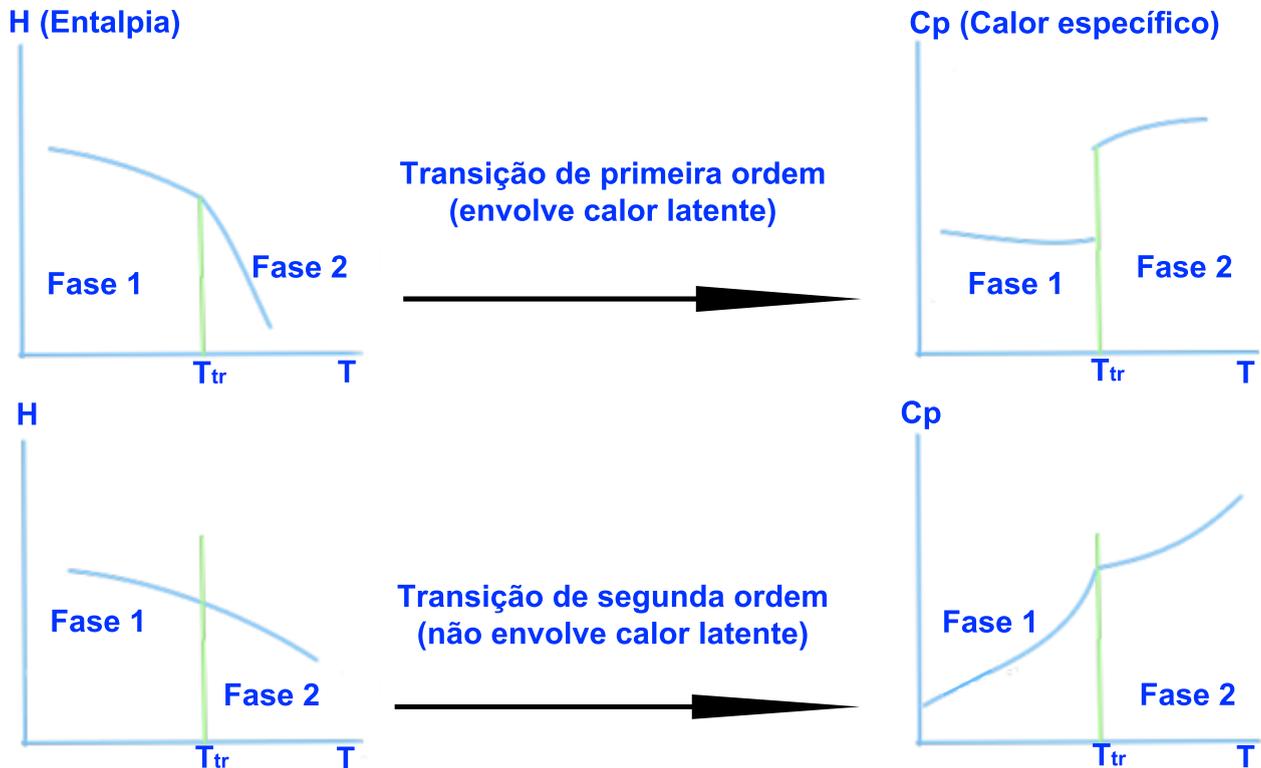


FIGURA 2.14: Calor específico à pressão constante $C_p(T)$ como parâmetro de ordem Ψ a partir da derivada primeira da entalpia $H(T)$ do sistema.

Capítulo 3

Efeito fotoacústico e métodos de detecção

3.1 Introdução

O efeito fotoacústico data desde 1880 quando Alexander Graham Bell realizava testes com o “fotofone” (Figura 3.1: um entre vários inventos de Bell para a telecomunicação, neste caso sem o uso de fios). Durante alguns testes, ele escutou um som intermitente que surgira da incidência periódica (ou modulada) da luz do sol sobre um pedaço de selênio acoplado a um tubo de escuta. Também era possível escutar o som com outros materiais sólidos no formato de diafragma capazes de vedar o tubo mostrado na Figura 3.2 [44–47].

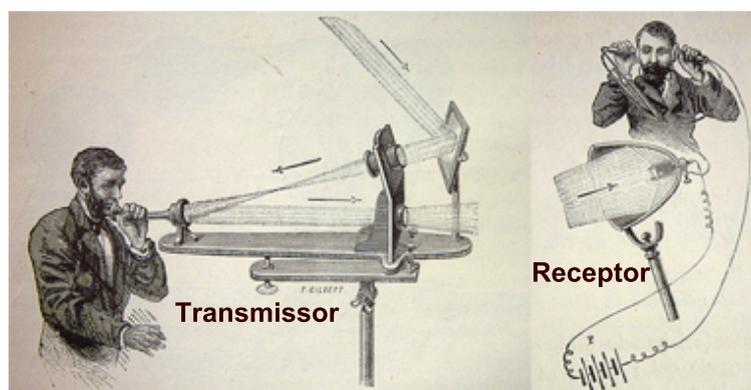


FIGURA 3.1: Ilustração do funcionamento do fotofone criado por Bell [44].

Em 1881 Bell publicou um trabalho detalhado de suas investigações sobre o efeito fotoacústico. Neste trabalho ele descreveu que a amplitude do som audível poderia variar conforme a natureza do material iluminado (i.e., para materiais porosos e com coloração

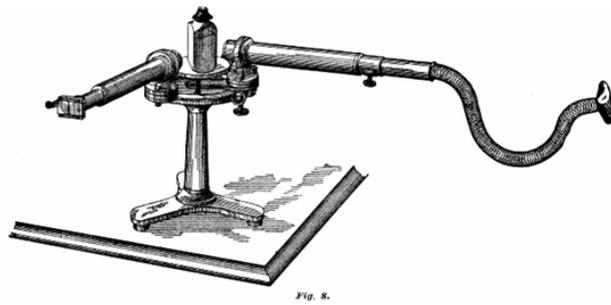


FIGURA 3.2: Tubo de escuta pelo qual Bell teria detectado o efeito fotoacústico [45, 46].

escura, a amplitude sonora era maior). Bell associou a geração do sinal acústico com a expulsão de certa quantidade de gás que estaria aprisionado nos poros superficiais da amostra [45]. Devido às limitações tecnológicas da época, vários cientistas como Rayleigh, Mercadier, e Preece tentaram explicar o efeito, no entanto, com um caráter qualitativo. Cerca de 90 anos após os relatos de Bell, Parker (1973), ao realizar estudos com gases através do efeito fotoacústico detectou e descreveu teoricamente a origem do sinal que vinha das janelas de sua célula. Apesar da teoria proposta por Parker ser aplicada para o seu caso específico, várias considerações feitas por ele contribuíram para a formulação de uma teoria mais geral sobre o efeito fotoacústico originado por materiais sólidos. Em 1975 e 1976 Allan Rosencwaig e Allen Gersho propuseram uma teoria (conhecida por teoria RG ou modelo RG) para explicar o efeito fotoacústico em sólidos. O modelo apresentado por eles descreve que para um material sólido no interior de uma célula acústica preenchida com certa quantidade de gás e um microfone, o sinal fotoacústico dependerá da variação de pressão no gás próximo à superfície deste material, bem como da propagação dessa perturbação pelo gás até o microfone. A variação de pressão na parcela de gás adjacente à amostra sólida depende da flutuação periódica da temperatura nessa região, de modo que a expressão exata para a distribuição de temperatura na interface amostra-gás foi determinada no modelo RG, enquanto que, a perturbação propagante no gás foi obtida de maneira aproximada [47]. Nas próximas seções deste capítulo será feita uma descrição geral sobre o efeito fotoacústico e alguns métodos de como detectá-lo.

3.2 Efeitos de interação entre luz e matéria

O princípio para geração do efeito fotoacústico advem do calor produzido em um material devido à absorção de radiação que incide periodicamente no mesmo (por exemplo um feixe de luz intermitente). O processo de absorção de uma onda eletromagnética com determinada energia, e a posterior relaxação não radiativa dá origem a uma fonte de calor que pode estar distribuída sobre todo o volume ou concentrada na superfície de incidência do material absorvedor.

A produção de calor por absorção de radiação é denominada por efeito fototérmico, o qual pode ser detectado por sensores térmicos, acústicos, ópticos, magnéticos, ou até mesmo um conjunto de sensores se for necessário medir ou analisar vários sinais derivados do calor gerado da interação da luz com o material [2]. Atualmente existem várias técnicas para caracterização de materiais baseadas no efeito fototérmico, e a escolha de uma ou outra dependerá da propriedade a ser mensurada. Os métodos de detecção poderão diferir em vários aspectos como: sensibilidade, custo, praticidade ou simplicidade, portabilidade, consumo de energia, destrutivo ou não destrutivo para a amostra, entre outros [16]. O diagrama da fig.3.3 apresenta uma abstração de alguns fenômenos físicos capazes de produzir o efeito fototérmico.

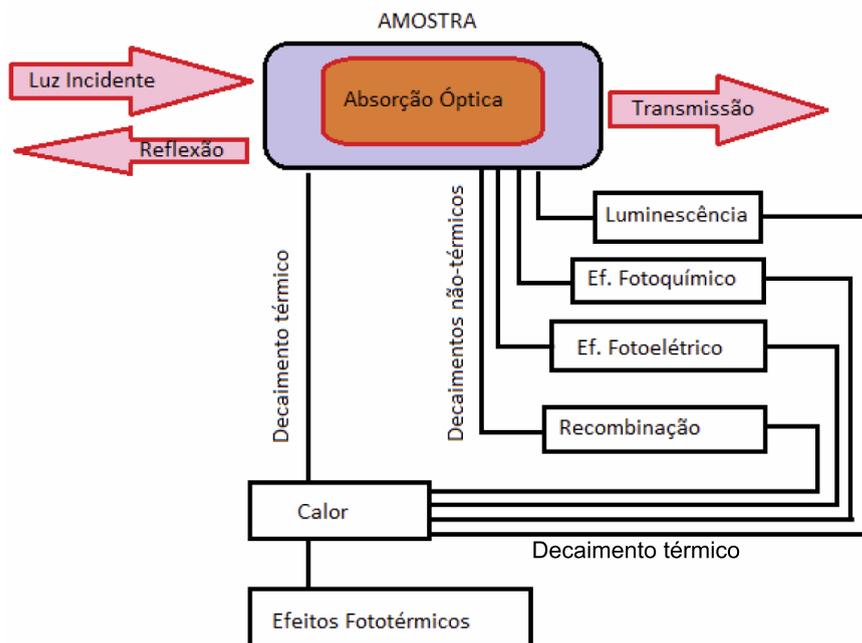


FIGURA 3.3: Processos diretos e indiretos que geram o efeito fototérmico [16, 48].

A priori temos determinado material no estado fundamental, e devido à absorção de radiação o mesmo atingirá um estado de maior energia (estado excitado). Posteriormente

vários efeitos decorrentes do processo de restauração do estado fundamental podem ocorrer, sendo eles: decaimento não radiativo (aquecimento do material), não radiativo seguido por decaimento radiativo (emissão de radiação ou partículas ionizantes), reações químicas, entre outros efeitos como reabsorção de energia e relaxação térmica por diferentes regiões do material. A partir da figura 3.4 é possível destacar alguns efeitos de restauração do estado fundamental por relaxação térmica, os quais associam-se às diferentes técnicas de detecção.

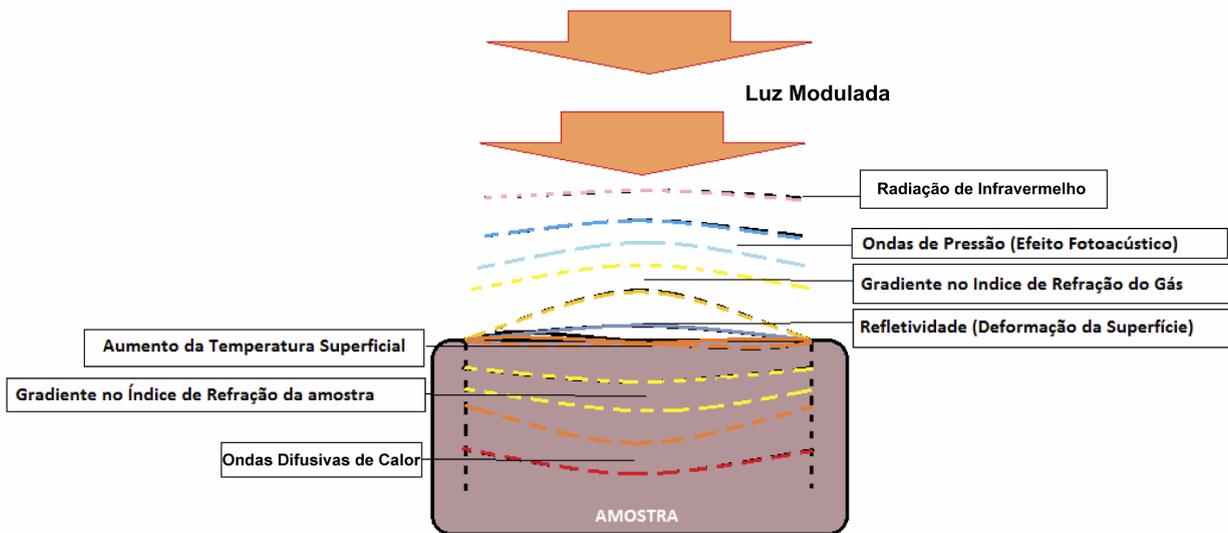


FIGURA 3.4: Efeitos fototérmicos para uma amostra absorvedora [16, 48].

3.3 Teoria do efeito fotoacústico para meios condensados: Modelo RG

A produção do sinal fotoacústico, quando detectado com o auxílio de uma célula contendo determinado gás e um microfone deve-se em maior parte ao aquecimento periódico da camada de gás que está em contato com a amostra, o que resultará na variação da pressão interna da célula (veja a figura 3.5).

Como foi comentado anteriormente, o processo de aquecimento da amostra e da camada de gás em contato com a mesma por difusão de calor já havia sido proposto por Mercadier e Preece, porém, em muitos casos, o efeito fotoacústico pode surgir devido à expulsão de gases através dos poros existentes na amostra, ou ainda por deformações mecânicas (expansão térmica em todas as direções, ou dilatação não uniforme da amostra), ambas as proposições foram apresentadas tanto por Bell e por Rayleigh respectivamente (figura 3.6).

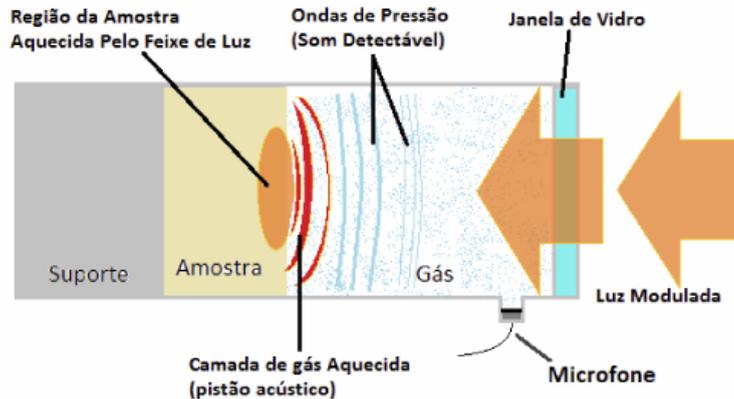


FIGURA 3.5: Princípio de geração do efeito fotoacústico por difusão de calor de uma amostra sólida para a camada de gás adjacente (adaptada de [47]).

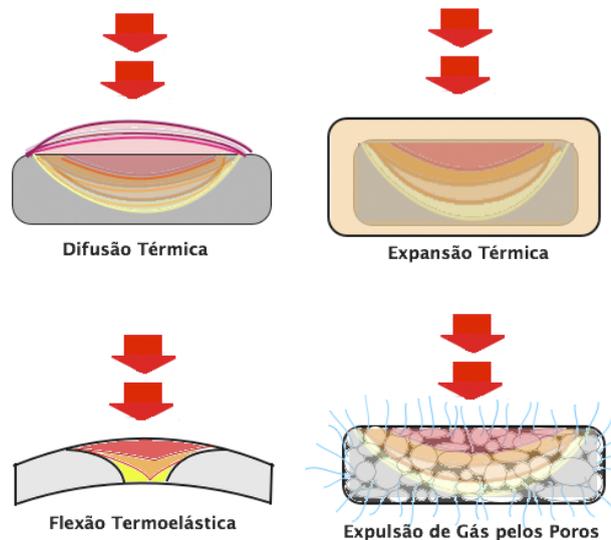


FIGURA 3.6: Principais efeitos fototérmicos que dão origem ao sinal fotoacústico.

Antes de descrever o modelo RG é útil tabelar alguns parâmetros e grandezas importantes ao modelo, e que relacionam propriedades térmicas entre as partes do sistema a ser analisado, como: amostra, gás da célula e as dimensões da célula em contato com a amostra e com o gás. Tais parâmetros estão organizados na tabela 3.1.

A variação de temperatura na amostra, bem como a variação de pressão na célula fotoacústica é proporcional à quantidade de radiação convertida em energia térmica pelo material. Ao incidir sobre determinado material, a radiação pode ser absorvida quase que totalmente (aproximação de corpo negro ideal), ou parcialmente quando ocorrem reflexões, espalhamento ou transmissão do feixe de luz incidente. Para cada caso é possível classificar o material com o auxílio de algumas propriedades ópticas, como: opacidade, refletividade,

TABELA 3.1: Parâmetros do modelo RG

Parâmetro	Significado	Unidade de Medida
f	Frequência de modulação óptica	s^{-1}
$\omega = 2\pi \cdot f$	Frequência angular	$rad.s^{-1}$
l_i	Espessura	m
k_i	Condutividade térmica	$J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$
ρ_i	Densidade de massa	$kg.m^{-3}$
C_i	Calor específico	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i}$	Difusividade térmica	$m^2.s^{-1}$
$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	m^{-1}
$\mu_i = a_i^{-1} = \left(\frac{2\alpha_i}{\omega}\right)^{1/2}$	Comprimento de difusão térmica	m
$\sigma_i = (1 + j) \cdot a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	m^{-1}
β_i	Coefficiente de absorção óptica	m^{-1}
$e_i = (k_i \rho_i C_i)^{1/2} = k_i (\alpha_i)^{-1/2}$	Efusividade térmica	$J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2}$
l_β	Comprimento de absorção óptica da amostra	m
η	Eficiência de conversão de luz em calor	-

O sub-índice i indica o meio estudado (amostra $i=s$, gás $i=g$, corpo da célula $i=b$), e $j = \sqrt{-1}$.

fotosensibilidade, entre outras. Para uma amostra absorvedora, a intensidade de luz incidente é atenuada exponencialmente conforme avança para o interior da amostra, sendo absorvida pelas moléculas ou átomos que compõem o material. Define-se o comprimento de absorção óptica l_β do material a distância para a qual a intensidade de luz atinge um valor de $1/e \simeq 37\%$ do valor I_0 , medido na superfície de incidência do feixe. A fig.3.7 ilustra três casos limites comparando a espessura (l_s) de determinada amostra com o comprimento de absorção óptica da mesma. Dessa maneira podemos classificar o material como: opticamente opaco, absorvedor, e/ou transparente.

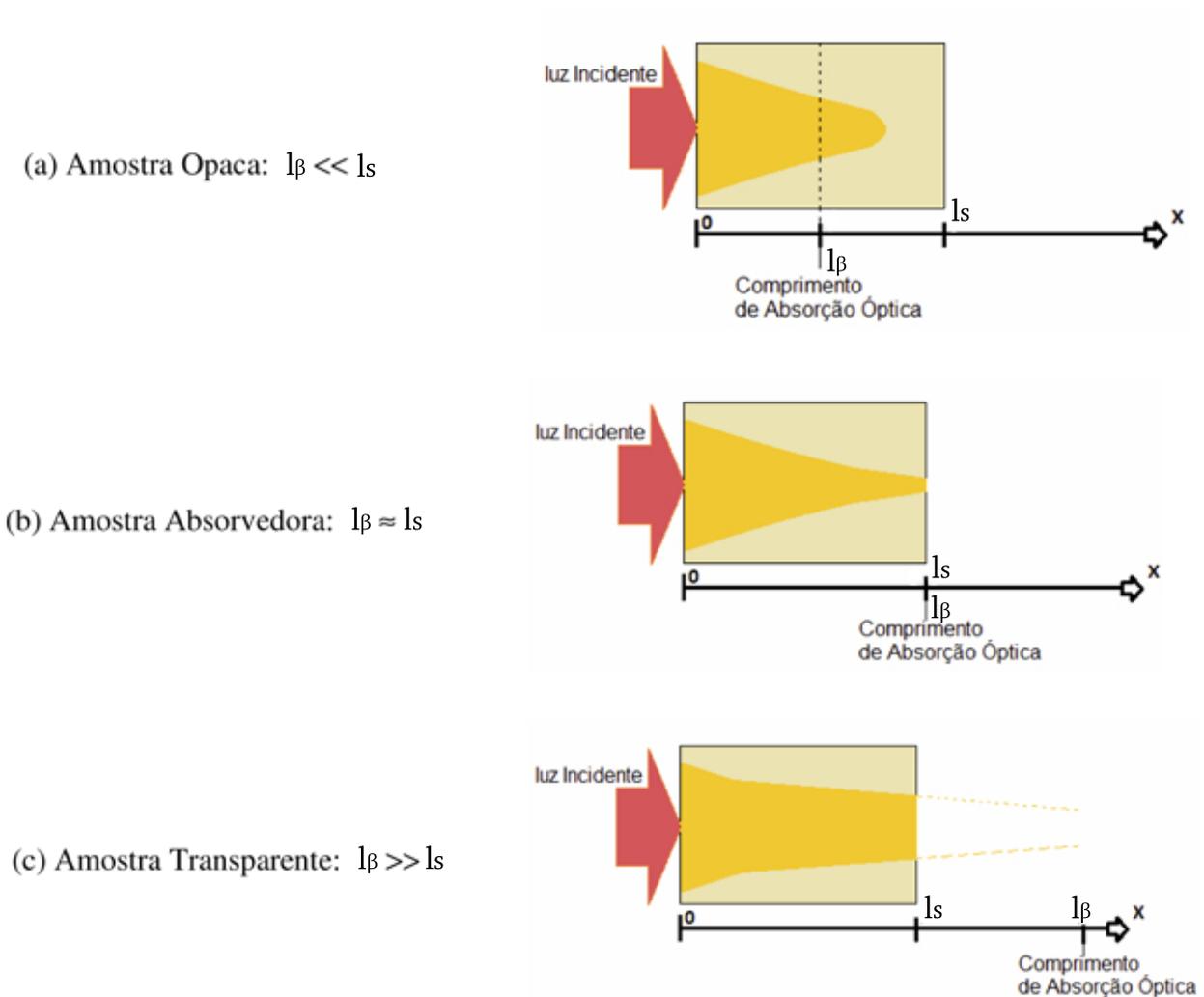


FIGURA 3.7: Comprimento de absorção óptica l_β comparado com a espessura l_s de uma amostra. a) Amostra opticamente opaca, b) absorvedora, e c) transparente [16].

Numa análise mais detalhada tem-se que, após a absorção de luz pela amostra e consequente transformação dessa energia luminosa em energia térmica, o calor irá se difundir de um ponto ou centro absorvedor para as superfícies e interfaces da amostra com o gás e o

suporte da célula fotoacústica. O modelo RG considera a difusão unidimensional de calor para uma amostra de comprimento l_s em contato com o fundo da célula. A geometria do modelo é mostrada na fig.3.8. Condsidera-se ainda que a radiação periódica não é absorvida pelo gás e suporte da célula (não existem fontes de calor para esses meios). Ao escrever as equações de difusão para a temperatura T_i acopladas para cada meio (i representa cada meio que compõe o sistema), obtem-se o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = S_s \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad -l_b - l_s \leq x \leq -l_s \quad (3.3)$$

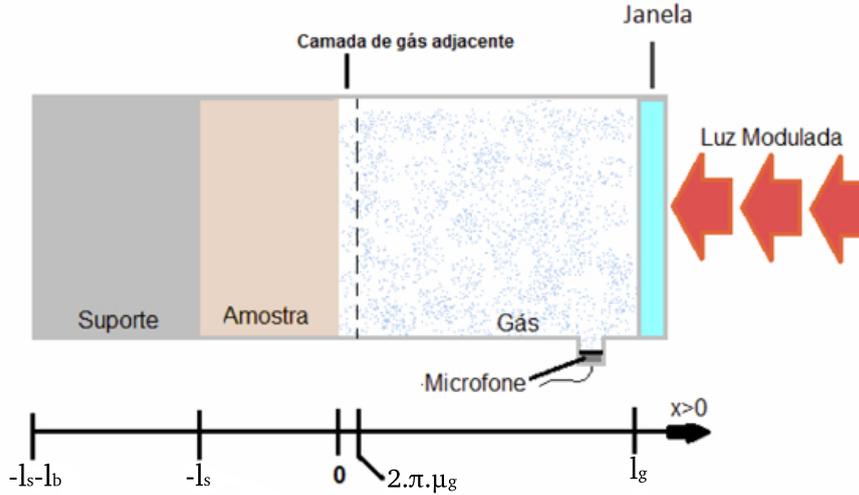


FIGURA 3.8: Geometria do modelo RG para a célula fotoacústica fechada [47].

sendo $S_s = \frac{\beta \cdot I_0 \cdot \eta}{k_s} e^{\beta \cdot x} (1 + e^{j\omega t})$ o termo de fonte de calor para amostra, I_0 é a amplitude da intensidade de luz modulada, e os demais termos estão descritos na tabela 3.1. Para muitos materiais absorvedores podemos aproximar $\eta \approx 1$, de maneira que a variação de temperatura no gás é obtida a partir da solução da eq.3.1, dada por:

$$T_g(x, t) = T(0) \cdot e^{-(\sigma_g \cdot x - j \cdot \omega \cdot t)} \quad (3.4)$$

Ao aplicar as condições de contorno para a temperatura $T_s = T_g$ e de continuidade do fluxo de energia térmica $k_s.(dT_s/dx) = k_g.(dT_g/dx)$ na interface amostra/gás, chega-se à seguinte solução para a distribuição de temperatura na superfície da amostra ($x = 0$):

$$T(0) = \frac{\beta_s \cdot I_0}{k_s \cdot (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta_s l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (3.5)$$

em que $b = (k_b a_b)/(k_s a_s)$ e $g = (k_g a_g)/(k_s a_s)$ são as razões entre as efusividades suporte/amostra e gás/amostra respectivamente, e $r = \beta_s/\sigma_s$. Considerando que a camada de gás age como um pistão acústico para o restante do volume da célula sem troca de energia térmica (processo adiabático) é possível a partir da lei do gás ideal determinar a variação de pressão detectada pelo microfone. Logo, tem-se que:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T(0)}{l_g \sigma_g T_0} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (3.6)$$

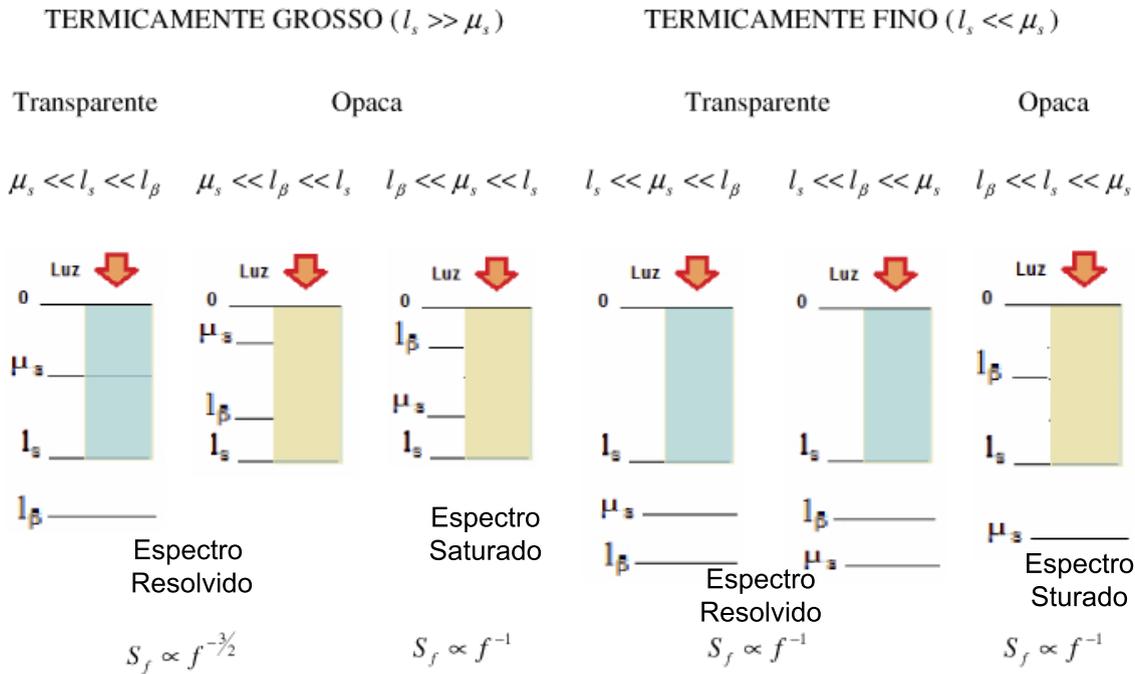


FIGURA 3.9: Casos limites para a dependência do sinal fotoacústico no modelo RG [16].

O sinal fotoacústico é dado pelo termo independente do tempo na eq.3.6, em que P_0 (T_0) é a pressão (temperatura) ambiente, $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos do gás à pressão e à volume constantes. A análise da eq.3.6 pode ser mais conveniente para alguns casos limites apresentados na fig.3.9, que relacionam as propriedades térmicas, ópticas

e geométricas a partir dos parâmetros μ_s , l_β e l_s da amostra em estudo. Dessa maneira, conhecendo-se algumas propriedades como a difusividade térmica e a espessura da amostra é possível obter a frequência de modulação óptica para a qual a dependência do sinal em frequência transita do regime termicamente fino para o termicamente grosso. Portanto, denomina-se por frequência de corte a expressão $f_c = \alpha_s/(\pi l_s^2)$, a qual é deduzida do comprimento de difusão térmica (μ_s) que depende inversamente da frequência de modulação óptica. Essa característica do comprimento de difusão térmica é aplicada no estudo do perfil de profundidade para amostras não homogêneas como amostras multicamadas ou com vários centros absorvedores (fig.3.10).

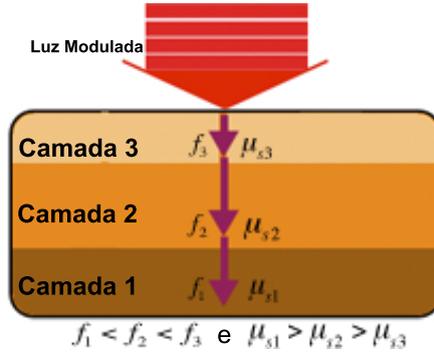


FIGURA 3.10: Comportamento de μ_s em função da frequência de modulação óptica.

3.4 Casos especiais para caracterização térmica de materiais

Além dos resultados apresentados na seção anterior para o uso do efeito fotoacústico em espectroscopia para vários comprimentos de onda da radiação incidente, é possível determinar propriedades térmicas a partir do sinal detectado na parte posterior à incidência de luz (detecção do sinal traseiro) ao considerar a célula da fig.3.11, a qual possui uma geometria generalizada que permite a incidência de dois feixes de radiação. Assim, a variação de pressão (δP_T) devido à detecção por transmissão de calor é dada por:

$$\delta P_T(t) = \frac{\gamma P_0 T_T(0)}{l_g \sigma_g T_0} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (3.7)$$

em que $T_T(0)$ equivale ao coeficiente $T(0)$ obtido no modelo RG, mas como se trata de detecção traseira, então o termo de fonte para a equação de difusão térmica (eq.3.2) é do tipo $S_s = \frac{\beta \cdot I_0}{k_s} e^{-\beta(l_s - x)} (1 + e^{j \omega t})$. Logo $T_T(0)$ tem a seguinte forma:

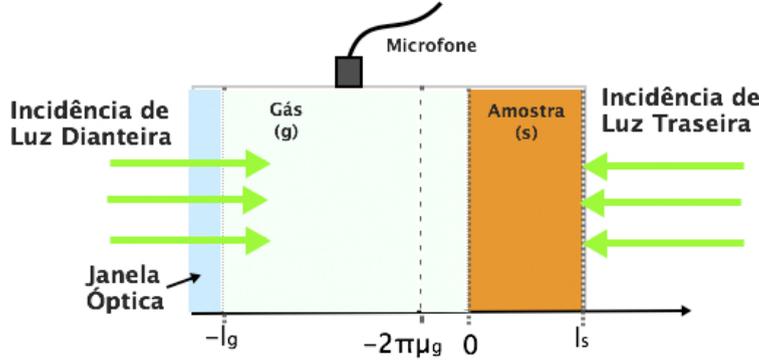


FIGURA 3.11: Geometria da célula fotoacústica para incidência de dois feixes de radiação.

$$T_T(0) = \frac{\beta_s \cdot I_0}{k_s \cdot (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{[(r+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (3.8)$$

Quando a absorção de luz é superficial considera-se o termo fonte sendo do tipo delta de Dirac, ou seja $S_s = \frac{\beta_s \cdot I_s}{k_s} \delta(x_0)$, em que β_s é um coeficiente adimensional de eficiência de conversão da energia radiativa em energia térmica, I_s é a intensidade de luz incidente sobre uma região x_0 da amostra. De modo geral, a pressão para este caso é dada por:

$$\delta P_T(t) = \frac{\gamma P_0 T_S(0)}{l_g \sigma_g T_0} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (3.9)$$

onde a distribuição de temperatura superficial é dada pelo termo $T_S(0)$. Logo:

$$T_S(0) = \frac{\beta_S I_S}{k_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1)e^{\sigma_s(l_s-x_0)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s-x_0)}}{(b+1)e^{\sigma_s l_s} + (b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (3.10)$$

Considerando que $b \approx 0$, é possível reescrever a eq.3.10 para os dois casos de incidência da luz apresentados na fig.3.11. Assim, tem-se que:

Para $x_0 = 0$ (Incidência dianteira):

$$T_{S_D}(0) = \frac{\beta_D I_D}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh(l_s \sigma_s)}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad (3.11)$$

Para $x_0 = l_s$ (Incidência traseira):

$$T_{S_T}(0) = \frac{\beta_T I_T}{k_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad (3.12)$$

Aqui vale destacar dois métodos de detecção que permitem determinar a difusividade térmica

de materiais. O primeiro consiste numa célula fotoacústica aberta (OPC) com volume mínimo de gás e alta sensibilidade proposta por da Silva et al., e Perondi e Miranda [49, 50]. A partir da cavidade de um microfone de eletreto de baixo custo é possível obter uma célula fotoacústica de maneira simples, na qual a própria amostra faz a vedação acústica (fig.3.12). Nesta configuração utilizam-se as eqs. 3.9 e 3.12 para determinar a difusividade térmica de vários materiais. Por exemplo, quando a amostra é termicamente grossa ($l_s a_s \gg 1$) a eq.3.12 se reduz a $T_{ST}(0) \approx \frac{\beta_T I_T}{k_s \sigma_s} e^{-l_s \sigma_s}$. Para uma amostra opaca e muito absorvedora assume-se que $\beta_T = 1$. Com isso, a variação de pressão na célula fica na forma:

$$\delta P_T(t) = \frac{\gamma P_0 I_T (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi T_0 l_g k_s} \frac{e^{-l_s a_s}}{f} e^{j(\omega t - l_s a_s - \frac{\pi}{2})} \quad (3.13)$$

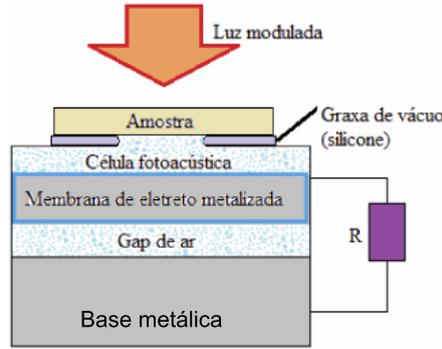


FIGURA 3.12: Célula fotoacústica aberta (OPC) vista em corte transversal[49, 50].

Da eq.3.13 tem-se que a amplitude e fase do sinal fotoacústico é a parte atemporal. Logo escreve-se:

$$S_{PA} = S_0 \frac{e^{-l_s a_s}}{f} e^{-j(\frac{\pi}{2} + l_s a_s)} \quad (3.14)$$

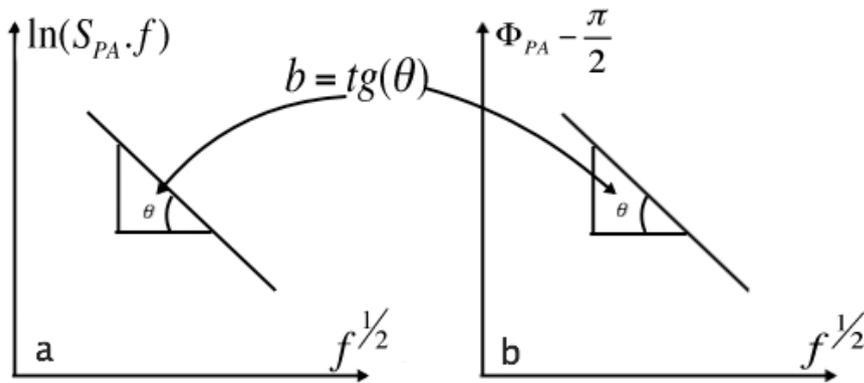


FIGURA 3.13: Ajuste do parâmetro b pela amplitude (a), e fase (b) do sinal fotoacústico.

Em que $S_0 = \frac{\gamma P_0 I_T (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi T_0 l_g k_s}$. Portanto, a partir dos gráficos de $\ln(S_{PA} \cdot f)$ por $f^{1/2}$, ou de $(\Phi_{PA} - \frac{\pi}{2})$ por $f^{1/2}$ determina-se a difusividade térmica da amostra pelo ajuste linear dessas curvas (como mostra a fig.3.13). Dessa forma $\alpha_s = (\pi l_s^2)/b^2$, em que b é o coeficiente angular da reta ajustada.

Outra técnica que permite determinar a difusividade térmica de materiais é a que utiliza dois feixes de incidência como mostra a fig.3.11. A partir da razão entre os sinais dianteiro e traseiro (eqs.3.11 e 3.12) tem-se que,

$$\frac{T_{SD}}{T_{ST}} = \frac{\beta_D I_D}{\beta_T I_T} \cosh(l_s \sigma_s) \quad (3.15)$$

com diferença de fase entre os sinais dianteiro e traseiro dada por,

$$\Phi_{(D-T)} = \text{tg}^{-1}[\text{tgh}(l_s a_s) \text{tg}(l_s a_s)] \quad (3.16)$$

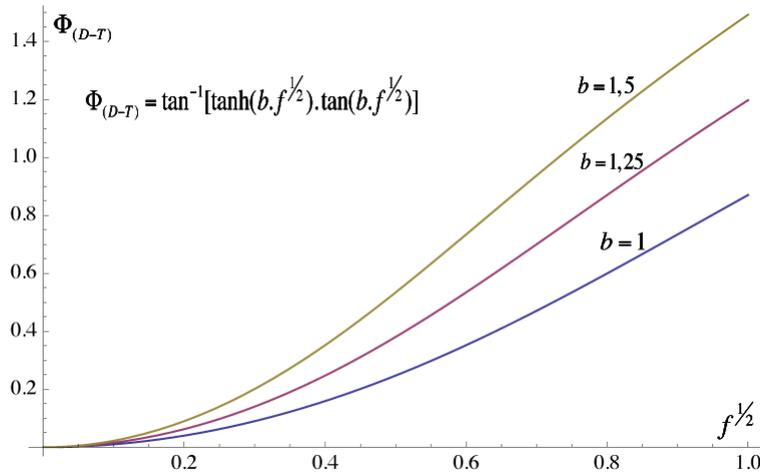


FIGURA 3.14: Esboço da eq.3.16 em função de $f^{1/2}$ para três valores do parâmetro b .

Portanto, a partir do gráfico de $\Phi_{(D-T)}$ por $f^{1/2}$ determina-se a difusividade térmica pelo ajuste do parâmetro $b = (\pi l_s^2 / \alpha_s)^{1/2}$. Um esboço da eq.3.16 é mostrado na fig.3.14 para três valores de b . Uma vantagem deste método sobre o anterior é a possibilidade de selecionar uma frequência fixa de modulação óptica fora do espectro ruidoso que geralmente ocorre em laboratórios com vários equipamentos funcionando ao mesmo tempo. Esta característica confere alta razão sinal-ruído e contribui para a melhor detecção do efeito fotoacústico (muitos ruídos são produzidos principalmente por partes móveis como sistemas de ventilação e motores). No entanto, a configuração experimental requer a confecção de uma célula para incidência de dois feixes e geralmente são necessários alguns componentes ópticos e eletrônicos a mais, tornando-o menos versátil do que o método com a célula fotoacústica aberta.

3.5 Arranjos experimentais

Nesta seção são detalhadas algumas das principais configurações experimentais utilizadas pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (G.E.F.F.) para a caracterização de vários materiais via detecção do efeito fotoacústico.

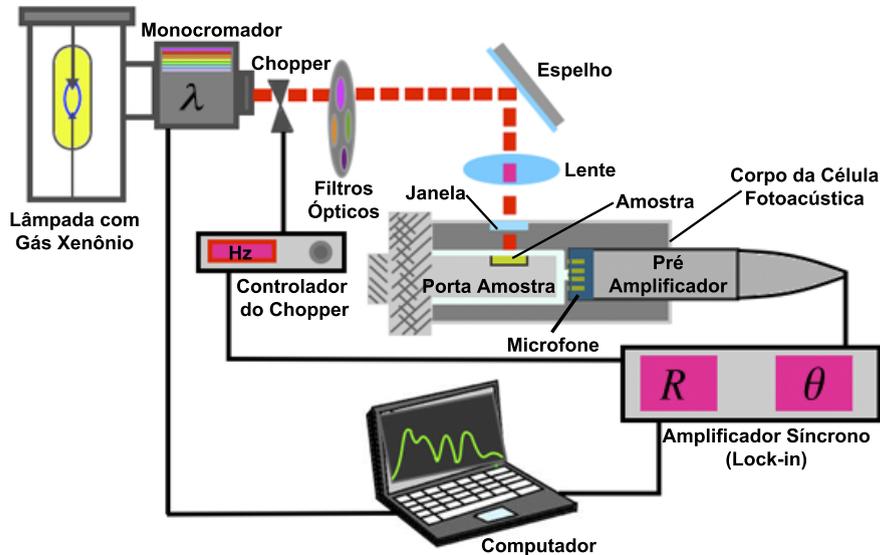


FIGURA 3.15: Configuração experimental da espectroscopia fotoacústica (PAS).

A figura 3.15 mostra um diagrama esquemático da configuração experimental empregada na técnica de espectroscopia fotoacústica (ou PAS - Photoacoustic Spectroscopy) por varredura do comprimento de onda da luz incidente, cuja fonte de radiação é uma lâmpada preenchida com gás xenônio (Xe) capaz de atingir uma potência máxima de 1000 W e com vida útil de aproximadamente 2000 horas. Após a ionização do gás por um arco voltaico, a lâmpada emite um espectro contínuo do ultra-violeta (em torno de 100 nm a 200 nm) passando pelo espectro da luz visível (400 nm a 700 nm) até o infravermelho médio (2400 nm a 3600 nm). A seleção dos comprimentos de onda é feita por um monocromador posicionado logo após à saída da cobertura de proteção da lâmpada, onde a separação do espectro é realizada por uma grade de difração móvel localizada dentro do mesmo. Em seguida, a luz monocromática passa por um sistema de modulação constante com pás giratórias (ou “chopper”) e filtros ópticos, podendo ser direcionada por meio de espelhos, lentes ou fibra óptica até uma célula fotoacústica fechada (célula convencional) onde encontra-se a amostra em estudo. O sinal fotoacústico é detectado por um microfone capacitivo de alta sensibilidade, e os ruídos superpostos ao sinal são filtrados por um amplificador síncrono (“lock-in”) sincronizado com a frequência de modulação proveniente do chopper. A seleção do comprimento de onda e a leitura do sinal e fase fornecidas pelo *lock-in* é feita com o auxílio de um

computador e um programa de aquisição. A análise do perfil de profundidade adota a mesma configuração da fig.3.15, porém a frequência de modulação passa a ser variada, enquanto que o comprimento de onda permanece fixo, afim de detectar diferentes centros absorvedores da amostra.

A figura 3.16 apresenta a montagem comumente empregada para a técnica de célula fotoacústica aberta (OPC).

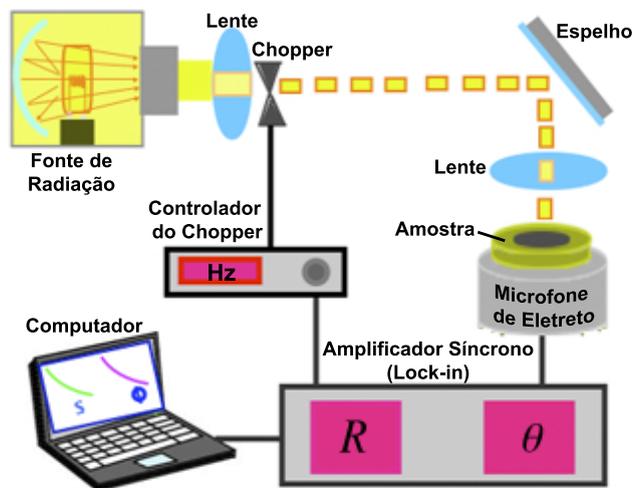


FIGURA 3.16: Configuração experimental da técnica de célula aberta (OPC).

Nota-se a simplicidade desta técnica pela quantidade de equipamentos a menos comparada à espectroscopia fotoacústica. Começando pela fonte de radiação tem-se que a mesma pode ser do tipo monocromática (por exemplo, um laser) ou policromática, de preferência que emita mais energia térmica do que energia luminosa (por exemplo, uma lâmpada incandescente) como ilustra a fig.3.16, pois esta técnica é adotada muitas vezes para determinar a difusividade térmica de materiais como foi discutido na seção 3.4. O sistema de modulação pode ser mecânico (por chopper) ou por sinal TTL (*Transistor Transistor Logic*) encontrado em vários lasers de estado sólido. Algumas vantagens ao utilizar lasers com modulação TTL são: elevada precisão de controle e leitura da frequência de modulação, eliminação de ruídos sonoros e elétricos provocados pelas pás do chopper e pelo motor DC do mesmo. Alguns lasers são leves (pesam menos do que 500 gramas) com dimensões pequenas conferindo mais portabilidade à técnica, e alta potência ao se utilizar um feixe coerente e bem colimado, não havendo em muitos casos a necessidade de lentes e até mesmo espelhos para focalizar e conduzir a radiação até a amostra [51]. Sobre a célula fotoacústica, uma das principais vantagens é o volume mínimo de gás, que resulta numa amplitude maior do sinal fotoacústico detectado pelo microfone. É possível concluir a ocorrência dessa amplificação através do

modelo teórico, pois a variação de pressão no interior da célula fotoacústica é inversamente proporcional a espessura da camada de gás ($\Delta P \propto l_g^{-1}$).

Outras características vantajosas da célula com microfone de eletreto são: baixo custo, portabilidade e versatilidade, pois não precisa passar por processos de usinagem como ocorre com a maioria das células fechadas. No entanto, mesmo com várias vantagens sobre a célula convencional, a célula aberta demonstra algumas desvantagens que podem ser: nível de ruído elevado e fácil degradação dos constituintes do microfone (diafragma e contatos elétricos internos) por estarem desprotegidos devido à remoção da tela protetora do orifício de captação de áudio.

A figura 3.17 apresenta o arranjo que geralmente é adotado na técnica de incidência de dois feixes (T2F). Percebe-se uma quantidade maior de dispositivos ópticos necessários para guiar o feixe de radiação a ambos os lados da amostra. Uma alternativa para minimizar a quantidade de tais dispositivos seria girar a célula fotoacústica em torno de um eixo imaginário localizado no ducto de ar que conecta a cavidade a qual a amostra faz a vedação e o microfone. O problema desse procedimento simples é a torção física e o conseqüente desgaste dos cabos elétricos ligados ao microfone.

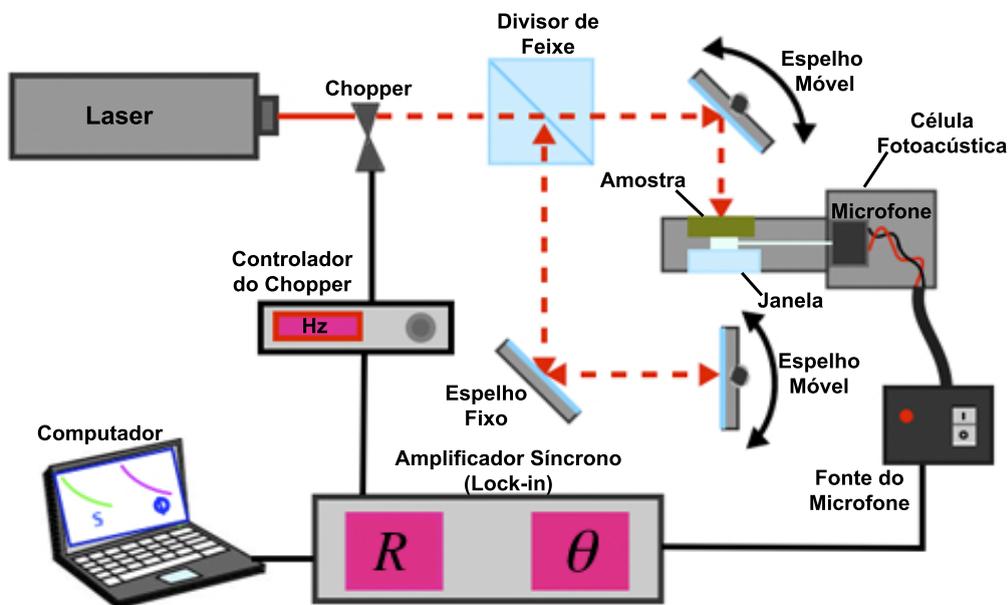


FIGURA 3.17: Configuração experimental da técnica de incidência de dois feixes (T2F).

Analogamente à técnica de célula aberta é possível utilizar várias fontes de radiação (policromática ou monocromática), lâmpadas de filamento, lasers, entre outras. A vantagem principal de se empregar feixes de laser nesta técnica repousa na facilidade de guiá-los por vários caminhos até a amostra sem que o mesmo se disperse de maneira a comprometer a

intensidade desejada para a realização da técnica. Além disso, também é possível modular a luz de incidência tanto por chopper quanto por sinal TTL, lembrando que para a T2F não há necessidade de realizar varredura em frequência (discutido na seção 3.4). Nos dois últimos arranjos discutidos (OPC e T2F) o restante do sistema de aquisição de dados (composto pelo lock-in e computador) é o mesmo apresentado para a PAS, em que os valores de interesse são a amplitude e fase do sinal fotoacústico. A diferença entre os três casos está no programa de aquisição de dados interfaceado pelo computador, responsável por controlar via atuadores elétricos (motores DC, servo-motores, motores de passo, potência em sistemas com controle de temperatura e etc.) as variáveis independentes de cada técnica.

Capítulo 4

Desenvolvimento experimental

4.1 Introdução

As seções tratadas neste capítulo são uma tentativa de expor de maneira mais detalhada possível todo o desenvolvimento em instrumentação necessário para que este trabalho atingisse, com bom nível de sucesso, os objetivos experimentais listados no capítulo 1. Sendo assim, a tarefa de construir uma célula fotoacústica aplicada tanto a materiais homogêneos e isotrópicos como para materiais em pó, e além disso com controle e variação de temperatura teve início no trabalho de mestrado, embora o foco principal na época fosse determinar a difusividade térmica efetiva de materiais em pó a temperatura ambiente (entre 20 e 30 °C). Mesmo assim foram realizadas algumas medidas com variação de temperatura para detectar a transição de fase na liga magnetocalórica $\text{Gd}_{5,02}\text{Ge}_{2,03}\text{Si}_{1,88}$ devido à mesma apresentar uma transição de primeira ordem em torno de -14 °C, e uma transição de segunda ordem em torno de 27 °C. Os resultados obtidos para a difusividade térmica da liga em função da temperatura mostraram que o sistema montado foi sensível às duas transições. Entretanto, mesmo com um resultado promissor, a quantidade de pontos coletados e a reprodutibilidade dos dados não puderam ser avaliados em consequência da dificuldade no controle de temperaturas próximas e abaixo de 0 °C [16].

Portanto, para que a técnica pudesse ser aplicada ao estudo de transições de fase em função da temperatura para outros materiais, traçou-se como objetivo principal a determinação da difusividade térmica de algumas amostras padrões. Por serem exaustivamente investigadas é possível encontrar muitos dados na literatura para comparação, o que auxilia no processo de validação da técnica proposta. No caso do efeito magnetocalórico a amostra padrão utilizada foi um disco laminado de gadolínio (Gd) que possui temperatura de

Curie em torno de 20 °C. Outro material padrão estudado neste trabalho, em que as características são bem conhecidas em função da temperatura é o composto intermetálico de níquel-titâneo (NiTi). Nas seções 4.4 e 4.5 apresentam-se algumas características e fotos da célula fotoacústica construída para a realização deste trabalho.

4.2 Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados preparado neste trabalho não difere muito dos sistemas apresentados no capítulo 3 (seção 3.5), a não ser por alguns dispositivos, como: amplificador de sinal, controlador de temperatura e um equipamento desumidificador. Assim, nas seções seguintes são descritas as características de alguns elementos essenciais como: o microfone da célula fotoacústica, o sistema de amplificação, e o software de aquisição de dados. São apresentados também testes de resposta em frequência do sistema com amplificação, bem como testes de resposta em função da temperatura. Uma ilustração da montagem experimental é mostrado na fig.4.1.

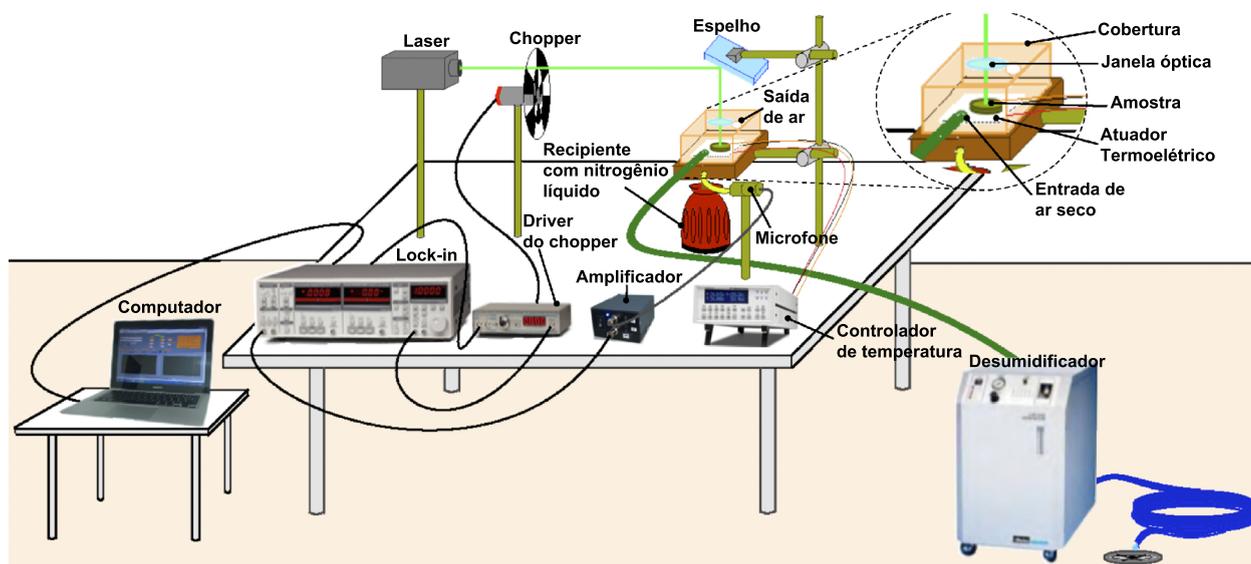


FIGURA 4.1: Arranjo experimental utilizado.

4.2.1 Microfone

Para a detecção do sinal fotoacústico foi utilizado um microfone de eletreto de alta sensibilidade da marca Sennheiser (modelo KE4-211-2). Trata-se de um microfone com padrão de captação omni-direcional com dimensões reduzidas e ótima resposta em frequência (30 dB acima de 50 Hz). As figuras 4.2 e 4.3 apresentam algumas propriedades técnicas do dispositivo [52].

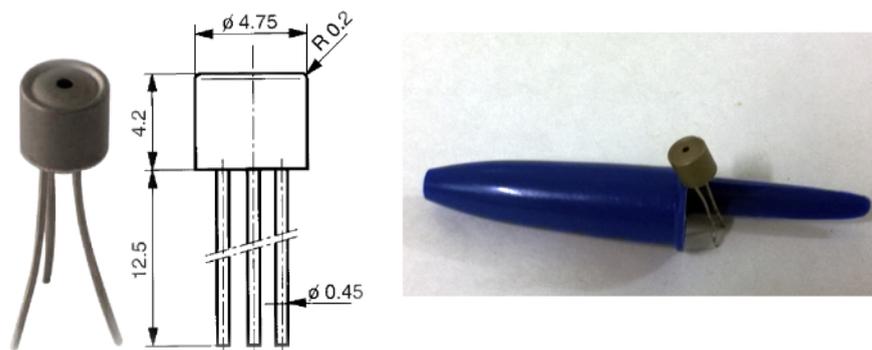


FIGURA 4.2: Dimensões (mm) e foto do tipo de microfone utilizado [52].

O sinal originado pelo eletreto devido às ondas de pressão é reforçado por um JFET do tipo npn (*Junction Field Effect Transistor*) integrado ao invólucro do microfone. A partir de um circuito externo para configurar a impedância de saída é possível analisar o sinal acústico com o auxílio de um multímetro ou osciloscópio.

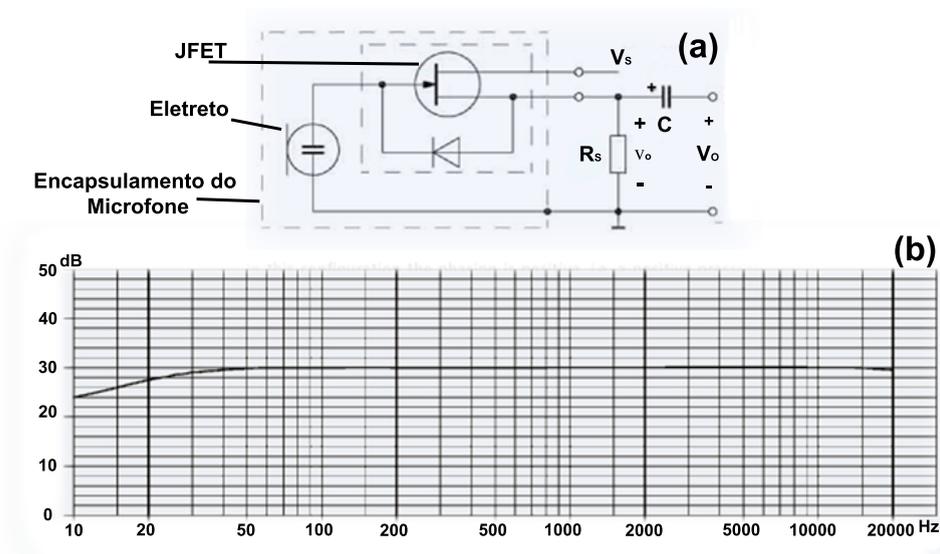


FIGURA 4.3: Configuração elétrica do microfone (a) e resposta em frequência (b) [52].

Para uma descrição mais detalhada do modo de operação do microfone substitui-se o diagrama da figura 4.3a pelo circuito da figura 4.4, onde considera-se o JFET como uma fonte dependente de corrente controlada por voltagem. O eletreto foi substituído por duas fontes de voltagem independentes, uma fonte V_I dada pela pré-polarização do eletreto (*bias*) e uma fonte $v_i(t)$ alternada que representa o sinal acústico detectado. A função do diodo é garantir uma voltagem reversa e fixa entre a comporta (*gate-G*) e a fonte (*source-S*), de maneira que o JFET opere como uma fonte de corrente contínua (no modo DC) na região de saturação (figura 4.5). Como a comporta e a fonte do JFET é reversamente polarizada ($V_{GS} = -V_d$) a resistência de entrada na comporta é muito grande (para o caso ideal é considerada infinita), dessa forma a corrente no diodo i_d que entra na comporta é muito pequena (da ordem de 10^{-9} A). O capacitor C da fig.4.3 é responsável por desacoplar a contribuição DC do JFET e acoplar o sinal AC proveniente do eletreto.

A função de transferência que relaciona a corrente entre o dreno e a fonte (I_{DS}) com a diferença de potencial reversa entre a comporta G e a fonte S (V_{GS}) do JFET pode ser aproximada pela equação 4.1

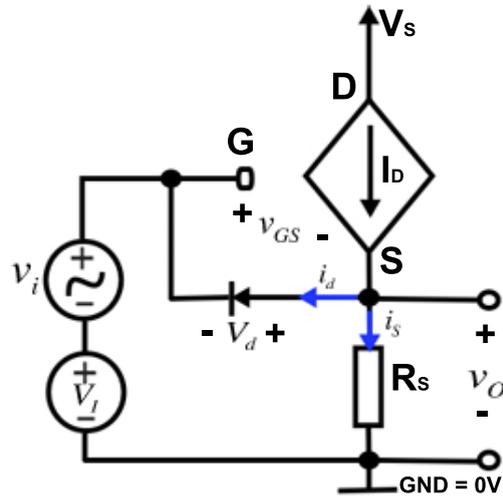


FIGURA 4.4: Representação do circuito interno do microfone sennheiser KE4-211-2

$$I_{DS} \approx I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GS(off)}} \right)^2 \quad (4.1)$$

em que I_{DSS} é a corrente de dreno máxima (dada sempre que $V_{GS} = 0$, ou seja quando a comporta G estiver em curto com a fonte S), V_{GS} é a voltagem entre a comporta G e a fonte S e $V_{GS(off)}$ é a voltagem de corte entre a comporta e a fonte na qual a corrente de dreno é zero. Com o auxílio da equação 4.1 e dos valores obtidos experimentalmente (tabela 4.1) determinou-se o ponto de operação do microfone (conforme mostra a figura 4.6).

TABELA 4.1: Parâmetros de operação do microfone sennheiser KE4-211-2

Parâmetro	Valor	Significado
V_S	10, 14 V	Voltagem de alimentação
R_S	22 k Ω	Resistor de carga
V_O	3, 52 V	Voltagem sobre R_S
v_{DS}	6, 59 V	Voltagem entre fonte e dreno
I_D	162, 40 μ A	Corrente de dreno
I_{DSS}	250 μ A	Corrente máxima de dreno (para $V_{GS} = 0$ V)
$V_{GS(off)}$	-0, 5 V	Voltagem de corte (quando $I_D = 0$ A)

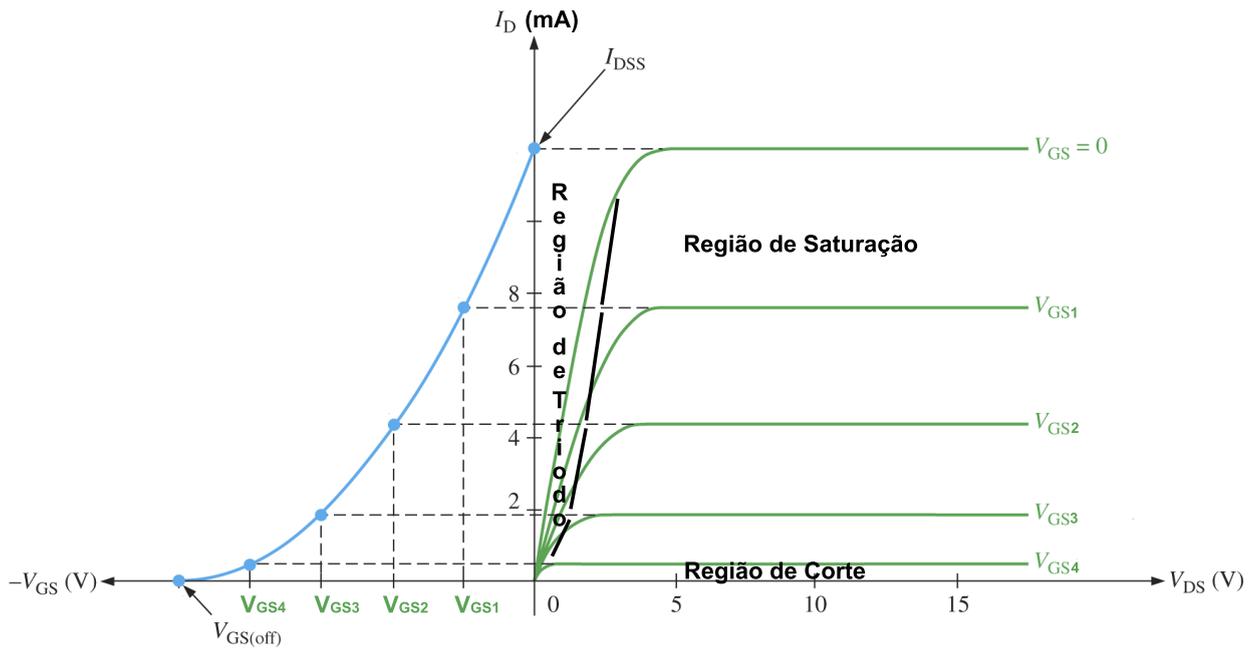


FIGURA 4.5: Modos de operação do JFET tipo npn, I_{DS} por V_{GS} e V_{DS} . [53]

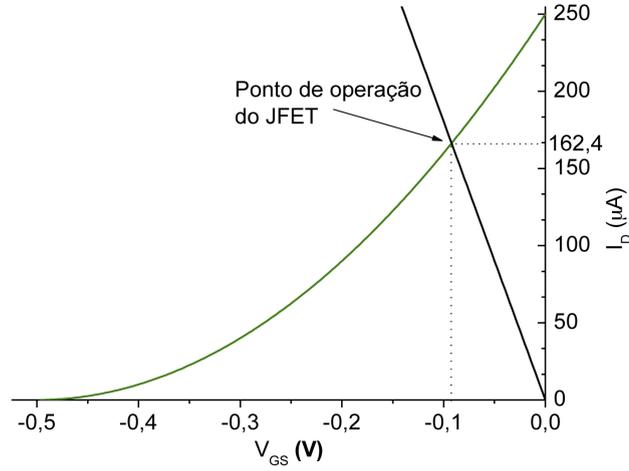


FIGURA 4.6: Ponto de operação do JFET interno do microfone sennheiser KE4-211-2.

O circuito da fig.4.4 é aplicado em diversos sistemas eletrônicos, principalmente em dispositivos ou sensores que operam com voltagem e corrente baixas. Este circuito é popularmente chamado de “buffer” ou seguidor de fonte (*Source-Follower*), e suas principais características são: alta impedância de entrada, baixa impedância de saída, e o sinal de saída (v_o) é igual ao sinal de entrada (v_i) desde que $v_i \ll V_I$.

Desenvolvendo a eq.4.1 e escrevendo a voltagem total entre a comporta e a fonte como $v_{GS} = V_{GS} + v_{gs}$, tem-se para a corrente total $i_{DS} = I_{DS} + i_{ds}$ que:

$$i_{DS}(V_{GS} + v_{gs}) = I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS} + v_{gs}}{V_{GS(off)}} \right)^2 \quad (4.2)$$

desprezando termos de segunda ordem para v_{gs} (i.e. $v_{gs}^2 \approx 0$) podemos escreve-la como:

$$i_{DS} \approx I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GS(off)}} \right) - \frac{2I_{DSS}}{V_{GS(off)}} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GS(off)}} \right) v_{gs} \quad (4.3)$$

ou apenas $i_{DS} = I_{DS} + i_{ds}$, com

$$\begin{cases} I_{DS} = I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GS(off)}} \right) \\ e \\ i_{ds} = g_m v_{gs} \end{cases}$$

em que $g_m = \frac{2I_{DSS}}{V_{GS(off)}} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_{GS(off)}} \right)$ é a transcondutância do JFET dada em siemens ($[S] = AV^{-1}$). Escrevendo v_{GS} em termos das voltagens de base e incrementais de entrada e de saída ficamos com:

$$V_{GS} + v_{gs} = \underbrace{(V_I - V_O)}_{V_{GS}} + \underbrace{(v_i - v_o)}_{v_{gs}} \quad (4.4)$$

Substituindo $v_{gs} = v_i - v_o$ na expressão para i_{ds} podemos analisar a proporção do sinal de saída (v_o) com relação ao sinal de entrada (v_i). Lembrando que $i_{ds} = \frac{v_o}{R_S}$ e resolvendo para v_o temos que:

$$\frac{v_o}{v_i} = \frac{R_S g_m}{1 + R_S g_m} \quad (4.5)$$

conclui-se que $v_o/v_i = 1$ quando R_S se torna muito grande, ou seja, o sinal de saída é igual ao sinal de entrada. Este resultado é válido mesmo se for acoplado outro resistor ou sistema com uma impedância qualquer R_L à saída v_o . Para verificar isso basta substituir R_S Na eq.4.5 por R_{eq} , com R_{eq} sendo a resistência equivalente da associação em paralelo de R_S com R_L (ou $R_S // R_L$). Portanto:

$$\frac{v_o}{v_i} = \frac{R_S R_L g_m}{R_S + R_L + R_S R_L g_m} \quad (4.6)$$

Novamente, independentemente dos valores de R_L e R_S temos que $v_o/v_i = 1$ no limite em que g_m for muito grande.

Para finalizar a análise com sinais de baixa amplitude determinaram-se com o auxílio da figura 4.7 as impedâncias de entrada e saída do circuito da fig.4.4 acoplado a um resistor R_L , que representa a impedância do circuito de amplificação a ser discutido na próxima seção.

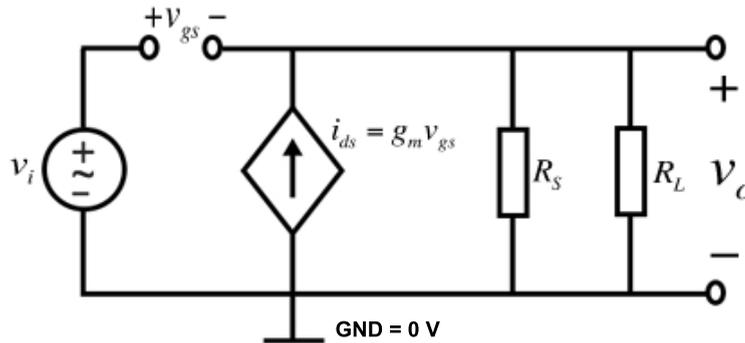


FIGURA 4.7: Representação do circuito do microfone para sinais de baixa amplitude acoplado a um resistor R_L .

Designam-se por r_i e r_o as impedâncias de entrada e saída respectivamente. Da fig.4.7 observa-se que a impedância de entrada é facilmente obtida, pois não existe corrente na comporta (G) do JFET, então $r_i = \infty$. Para calcular a impedância de saída utilizou-se o método de Thévenin, desligando as fontes independentes e aplicando uma voltagem v_{teste} em v_o (fig.4.8). Portanto, por análise nodal no ponto a teremos:

$$i_{teste} = i_S + i_L - i_{ds} \quad (4.7)$$

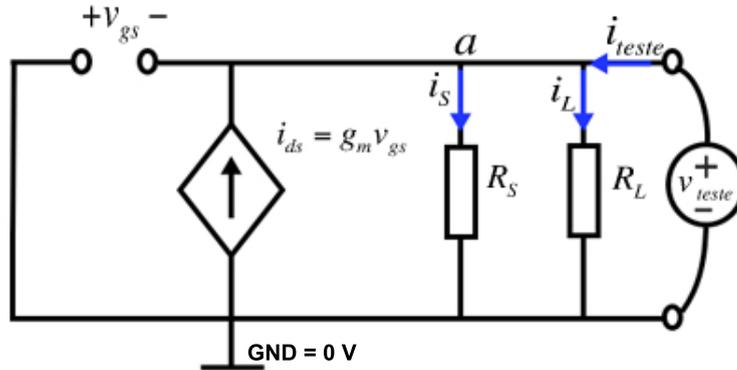


FIGURA 4.8: Diagrama utilizado para obter a impedância de saída r_o .

como $i_S = v_{teste}/R_S$, $i_L = v_{teste}/R_L$ e $i_{ds} = g_m v_{gs}$ então:

$$i_{teste} = v_{teste} \left(\frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_L} \right) + g_m v_{gs}$$

Da lei de Kirchhoff para as voltagens conclui-se que $v_{gs} = -v_{teste}$. Dessa maneira obtém-se para $r_o = v_{teste}/i_{teste}$ o seguinte:

$$r_o = \frac{R_S R_L}{R_S + R_L + g_m R_S R_L} \quad (4.8)$$

Quando R_S , R_L e g_m são grandes, o termo $R_S + R_L$ no denominador fica insignificante comparado ao produto $g_m R_S R_L$. Logo:

$$r_o \approx \frac{1}{g_m} \quad (4.9)$$

Desde que g_m pode ser feito muito grande ($g_m \approx 10^3$ A/V) então a impedância de saída pode ser muito pequena. Essa propriedade faz do seguidor de fonte uma ferramenta extremamente útil, fornecendo uma corrente significativa à outros dispositivos acoplados na saída v_o .

4.2.2 Circuito amplificador

A necessidade de amplificar o sinal do microfone se deve à vários fatores que incluem: a geometria da célula fotoacústica, tipo de amostra estudada, variação de temperatura, e aumento da razão sinal por ruído.

Uma análise qualitativa pode ser feita a partir da figura 4.9 em que temos um sistema transmissor e um receptor. Em ambos canais de transmissão existe um certo nível de ruído. Dessa maneira podemos observar que na fig.4.9a o sinal de interesse enviado pelo transmissor apresentará erro ao ser interpretado pelo receptor, pois a amplitude do sinal é menor ou aproximadamente igual ao ruído. Já na fig.4.9b observa-se que ao amplificar o sinal de interesse antes de transmiti-lo obtem-se um sistema mais tolerante ao nível de ruído presente.

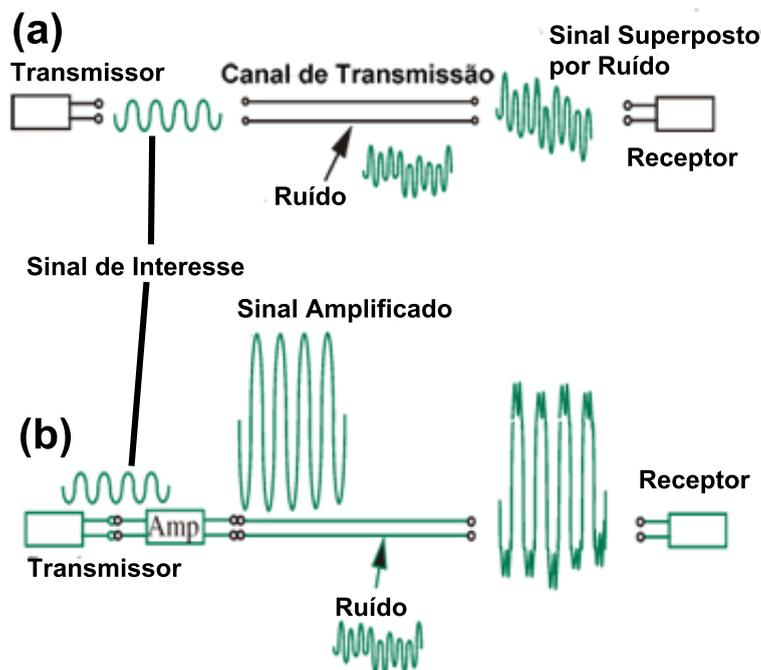


FIGURA 4.9: Transmissão de sinal na presença de ruído. Sem amplificação (a) e com amplificação (b) [54].

No caso da célula fotoacústica uma fração do ruído tem origem na captação do microfone e a outra contribuição origina-se do circuito eletrônico (como o circuito da fonte de alimentação e os cabos de transmissão do sinal para o lock-in). O circuito de amplificação proposto aqui amplifica tanto o sinal fotoacústico de interesse como o ruído detectados pelo microfone. Logo, ao amplificar o sinal ruidoso do microfone tem-se um sistema mais tolerante ao ruído da parte eletrônica. A filtragem do ruído superposto ao sinal fotoacústico é realizada pelo amplificador lock-in, porém, por se tratar de varredura de um sinal sonoro em função da frequência de modulação óptica pode existir uma ou mais fontes de ruído acústico no ambiente

em alguma frequência dentro do intervalo de modulação. Neste caso, se a amplitude do ruído for maior ou comparável ao sinal fotoacústico (ambos na mesma frequência), então o lock-in fornecerá a superposição entre o ruído e o sinal fotoacústico. Dependendo do nível de ruído isso pode deformar as curvas de amplitude e fase do sinal fotoacústico, necessitando de correções após a aquisição, tornando a tarefa mais exaustiva.

A amplificação do sinal foi realizada com o auxílio de amplificadores operacionais por serem de fácil obtenção, baixo custo, e extensivamente reportados na literatura [54–56], o que torna a interpretação do mesmo relativamente simples. Além disso, o mais importante em optar por amplificadores operacionais é a possibilidade de preservar a natureza do sinal proveniente do microfone visto que a amplificação ocorre para o modo de operação linear (região ativa) do dispositivo.

Para o sistema de amplificação utilizou-se de dois amplificadores operacionais OP07 da Texas Instruments [57], (por apresentarem característica como: boa estabilidade elétrica, ótima tolerância à flutuações térmicas, e baixo nível de ruído) acoplados conforme a fig.4.10 na qual destacam-se dois estágios. O primeiro estágio é um amplificador inversor, sendo responsável por amplificar o sinal do microfone com fator de ganho controlado pelos valores dos resistores R_a e R_b . O segundo estágio é um seguidor de tensão, cuja a função é reforçar o sinal amplificado e também isolar eletricamente o microfone e o primeiro estágio do resto do sistema de aquisição, ou seja, do amplificador lock-in.

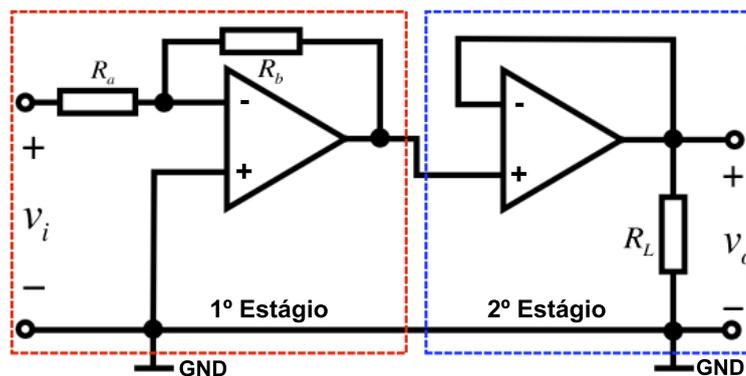


FIGURA 4.10: Diagrama do circuito de amplificação utilizado. 1º estágio: amplificador inversor e 2ºestágio: seguidor de tensão

Uma análise melhor de cada estágio do amplificador poder ser feita a partir do estudo das características de um amplificador operacional generalizado pela fig.4.11.

No circuito da fig.4.11a a tensão de entrada v_i é usada para controlar a tensão de saída v_o . Supondo que v_i seja uma senoíde de baixa amplitude (comparada á amplitude das fontes de alimentação V e $-V$) e de baixa frequência (para desprezar efeitos indutivos do

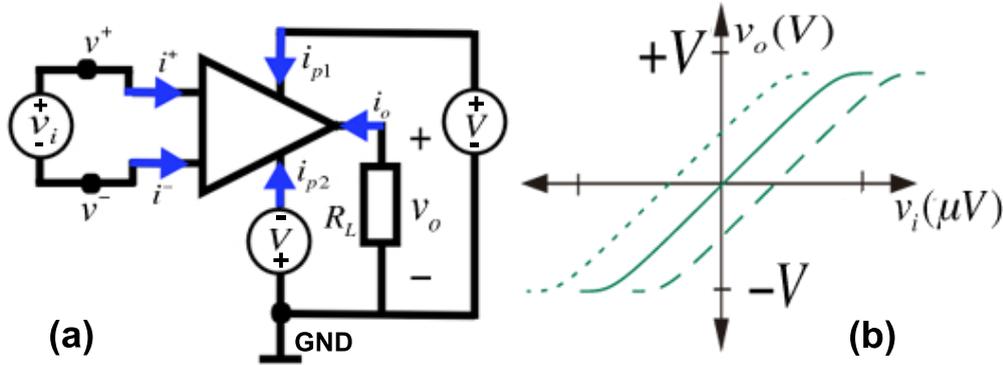


FIGURA 4.11: (a) Generalização para um amplificador operacional. (b) Característica entre o sinal de saída v_o e o sinal de entrada v_i [54].

circuito) tem-se para v_o um comportamento dado pela fig.4.11b, em que nota-se pelas escalas de cada eixo um ganho expressivo para a razão v_o/v_i . Dependendo das propriedades internas e de alimentação elétrica do amplificador operacional esse ganho geralmente é da ordem de 10^5 vezes o sinal de entrada ou maior. Ainda da fig.4.11b nota-se que para valores de v_i próximos à origem v_o é praticamente linear, enquanto que para valores além dessa região v_o se torna fixo (saturado) em $+V$ ou $-V$, dependendo da polaridade de v_i . Tais curvas diferem para vários amplificadores operacionais, mesmo para circuitos integrados (CIs) da mesma família, pois essas diferenças se originam do processo de fabricação que nunca é igual para cada CI, bem como a pureza dos materiais que os compõe. Uma maneira de garantir que o amplificador operacional trabalhe na região linear é a partir da técnica de realimentação negativa, em que geralmente se emprega resistores ohmicos para conectar o nó v_o ao nó v^- . Embora tal procedimento diminua o ganho total do sistema (por isso é chamado de realimentação negativa), o mesmo habilita a confecção de vários circuitos importantes.

Por análise nodal na fig.4.11a temos para as correntes que:

$$i^+ + i^- + i_{p1} + i_{p2} + i_o = 0 \quad (4.10)$$

Da eq.4.10 podemos desprezar i^+ e i^- , pois comparado a i_o são da ordem de 10^4 vezes menores. Medidas realizadas com amplificadores operacionais 741 por exemplo apresentam valores médios para i_o , i^+ (i^-) da ordem de 10 mA e 10^{-7} A respectivamente [54, 58]. Assim ficamos com:

$$i_o = -i_{p1} - i_{p2} \quad (4.11)$$

Percebe-se que i_o tem origem quase que totalmente da soma das correntes de cada fonte que alimenta o sistema. No entanto a eq.4.11 não explicita o comportamento de v_o por v_i esboçado

na fig.4.11b. A priori a eq.4.11 poderia ser útil se desejássemos calcular a potência dissipada em R_L por exemplo. Podemos obter uma relação para descrever o comportamento de v_o em função de v_i a partir da própria fig.4.11b, desde que próximo à origem v_o é linearmente dependente de v_i , e como $v_i = v^+ - v^-$ escrevemos:

$$v_o = A(v^+ - v^-) \quad (4.12)$$

Destacam-se aqui que v^+ e v^- são apenas símbolos, de maneira que ambos podem ser positivos ou negativos e dependerá do circuito. A eq.4.12 é a representação matemática de uma fonte de voltagem dependente controlada por voltagem. Assim representa-se o circuito da fig.4.11a pelo modelo da fig.4.12.

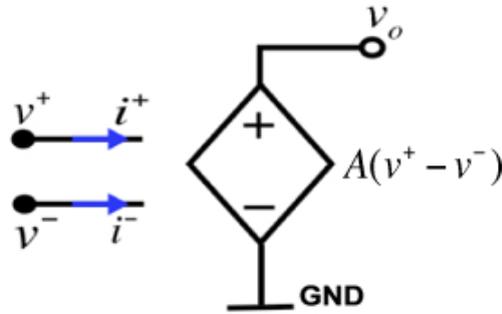


FIGURA 4.12: Modelo de fonte de voltagem controlada pela diferença $(v^+ - v^-)$ para um amplificador operacional generalizado.

Para o modelo idealizado pela fig.4.12 tem-se por definição que i^+ e i^- são nulos, e o ganho A é infinito. Mesmo não descrevendo completamente o comportamento do amplificador operacional (por exemplo para a região de saturação) o modelo pode ser usado para entendermos muitos circuitos de ampla aplicação em eletrônica analógica e digital desde que o sistema opere sempre na região central linear do gráfico v_o por v_i (conhecida também como região ativa do amplificador operacional).

Para o amplificador inversor (1º estágio) teremos o modelo equivalente da fig.4.13a . Neste caso nota-se que $v^+ = 0$, logo a eq.4.12 fica na forma $v_o = -Av^-$. Pelo método dos nós obtemos para o potencial v^- o seguinte:

$$v^- = \frac{R_b v_i + R_a v_o}{R_a + R_b} \quad (4.13)$$

Resolvendo para o ganho total $G = v_o/v_i$ ficamos com:

$$G = \frac{-AR_b}{R_a + R_b + AR_a} \quad (4.14)$$

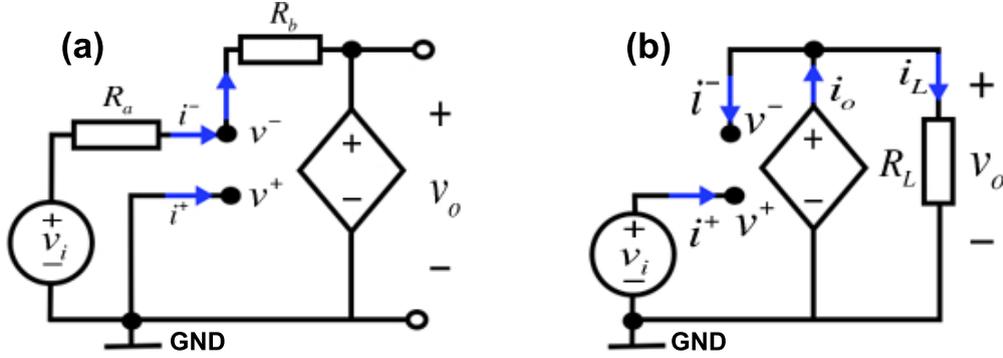


FIGURA 4.13: Modelo para o amplificador inversor (a), e para o seguidor de voltagem (b).

Para $AR_a \gg R_a + R_b$ no denominador da eq.4.14, podemos aproximá-la por:

$$G \simeq -\frac{R_b}{R_a} \quad (4.15)$$

Da eq.4.15 conclui-se que o ganho para o amplificador inversor pode ser controlado pela razão entre os resistores (R_a e R_b), e o sinal de saída v_o terá polaridade contrária (inversa) ao sinal de entrada v_i , como indica o sinal de menos. Retornado à eq.4.14 verificamos o quão dependente o ganho G é para pequenas variações do ganho A existentes em todos os amplificadores operacionais reais. As flutuações de ganho A ocorrem devido a gradientes de temperatura entre os transistores internos que compõem o circuito integrado. Derivando a eq.4.14 com relação a A para R_a e R_b constantes teremos:

$$dG = \frac{-R_b(R_a + R_b)}{(R_a + R_b + AR_a)^2} dA \quad (4.16)$$

Dividindo a eq.4.16 pela eq.4.14 obtem-se a variação fracional do ganho total do sistema, dada por:

$$\frac{dG}{G} = \left(\frac{1}{1 + \frac{AR_a}{R_a + R_b}} \right) \frac{dA}{A} \quad (4.17)$$

A partir da eq.4.17 observa-se que, para uma variação percentual do ganho A existe uma variação muito menor para o ganho G do circuito (menor por um fator $1 + \frac{AR_a}{R_a + R_b}$).

A análise do segundo estágio para o seguidor de voltagem é feita pelo modelo da fig.4.13b, onde dessa vez $v^+ = v_i$. Logo, da eq.4.12 e aplicando a análise nodal obtemos para o ganho G o seguinte:

$$G = \frac{A}{1 + A} \quad (4.18)$$

Como $A \gg 1$ concluímos pela eq.4.18 que $v_o \simeq v_i$. Além disso, nota-se que a corrente no resistor R_L é dada pela eq.4.11, ou seja, mesmo não havendo ganho para a voltagem v_o , o seguidor de voltagem permite o fluxo de uma corrente maior de saída (da ordem de 10^4 vezes a corrente de entrada). Uma propriedade importante do seguidor de voltagem é que o amplificador operacional atua como um isolante entre a entrada (microfone e o primeiro estágio do amplificador) e a saída (amplificador lock-in, representado na fig.4.13b por R_L). Em outras palavras, quando a resistência R_L variar muitas ordens de magnitude, com uma variação correspondente para a corrente i_L , a voltagem de saída v_o e a corrente de entrada i^+ permanecerão praticamente inalteradas.

4.2.3 Interface para aquisição de dados

Para a aquisição de dados desenvolveu-se um programa para controlar a frequência de modulação e armazenar as leituras de amplitude e fase do sinal fotoacústico realizadas via amplificador lock-in. O programa apresenta duas opções de modulação óptica, sendo elas: por sinal TTL, ou mecânica via chopper. Um fluxograma simplificado é apresentado na fig.4.14. Os significados dos símbolos utilizados no fluxograma estão discriminados na fig.4.15.

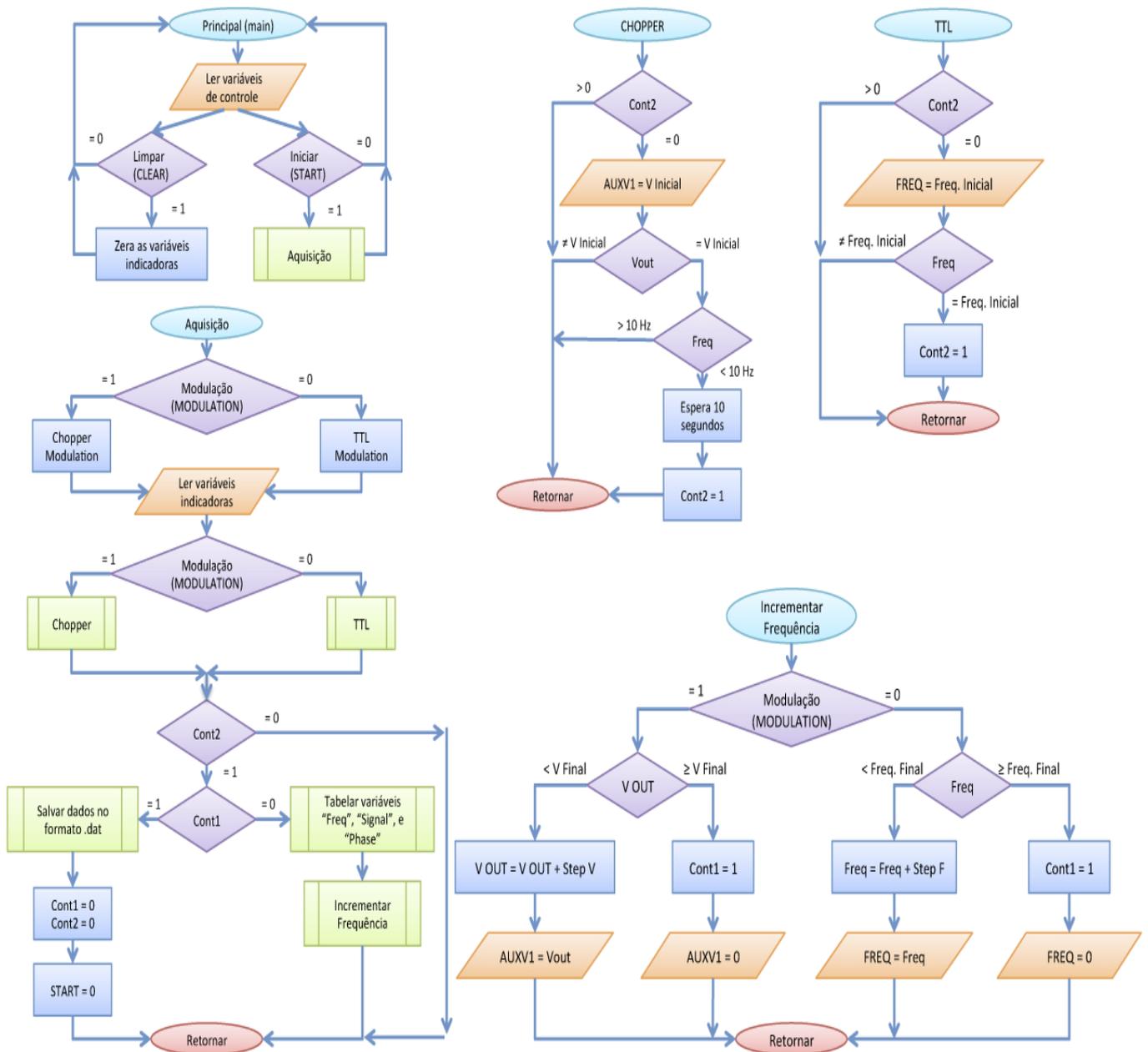


FIGURA 4.14: Fluxograma do programa de aquisição.



FIGURA 4.15: Significado dos símbolos do fluxograma.

As variáveis de controle são valores fornecidos pelo usuário como: tipo de modulação óptica (MODULATION, chopper ou TTL), frequência inicial e voltagem inicial (Freq. Inicial para TTL, e V Inicial para chopper respectivamente), frequência final e voltagem final (Freq. Final para TTL, e V Final para chopper), valor de incremento em frequência e voltagem (Step F e Step V), quantidade de leituras para a média, tempo entre as leituras, e também contadores (Cont1 e Cont2) utilizados em rotinas condicionais do tipo “WHILE” e “SWITCH - CASE”, além de variáveis booleanas como o START e CLEAR. As variáveis indicadoras são os valores repassados pelo amplificador lock-in como: frequência (Freq), amplitude e fase do sinal detectado (Signal e Phase), e o valor da tensão (Vout) na saída auxiliar 1 (AUXV1) do lock-in, quando opta-se por chopper. Os valores das variáveis indicadoras são salvos no formato .dat, de maneira que seja possível analisá-los ou manipulá-los com auxílio de softwares específicos.

Embora o programa de aquisição permita modular o feixe de excitação via sinal TTL, nenhuma medida empregando este método foi utilizada neste trabalho devido à flutuação de potência no tempo (a cada 10 ou 15 minutos aproximadamente) verificada com o laser TTL da marca Dhom. Além disso era o único laser disponível e que auxiliou no desenvolvimento da interface de aquisição com modulação TTL.

4.3 Curvas de resposta em frequência

De posse do programa de aquisição investigou-se a ocorrência de alterações nas curvas de resposta em frequência do sistema de detecção e amplificação discutidos nas seções 4.2.1 e 4.2.2 para diferentes níveis de amplificação, bem como para várias temperaturas.

Para investigar a dependência do sinal em função da frequência de modulação óptica é conveniente analisar o circuito composto pelo microfone e o sistema de amplificação a partir de um modelo de impedância. Como o microfone é do tipo capacitivo e está em série com o circuito de amplificação podemos substituí-los por um circuito RC e seu modelo de impedância correspondente, como mostra a fig.4.16. Efeitos indutivos foram desprezados, pois as frequências utilizadas nos testes estão muito abaixo da frequência de ressonância do circuito.

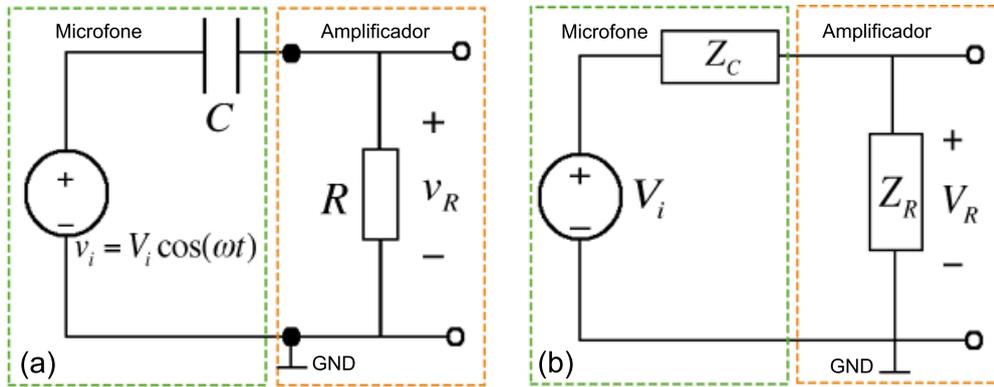


FIGURA 4.16: (a) Circuito RC para a associação em série do microfone com o circuito de amplificação.(b) Modelo de impedância.

Ao analisar o diagrama de impedância da fig.4.16b temos que V_R é dado por:

$$V_R = \frac{Z_R V_i}{Z_R + Z_C} \quad (4.19)$$

em que $Z_R = R$ e $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$ são as impedâncias resistiva e capacitiva respectivamente. Dessa maneira, tem-se para a função de transferência complexa do circuito ($H(j\omega) = \frac{V_i}{V_o}$) a seguinte expressão:

$$H(j\omega) = \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \quad (4.20)$$

cujos módulo e fase são dados por:

$$|H| = \frac{\omega\tau}{(1 + (\omega\tau)^2)^{1/2}} \quad (4.21)$$

e

$$\angle H = \tan^{-1} \left(\frac{1}{\omega\tau} \right) \quad (4.22)$$

com $\tau = RC$. Observa-se que quando $\omega \rightarrow \infty$ temos que $|H| \rightarrow 1$, ou seja $|V_o| = |V_i|$ e a fase tende a 0° , e quando $\omega \rightarrow 0$ tem-se que $|H| \rightarrow 0$ e $\angle H \rightarrow 90^\circ$.

Com o auxílio de uma ponte RLC ou até mesmo de um multímetro de precisão capaz de medir a capacitância do microfone e a resistência dos estágios de amplificação, é possível calcular o valor da constante $\tau = RC$ do sistema. A capacitância média obtida para o microfone foi da ordem de $\langle C \rangle = 120$ pF, enquanto que para a resistência do circuito de amplificação obteve-se um valor médio de $\langle R \rangle = 23$ M Ω . Assim teremos que $\tau = 2,76$ ms, com curvas de resposta em frequência apresentadas na fig.4.17.

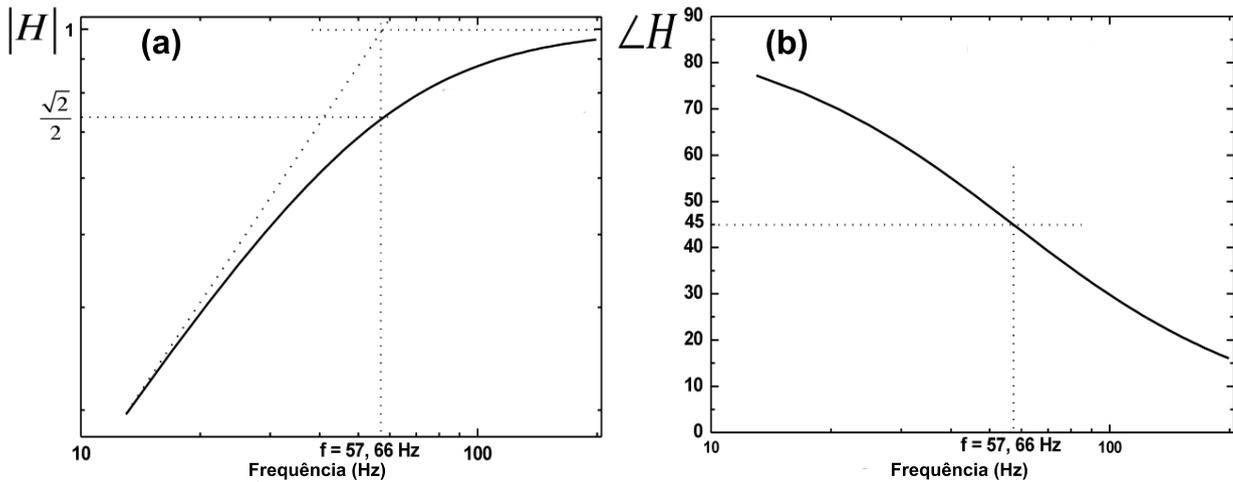


FIGURA 4.17: Curvas de resposta em frequência para $\tau = 2,76$ ms obtido a partir do produto entre a capacitância C do microfone e a resistência R do circuito de amplificação.

(a) Módulo $|H|$, e (b) fase $\angle H$ da função de transferência do circuito.

Outra maneira de obtermos as curvas de resposta em função da frequência é através da técnica fotoacústica. O processo de correção em frequência do sinal fotoacústico obtido para amostras no regime termicamente grosso ($l_s a_s > 1$) requer o conhecimento de tais curvas. O procedimento para obter as curvas de resposta em frequência a partir da técnica fotoacústica é relativamente simples, basta modular um feixe de radiação sobre uma amostra termicamente fina como uma lâmina de alumínio e detectar o sinal traseiro em função da frequência. Só devemos lembrar (capítulo 3, seção 3.4) que tais amostras serão termicamente finas desde que a condição $l_s a_s < 1$ seja satisfeita, e isso dependerá tanto da espessura da amostra (l_s) quanto da difusividade térmica (α_s) e frequência de modulação óptica. Logo, na determinação das curvas de transferência para diferentes amplificações do circuito, bem

como para as variações de temperatura utilizou-se uma lâmina de alumínio de $30 \mu\text{m}$ e o intervalo de frequência varrido foi de 10 Hz até cerca de 200 Hz. Todas as medidas foram realizadas conforme a montagem mostrada na fig.4.1.

Na figura 4.18a podemos observar que apesar da amplitude do sinal variar para cada nível de ganho ajustado no amplificador, o comportamento das três curvas em função da frequência é praticamente o mesmo. Isso é evidente na fig.4.18b ao normalizar as curvas pelos valores das amplitudes em 200 Hz, provando de fato que o sinal pode ser amplificado sem distorções ou efeitos não lineares para o intervalo de frequência investigado.

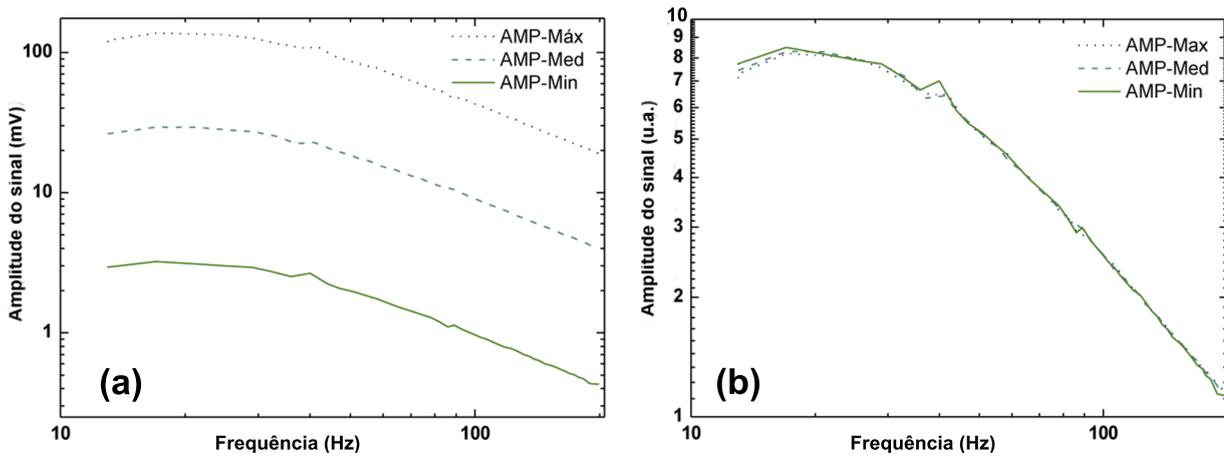


FIGURA 4.18: Amplitude do sinal fotoacústico para três níveis de amplificação (mínimo, médio e máximo) em função da frequência de modulação óptica. (a) Não normalizado, e (b) normalizado em 200 Hz.

As funções de transferência ($|H|$) são calculadas dividindo-se cada curva da fig.4.18b (chamadas simplesmente por S_{exp}) pela tendência de atenuação em frequência dada pelo modelo teórico para o regime termicamente fino (denotado por $S_{teo} \propto f^{-3/2}$), logo, temos que $|H| = \frac{S_{exp}}{S_{teo}}$. Nota-se da fig.4.19 o comportamento similar de $|H|$ para os três níveis de ganho, onde apresenta-se também a média entre as curvas de amplificação (denotada por $\langle H - AMP \rangle$).

Para se obter as curvas de transferência para várias temperaturas, fixou-se o ganho do amplificador no máximo para todas as medidas, e para cada temperatura indo desde $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ fez-se uma varredura em função da frequência. Observa-se pela fig.4.20 que $|H|$ não sofre alterações significativas. Tal resultado se deve principalmente ao microfone estar acoplado à célula fotoacústica através de um ducto sonoro de borracha, o qual proporciona ótimo isolamento térmico e vedação acústica para o sistema de captação.

A partir das curvas de transferência média das figuras 4.19 e 4.20 calculou-se uma curva média total $\langle H \rangle$, e a partir desta ajustou-se uma curva com o auxílio da eq.4.21 acrescentada

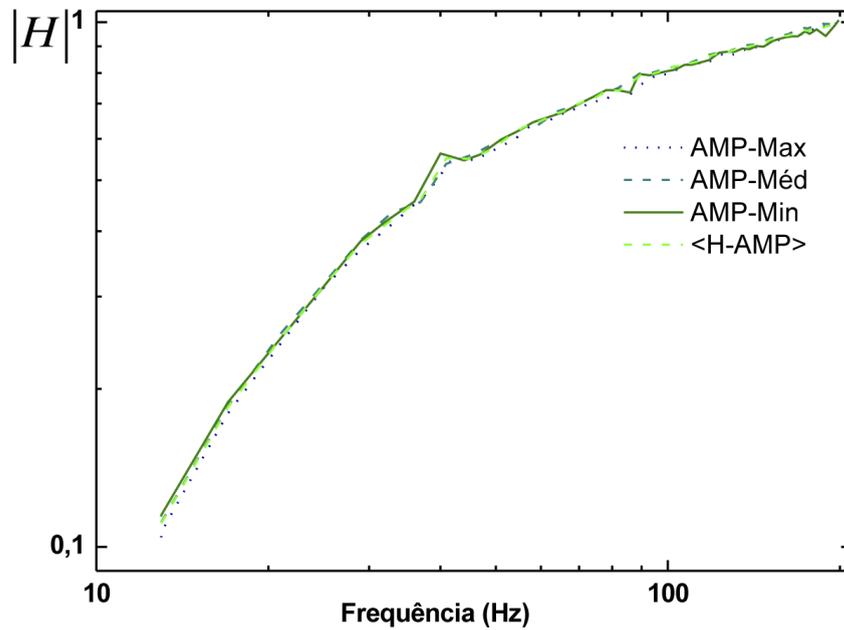


FIGURA 4.19: Módulo das funções de transferência para três níveis de amplificação do sinal fotoacústico.

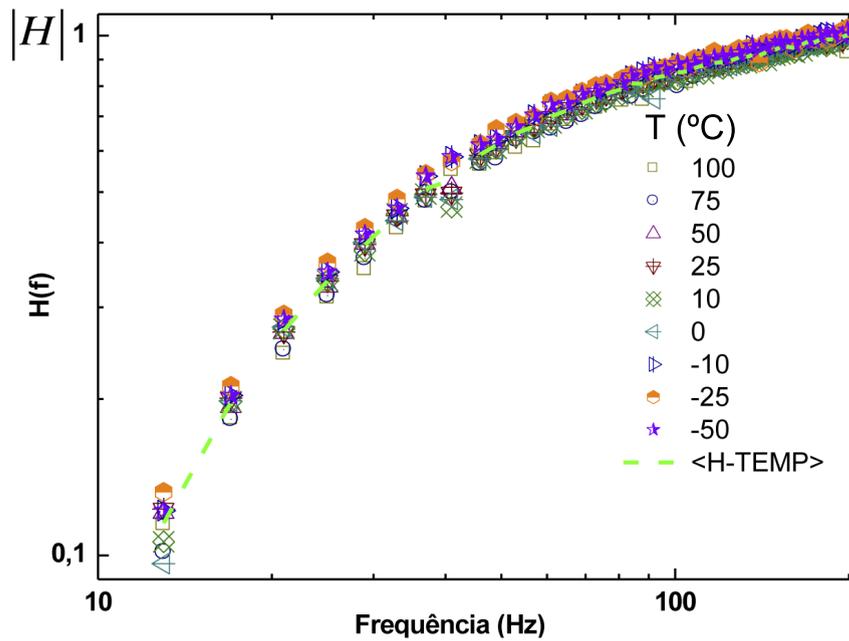


FIGURA 4.20: Módulo das funções de transferência ($|H|$) para várias temperaturas (desde -50 °C até 100 °C).

de alguns parâmetros (f_0 e y_0), devido ao fato experimental em que a frequência inicial (f_0) sempre é diferente de 0 Hz, assim como a amplitude do sinal (y_0). A equação ajustada na fig.4.21 foi utilizada para corrigir as varreduras em frequência para as demais amostras estudadas neste trabalho. Além disso o ajuste forneceu um valor para $\tau = 2,38$ ms, que é aproximadamente 13,8 % menor do que o valor calculado anteriormente através do produto entre a capacitância do microfone e a resistência do circuito de amplificação. Tal diferença pode ser atribuída à vários fatores relacionados aos métodos de medida empregados.

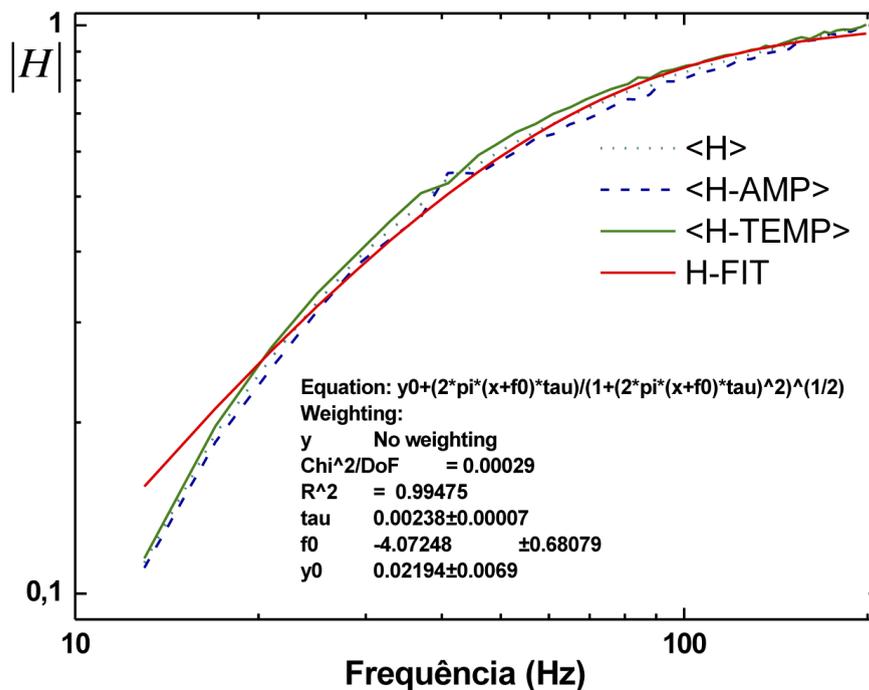


FIGURA 4.21: Módulo das funções de transferência médias, e ajuste utilizado para correção do sinal fotoacústico para as demais amostras no regime termicamente grosso.

Por exemplo, o método de determinar τ a partir da capacitância (C) e da resistência (R) com o auxílio de uma ponte RLC ou um multímetro apresenta variações que dependerão da temperatura, pressão, umidade relativa do ar e outras grandezas físicas do ambiente. Já a determinação de τ via efeito fotoacústico pode variar drasticamente por outra série de fatores como: precisão no controle e leitura da frequência de modulação óptica, instabilidade da potência da radiação de excitação, elevados níveis de ruído (tanto elétrico como sonoro), homogeneidade da amostra, etc.

4.4 Outros instrumentos utilizados

Após detalhar o microfone, o amplificador, e o programa de aquisição de dados, apresentam-se nesta seção de maneira breve alguns dados técnicos dos outros instrumentos mostrados na montagem da fig.4.1 como: lock-in, controladores em geral (do chopper, de temperatura, e de umidade) e fonte de radiação para excitação térmica das amostras estudadas.

Começando pelo amplificador lock-in, utilizou-se um da Stanford Research Systems (SRS) modelo SR830 [59], em que as características principais são: detecção e produção (senoide e TTL) de sinais AC sincronizados por oscilador interno que pode operar desde 1 mHz a 102 kHz, sinais DC num intervalo de $\pm 10,5$ V, além de outras funções como interface de comunicação RS232 e GPIB, e o princípio básico de todo lock-in que é sincronizar o sinal a ser analisado com uma frequência de referência interna ou externa para filtrar ruídos. O controlador do chopper também é da SRS modelo SR540, capaz de modular feixes de luz de 4 Hz até 400 Hz empregando-se uma pá com 6 furos, e de 400 Hz a aproximadamente 3,7 kHz para uma pá com 30 furos. As pás perfuradas citadas aqui acompanham o controlador do chopper, e são peças exclusivas deste modelo (as mesmas podem variar em número e formato de furos dependendo do fabricante) [60].

Para controlar a temperatura utilizou-se um controlador da Lake Shore Cryotronics, modelo 331 [61], cujo monitoramento da temperatura foi realizado com o auxílio de um termistor tipo K (liga de cromo e alumínio, cromel-alumel) [62], e fez-se o aquecimento e resfriamento da amostra por meio de um fio resistivo e um sistema de “dedo frio” com uma garrafa térmica contendo nitrogênio líquido respectivamente.

Devido à elevada umidade relativa do ar nos laboratórios (geralmente em torno de 60 a 80 %) houve a necessidade de “secá-lo”, pois abaixo de certas temperaturas (em torno de 15 °C) ocorria condensação de água, enquanto que para temperaturas de 0 °C ou menores havia formação de gelo sobre a amostra, afetando vários parâmetros importantes durante a medida, como: o controle de temperatura da amostra, a natureza da superfície de incidência do feixe de luz, prejudicando drasticamente o comportamento do sinal fotoacústico detectado, uma vez que o regime térmico do sistema amostra/água difere da amostra em questão. Além disso, dependendo do material a ser estudado, o excesso de umidade poderia ocasionar reações químicas como oxidação, alteração do PH e outros processos indesejados. Para minimizar a quantidade de ar em contato com a amostra a ser purgado, montou-se sobre a célula fotoacústica uma cobertura feita de plástico acrílico e coloração alaranjada (como ilustra a fig.4.1, e pode ser visualizada com mais detalhes nas fotos da próxima seção). Neste caso o próprio acrílico e a pigmentação do mesmo podem atuar como filtros ópticos para alguns

comprimentos de onda na região do UV-VIS. Na cobertura fez-se duas aberturas principais, uma para a entrada do ar seco, e outra para a saída do ar inicialmente umido, e seco após determinado tempo de funcionamento do sistema de secagem (cerca de 10 a 20 minutos). Fez-se também uma abertura superior, a qual foi vedada com uma janela de safira, de maneira que o feixe de luz pudesse incidir sobre a superfície da amostra sem sofrer grandes atenuações. O equipamento desumidificador foi aproveitado de um sistema de secagem utilizado em espectrofotômetros FT-IR, e havia sido substituído por outro mais eficiente, trata-se de um purgador da Parker Balston, modelo 74-5041NA, capaz de reduzir a temperatura de orvalho (*dew point*) da água em volumes de ar normalmente encontrados em aparelhos FT-IR até cerca de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ [63].

Para a fonte de excitação térmica, utilizou-se um laser de He-Cd da marca Kimmon, modelo IK5752I-G, com emissão em 325 nm (40 a 200 mW) e 442 nm (150 a 300 mW) aproximadamente. Na abertura de saída do mesmo é possível selecionar até três tipos de feixes: 325 nm, 442 nm, ou os dois comprimentos de onda ao mesmo tempo, todos em modo contínuo de emissão (*Continuous Wave - CW*). Outros instrumentos comerciais foram necessários para caracterizar os compósitos de pentóxido de nióbio e hidroxiapatita como, difratômetro de raios X e microscópio eletrônico de varredura. No entanto, por não fazerem parte do arranjo experimental tratado neste capítulo, os mesmos são apresentados junto aos resultados relacionados a tais amostras.

4.5 Fotos do arranjo experimental

A seguir são apresentadas algumas fotos do arranjo experimental de modo a detalhar melhor as características da célula fotoacústica construída tanto para o propósito de caracterizar amostras em pó (ou porosas em geral), bem como detectar transições de fase em função da temperatura através da difusividade térmica.

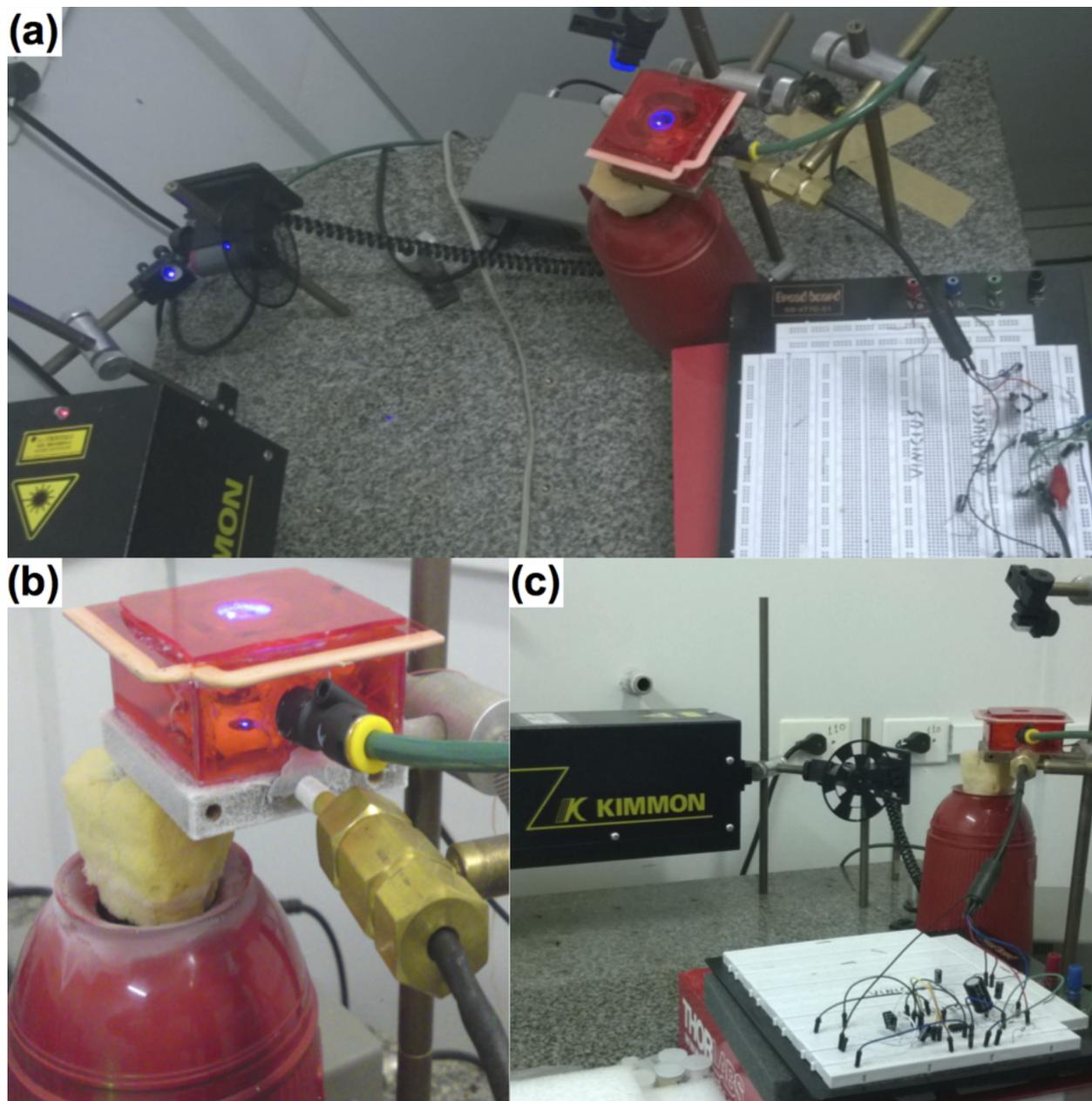


FIGURA 4.22: Imagens da configuração experimental. (a) Visão geral do sistema de aquisição. (b) Condensação de água e formação de gelo na base da célula em contato com o ar externo. (c) Circuito amplificador em fase de teste.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 Compósitos a base de HAp e Nb_2O_5

5.1.1 Obtenção e preparo dos compósitos

A hidroxiapatita (HAp) foi obtida a partir da calcinação de ossos extraídos do peixe *Pterodoras Granulosus*, encontrado nos rios brasileiros (principalmente nos rios dos estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul), também é conhecido popularmente por *Armau ou Abotoado*. O processo de calcinação foi realizado num forno mufla a 900 °C por 8 horas em atmosfera de ar (escolheu-se este procedimento devido a tais condições serem favoráveis à obtenção de partículas nanoestruturadas) [14]. Após a calcinação, a hidroxiapatita foi macerada manualmente num almofariz de ágata, e posteriormente processada por 8 horas num moinho de bolas de alta energia da marca Retsch, modelo PM 100. A velocidade de rotação foi de 300 rpm, com uma razão bola/massa de 6/1. Foram obtidas partículas de HAp da ordem de 200 nm até 1 μm .

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com 99,5 % de pureza foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) [64]. O mesmo foi macerado com o auxílio de um almofariz de ágata, e peneirado seletivamente de maneira a obter partículas entre 37 μm a 63 μm (maiores do que as partículas de HAp).

Cada mistura foi realizada segundo a fórmula $(1-x)(HAp) + (x)(Nb_2O_5)$ empregada em várias técnicas da metalurgia do pó, em que $0 \leq x \leq 1$. Vale lembrar que tal equação se refere ao fato de adicionar o pentóxido de nióbio à hidroxiapatita com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da mesma.

5.1.2 Porta-amostra para materiais em pó

Normalmente poderíamos tentar medir a difusividade térmica de amostras em pó a partir da técnica de célula fotoacústica aberta (OPC), mas esse tipo de célula funciona bem para amostras capazes de vedar completamente a cavidade acústica do microfone (sem que ocorra por exemplo variação de pressão devido à existência de poros comunicantes na amostra).

Durante o trabalho de mestrado foi confeccionado um porta-amostra simples, capaz de acomodar materiais em pó distribuindo-os numa geometria laminar [16]. Tal porta-amostra também poderia ser usado na caracterização térmica de outros materiais porosos em geral, ou materiais líquidos e/ou pastosos.

De acordo com a fig.5.1 é possível reconhecer melhor cada constituinte do porta-amostra proposto, em que escolheu-se lâminas de alumínio de $30\ \mu\text{m}$ de espessura pela facilidade de obtenção e manuseio para compor as camadas de acoplamento térmico. Para comportar o volume da amostra a ser estudada foi utilizado um espaçador de papel cartão com gramatura igual a $280\ \text{g}/\text{m}^2$. Todas as camadas foram fixadas com cola acrílica da marca Henkel (Loctite $\text{\textcircled{R}}$), tipo Super Bonder.

Considerando a difusividade térmica do alumínio em torno de $9 \times 10^{-5}\ \text{m}^2.\text{s}^{-1}$, tem-se que a frequência de corte para a lâmina de alumínio empregada é pouco mais do que 30 kHz. Portanto, para varreduras até 50 Hz, as camadas de alumínio são térmicamente finas com $\mu_{Al} \approx 771\ \mu\text{m}$.

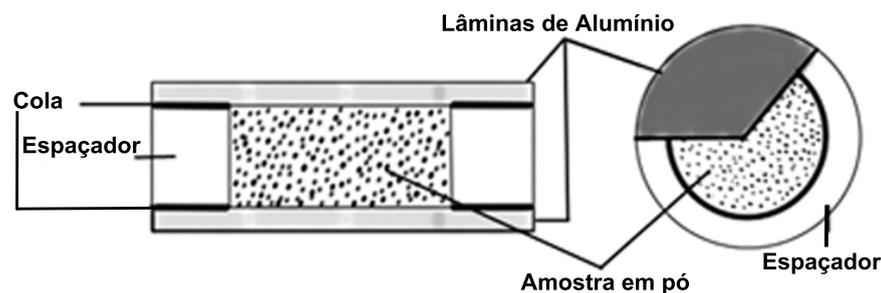


FIGURA 5.1: Ilustração do tipo de porta-amostra confeccionado para acomodar os compósitos em pó de HAp e Nb_2O_5 [16].

5.1.3 Resultados

Para o estudo dos compósitos de HAp e Nb_2O_5 realizaram-se primeiramente medidas de difração de raios X. Utilizou-se um difratômetro comercial Shimadzu, modelo XRD-700. As medidas foram realizadas com uma varredura angular de 2θ , de 10° a 80° com passos de $2^\circ/\text{min}$, e radiação de anodo de cobre K_α .

Começando pelo espectro de HAp numa análise ascendente até o espectro de Nb_2O_5 na fig.5.2, observa-se que acima do espectro HAp3N7 ($x = 0,7$) todas as misturas subsequentes tendem mais ao espectro do pentóxido de nióbio. Para alguns picos em torno de 40° , 47° e 49° a variação da intensidade para valores de $x < 0,7$ é menos pronunciada.

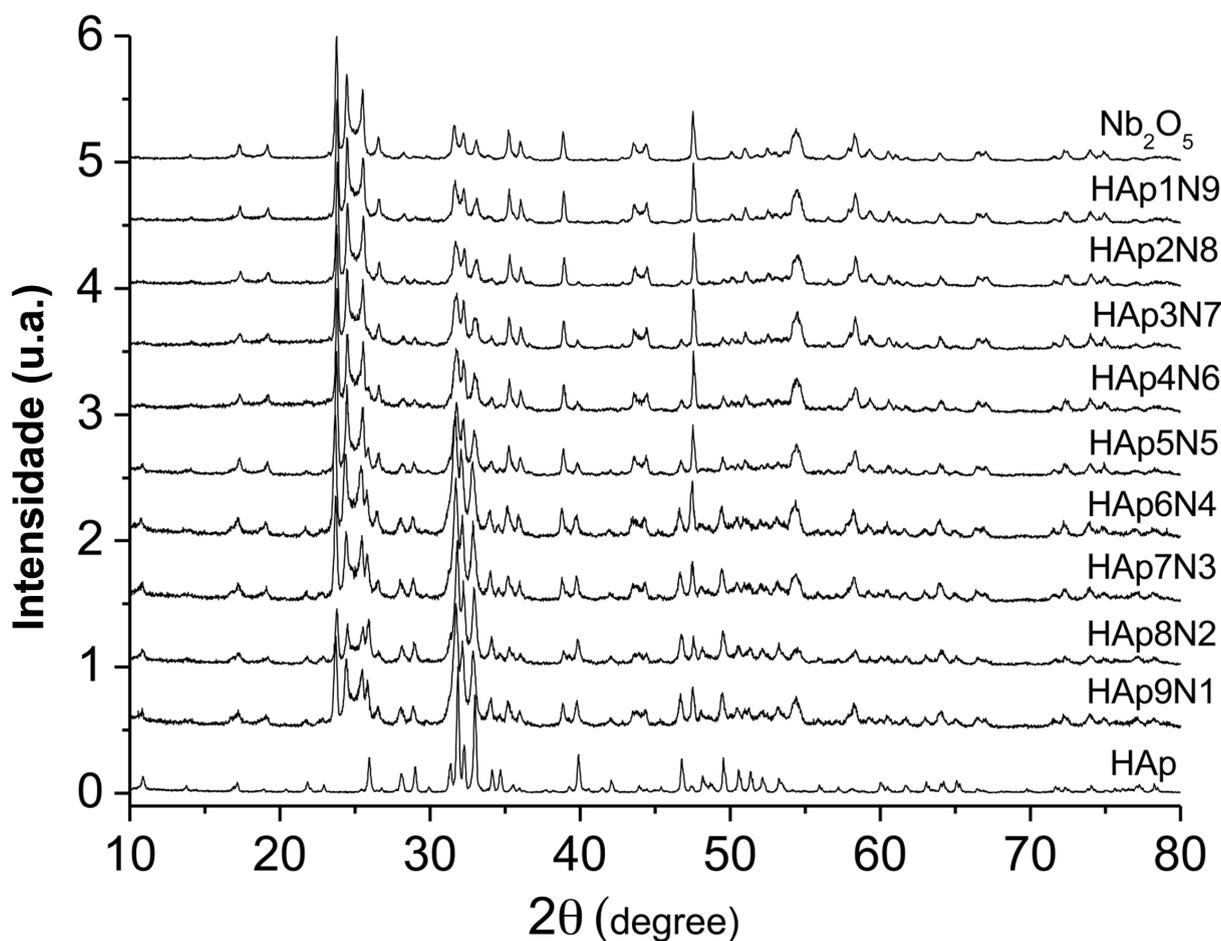


FIGURA 5.2: Espectros de difração de raios X para os compósitos da HAp e Nb_2O_5 .

A seguir tem-se os resultados das varreduras em frequência (de 25 a 50 Hz) obtidos pela técnica de detecção do sinal fotoacústico traseiro utilizando a configuração mostrada nas figuras 4.1 e 4.22. Neste caso a temperatura foi controlada em 25 °C para todas as amostras, e o sistema de secagem permaneceu ligado.

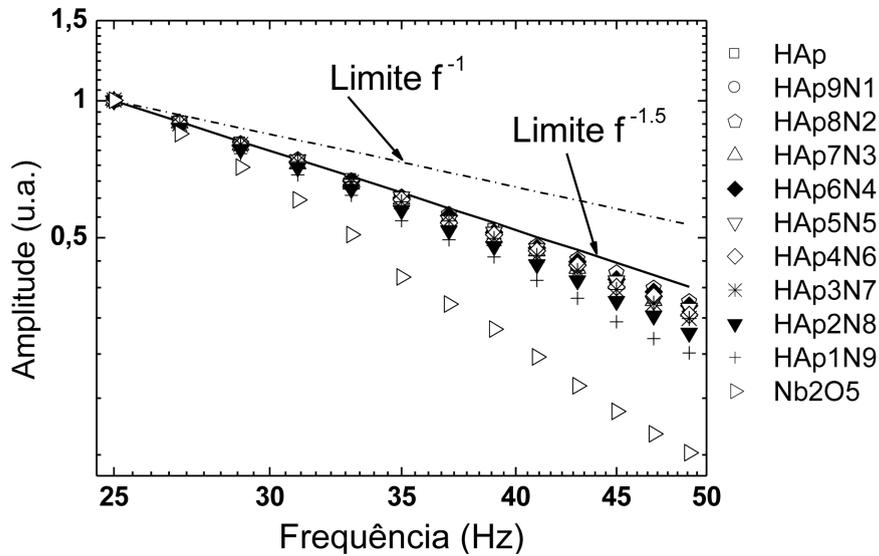


FIGURA 5.3: Curvas experimentais da amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função da frequência (com eixos em escala logarítmica) para facilitar a comparação com os regimes termicamente fino (limite $f^{-1,5}$) e termoelástico (limite f^{-1}).

Ao comparar com os limites termicamente fino e termoelástico na figura 5.3 conclui-se para as curvas de amplitude do sinal fotoacústico (normalizadas em 25 Hz) que no intervalo de frequência investigado todas as amostras são termicamente grossas a partir de 35 Hz. Além disso, a contribuição do efeito termoelástico é praticamente nula, sendo minimizada pela baixa frequência de modulação óptica, e distribuição uniforme do feixe de radiação sobre a superfície de incidência nas amostras.

A partir das curvas da fig.5.4, ajustadas segundo o modelo para o sinal fotoacústico traseiro com regime termicamente grosso, pode-se confirmar para este intervalo de frequência que o sinal se deve exclusivamente ao processo de difusão térmica. Os parâmetros ajustados para cada curva, bem como as características das amostras em pó estão listadas na tabela 5.1.

Com os valores da difusividade térmica efetiva da tabela 5.1 para cada mistura em pó construiu-se um gráfico em função da concentração de Nb_2O_5 (ver fig.5.5). Pode-se observar que a mesma oscila entre os limites $(6,4 \pm 0,3) \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ e $(9,8 \pm 0,4) \times 10^{-6} m^2s^{-1}$

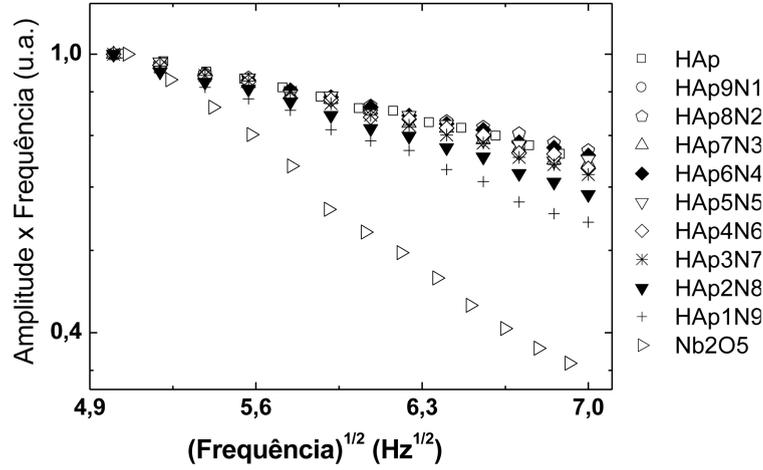


FIGURA 5.4: Curvas de amplitude do sinal fotoacústico multiplicada pela frequência na escala mono-logarítmica em função da raiz da frequência segundo o modelo para o sinal fotoacústico traseiro no regime termicamente grosso.

para valores de $x \leq 0,7$. Para $x > 0,7$ a difusividade térmica diminui bruscamente até $(0,7 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o Nb_2O_5 .

TABELA 5.1: Codificação e propriedades dos compósitos em pó

Código da Amostra	Valor de x (%)	Espessura $l_s \pm 1(\mu\text{m})$	Difusividade Térmica $\alpha_s(10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$
HAp	0	302	$7,7 \pm 0,3$
HAp9N1	10	291	$6,5 \pm 0,3$
HAp8N2	20	303	$9,8 \pm 0,4$
HAp7N3	30	321	$8,1 \pm 0,4$
HAp6N4	40	315	$9,6 \pm 0,4$
HAp5N5	50	309	$7,7 \pm 0,6$
HAp4N6	60	307	$7,5 \pm 0,5$
HAp3N7	70	311	$6,4 \pm 0,3$
HAp2N8	80	305	$4,8 \pm 0,2$
HAp1N9	90	295	$2,9 \pm 0,1$
Nb ₂ O ₅	100	298	$0,7 \pm 0,03$

O comportamento observado na fig.5.5 sugere que, devido à alta afinidade eletrônica, as pequenas partículas de HAp estariam atuando como uma barreira térmica microscópica para as misturas onde a concentração de pentóxido de nióbio é menor que 70 %. Para confirmar essa evidência realizaram-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para cada amostra. Foram obtidas micrografias com diferentes ampliações, empregando-se um microscópio da marca Shimadzu, modelo Superscan SS-500. Cada amostra foi dispersa em

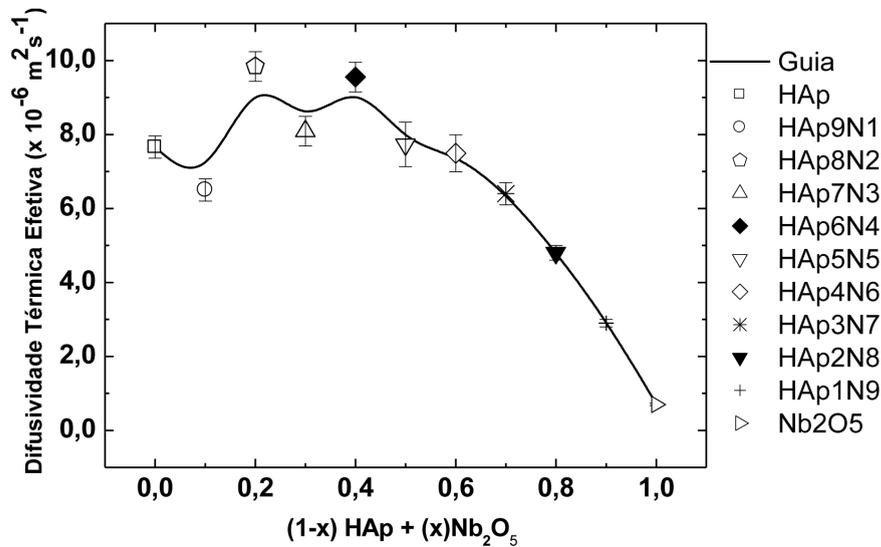


FIGURA 5.5: Difusividade térmica efetiva para os compósitos em pó de HAp e Nb_2O_5 .

acetona e depositada num suporte de metal, posteriormente foram cobertas por uma camada condutiva de ouro pelo processo de *sputtering*. A energia ajustada para o feixe de elétrons foi de 15 keV. As imagens de MEV são mostradas na fig.5.6, todas na escala de $5 \mu m$, e é claramente visível o que foi suposto na análise do comportamento para a difusividade térmica efetiva. As pequenas partículas de HAp interagem fortemente com as grandes partículas de Nb_2O_5 . Assim, para $x < 0,7$ pode-se observar um efeito de revestimento, em que as partículas de HAp permanecem aderidas sobre as partículas de pentóxido de nióbio.

Para finalizar, os compósitos em pó foram sinterizados em atmosfera de ar a $1000 \text{ }^\circ C$, e compactados no formato de discos de 1 cm de diâmetro com uma pressão uniaxial de aproximadamente 450 MPa. Em seguida, investigou-se a difusividade térmica novamente (tabela 5.2) para comparar com os resultados anteriores (tabela 5.1).

Observa-se pela fig.5.7 que a difusividade térmica efetiva para os compósitos sinterizados muda drasticamente quando comparada ao comportamento da mesma para os compósitos em pó. Nota-se também a ocorrência de um pico em $x = 0,1$, em que supõe-se estar associado à maior porosidade da pastilha, resultando numa parcela maior de ar entre os poros da mesma. Como a difusividade térmica do ar é aproximadamente $2,2 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$ (cerca de 10 vezes maior do que a média observada para as amostras sinterizadas na fig.5.7) o aumento no valor da difusividade térmica estaria ligado a maior quantidade de ar para amostras mais porosas. Além disso, as pastilhas com 10 % de pentóxido de nióbio e 90 % de hidroxiapatita apresentaram menor resistência mecânica, fragmentado-se facilmente ao ser manuseada. As demais pastilhas apresentaram maior resistência mecânica e menor porosidade.

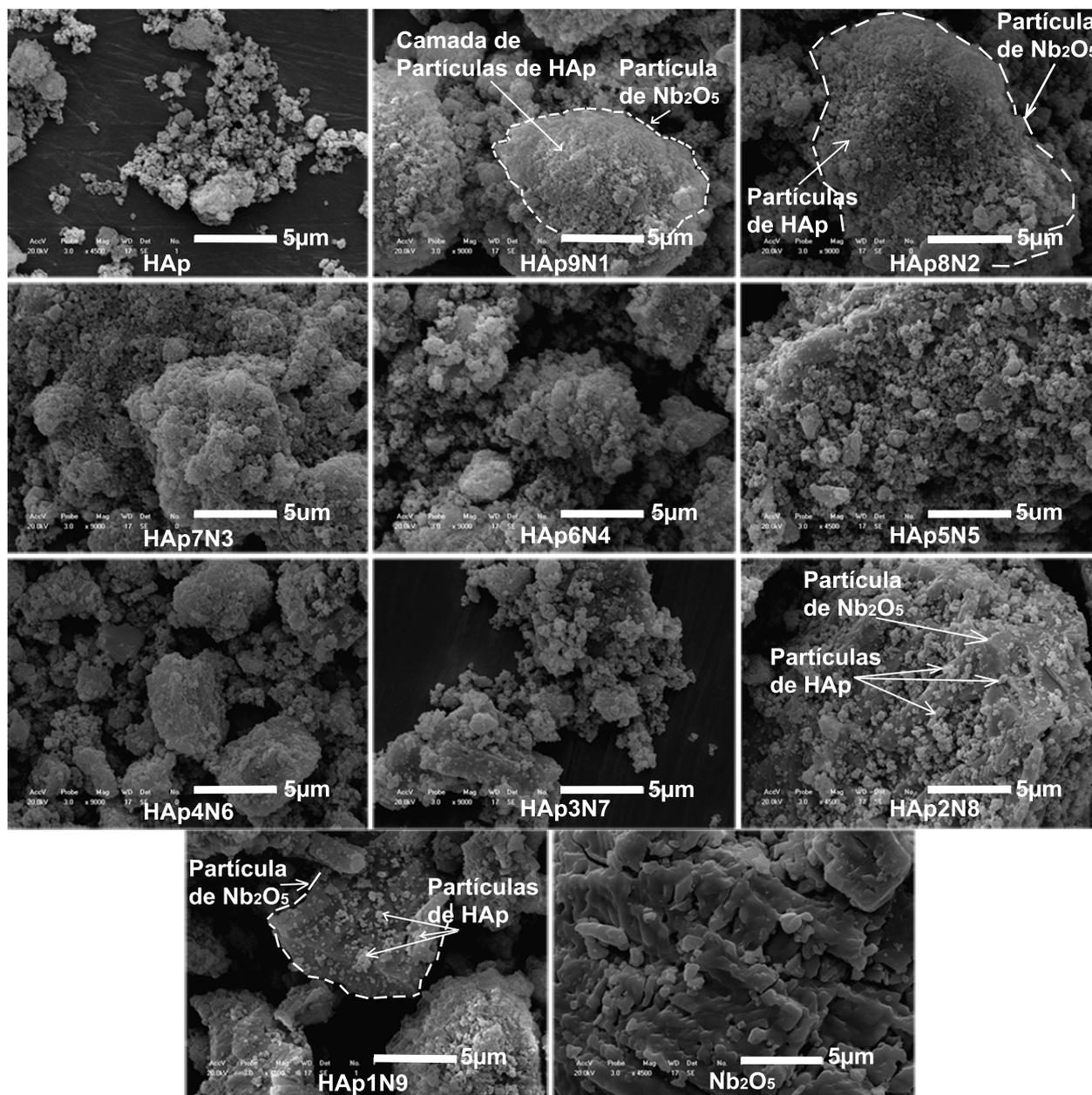


FIGURA 5.6: Micrografias (em escala de 5 μm) para os compostos de HAp e Nb₂O₅ na forma de pó.

TABELA 5.2: Codificação e propriedades dos compósitos sinterizados

Código da Amostra	Valor de x (%)	Espessura $l_s \pm 1(\mu\text{m})$	Difusividade Térmica $\alpha_s(10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$
HAp	0	393	$0,8 \pm 0,02$
HAp9N1	10	417	$9,4 \pm 0,70$
HAp8N2	20	418	$2,2 \pm 0,13$
HAp7N3	30	519	$0,6 \pm 0,09$
HAp6N4	40	500	$0,2 \pm 0,02$
HAp5N5	50	496	$0,2 \pm 0,02$
HAp4N6	60	554	$0,2 \pm 0,02$
HAp3N7	70	544	$0,5 \pm 0,08$
HAp2N8	80	577	$0,3 \pm 0,04$
HAp1N9	90	422	$0,3 \pm 0,03$
Nb ₂ O ₅	100	552	$0,7 \pm 0,05$

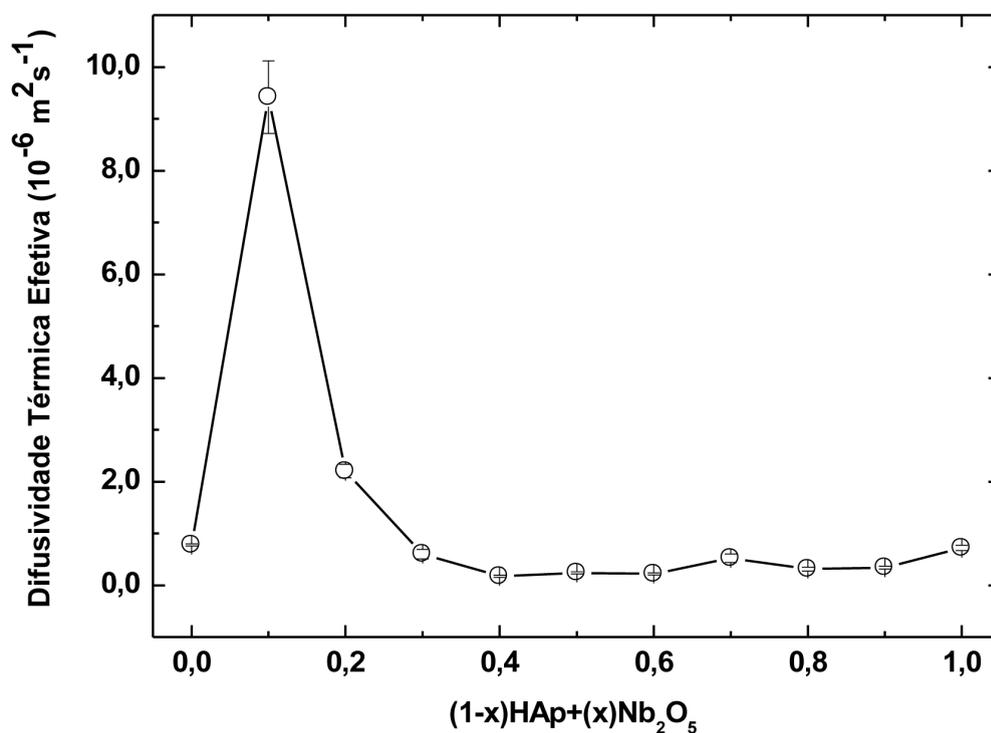


FIGURA 5.7: Difusividade térmica efetiva para os compósitos de HAp e Nb₂O₅ sinterizados.

5.2 Transição de fase em função da temperatura

5.2.1 Amostra de gadolínio

A amostra de gadolínio (Gd) estudada possui as seguintes características: formato de disco laminado com diâmetro de 1 cm, espessura de 110 μm , policristalina, e pureza comercial em massa de 99,9 %. Os resultados de varredura em frequência, bem como os valores da difusividade térmica e a derivada primeira da mesma em função da temperatura apresentam-se nas figuras 5.8 e 5.9. Para tais medidas controlou-se a temperatura desde -30 até 50 °C com o desumidificador ligado, e varreu-se a frequência de 50 Hz a 100 Hz.

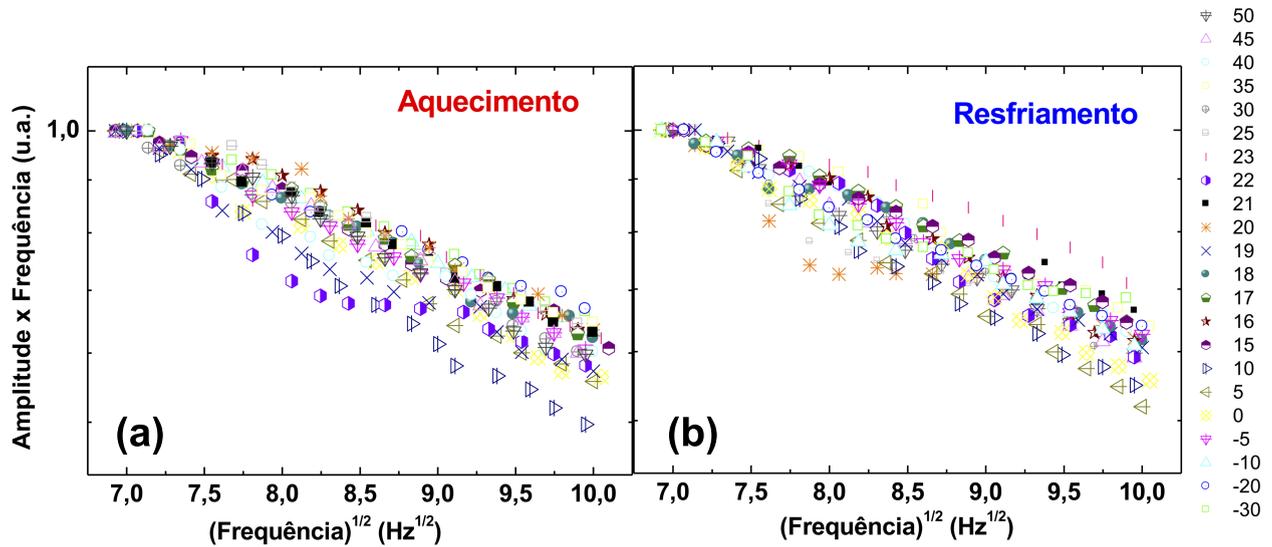


FIGURA 5.8: Produto entre a amplitude do sinal fotoacústico e a frequência na escala monolog em função de \sqrt{f} no processo de aquecimento (a) e resfriamento (b) para o Gd.

Poderia-se concluir a priori que o resultado para a difusividade térmica do gadolínio (fig.5.9a) não traz nada de novo devido ao mesmo ser exaustivamente estudado, principalmente no que diz respeito às propriedades térmicas e magnéticas em torno da temperatura de Curie (geralmente entre 15 °C e 20 °C dependendo da pureza do Gd) [27, 30, 65–67]. Realmente não existe novidade alguma para os valores da difusividade térmica do Gd, porém tal resultado é uma prova fiel de que a técnica fotoacústica proposta neste trabalho é totalmente válida, sendo capaz de fornecer não só as propriedades térmicas como a difusividade, a condutividade e o calor específico, mas também a detecção da transição de fase em função da temperatura (neste caso de segunda ordem) e também o valor da temperatura de Curie do material em estudo.

No entanto, ao tentar comparar as curvas da figura 5.9a com alguns estudos anteriores, os quais a motivação envolve a aplicação do Gd e seus derivados na construção de refrigeradores

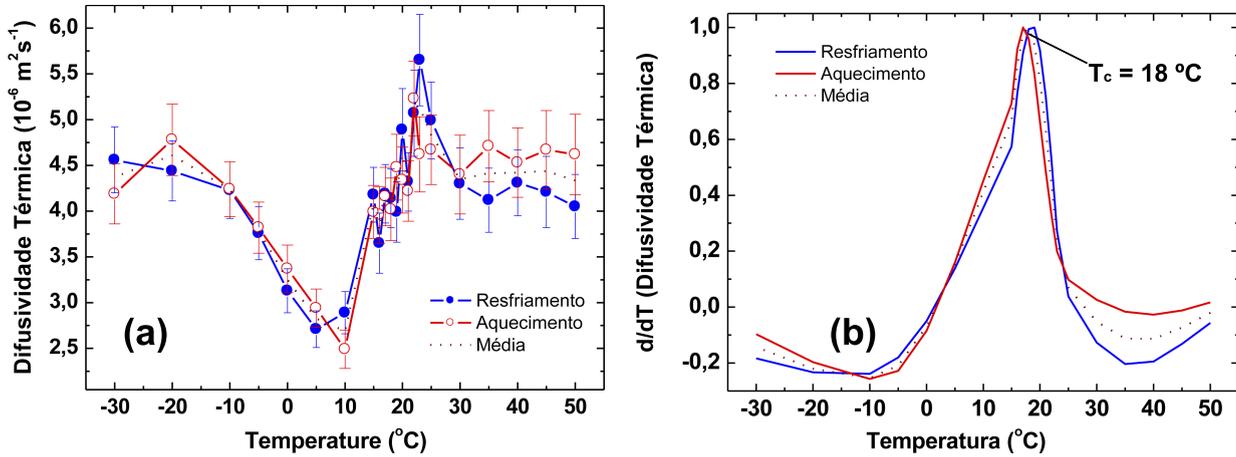


FIGURA 5.9: (a) Difusividade térmica do Gd (α_{Gd}) para o ciclo aquecimento/resfriamento de -30°C a 50°C . (b) $\frac{d}{dT}[\alpha_{Gd}(T)]$ indicando $T_C = 18^{\circ}\text{C}$.

magnéticos, é difícil encontrar um resultado que mostre o comportamento da difusividade térmica para os processos de aquecimento e resfriamento, visto que um refrigerador opera dessa forma. Numa tentativa de obter a temperatura de Curie (T_C) exata da amostra de Gd estudada, realizou-se uma interpolação de cada curva de difusividade térmica para aumentar a quantidade de pontos entre cada ponto medido. Feito isso derivou-se uma vez as mesmas e calculou-se a média dessas curvas (fig.5.9b) associando-se o pico da mesma à temperatura de Curie, sendo $T_C = 18^{\circ}\text{C}$. Este resultado está próximo dos valores mencionados na literatura [66, 67], em que a diferença entre tais valores pode estar ligada à pureza da amostra, como mencionado antes.

No trabalho de doutorado de A. O. Guimarães (2008) determinou-se primeiramente a difusividade térmica do Gd à temperatura ambiente (em torno de 24°C ou 297K), em seguida, a partir de medidas da fase do sinal fotoacústico em função da temperatura (num intervalo menor, entre 0°C e 30°C) calculou-se numericamente a difusividade térmica com o auxílio de um algoritmo executado em plataforma MATLAB [27]. Os valores calculados por Guimarães concordam com os apresentados neste trabalho (todos obtidos experimentalmente para cada temperatura, ver fig.5.10), porém, o acoplamento do microfone junto à célula fotoacústica com variação de temperatura empregada por ele, impossibilitou a determinação da difusividade térmica para temperaturas abaixo de 0°C por limitações no modo de operação regular do dispositivo. Tal problema foi contornado de maneira relativamente simples neste trabalho isolando-se o microfone da célula por meio de um ducto de borracha (mostrado na fig.4.22).

Outra característica importante relacionada à transição de fase de segunda ordem é a ausência de histerese. Esse fato foi confirmado num trabalho recente de doutorado realizado

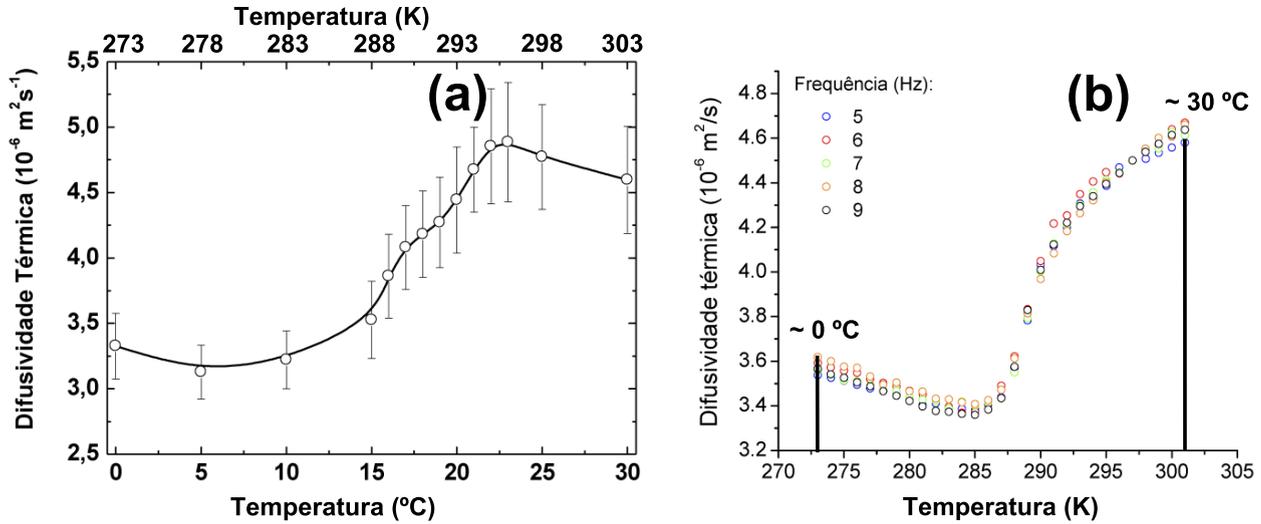


FIGURA 5.10: (a) Difusividade térmica média para o ciclo da fig.5.9a no intervalo de 0 a 30 °C. (b) Resultado obtido por A. O. Guimarães (2008) a partir da difusividade térmica do Gd à temperatura ambiente (24 °C), e para outras temperaturas através de medidas da fase do sinal fotoacústico com auxílio de métodos numéricos [27].

por W. Szpak (2014) para uma amostra de Gd com pureza comercial em massa de 99,9 %, no qual fez-se medidas de magnetização, e de detecção magnetoacústica via efeito magneto-calórico em várias ciclagens térmicas e intensidades de campo magnético externo (H_{DC} , ver fig.5.11) [28]. Nota-se também a ausência de histerese nos resultados da difusividade térmica da fig.5.9a, o que favorece a aplicação do Gd como material refrigerante, pois a propriedade do mesmo de transportar energia térmica em processos transientes sofre atenuação apenas num intervalo de temperatura próximo a T_C .

Com os valores médios da difusividade térmica obtidos do ciclo apresentado na fig.5.9a determinou-se o calor específico em função da temperatura com o auxílio da equação $\alpha = \frac{k}{\rho C}$ considerando que as variações na densidade da amostra de Gd, bem como na condutividade térmica da mesma são muito pequenas a ponto de podermos considerá-las constantes. Logo, para $k = 9 \text{ W/mK}$ e $\rho = 7890 \text{ kg/m}^3$ (que são os mesmos valores usados por A. O. Guimarães) obtém-se a curva da fig.5.12, onde destaca-se a aparência do tipo λ associada às transições de segunda ordem, além de concordar satisfatoriamente com valores e comportamentos encontrados na literatura [27, 68].

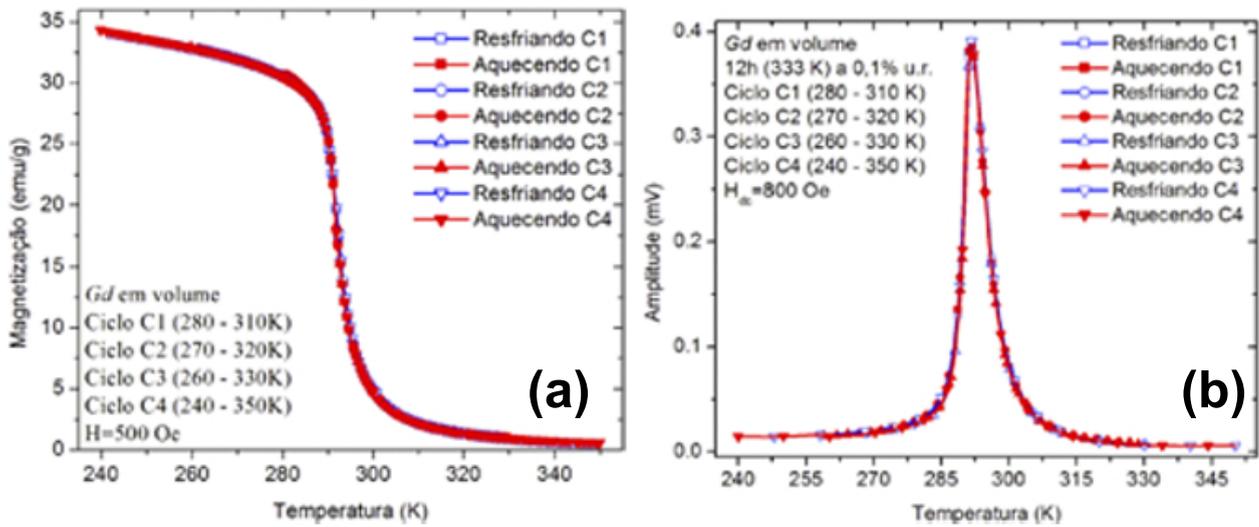


FIGURA 5.11: Curvas de ciclagem térmica para a magnetização com campo $H_{DC} = 500$ Oe (a), e amplitude do sinal magnetoacústico com campo $H_{DC} = 800$ Oe (b) para o Gd, ambas obtidas por W. Szpak em seu trabalho de doutorado [28].

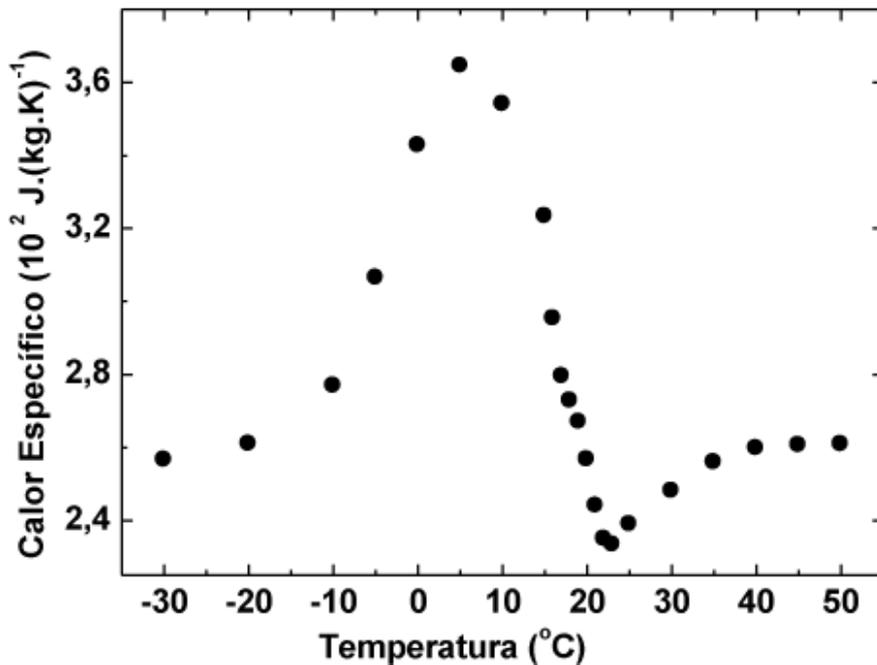


FIGURA 5.12: Calor específico em função da temperatura para o Gd calculado a partir da relação $\alpha = \frac{k}{\rho C}$, com $k = 9 \text{ W/mK}$ e $\rho = 7890 \text{ kg/m}^3$.

5.2.2 Liga intermetálica de níquel-titânio: Nitinol

Nesta seção apresentam-se os principais resultados obtidos para a amostra intermetálica de níquel e titânio (NiTi) em função da temperatura. Tal amostra foi preparada durante o trabalho de mestrado de R. R. Pezarini no laboratório de metais e ligas do departamento de eletrônica quântica no Instituto de Física em Campinas-SP (IFGW/UNICAMP) [69]. A amostra foi fundida a partir de precursores de Ni e Ti com pureza em massa de 99,99 % num forno de arco com atmosfera de argônio por seis vezes, de maneira a garantir ótima homogeneidade, posteriormente selou-se a mesma em tubo de quartzo para tratamento térmico a uma temperatura de 850 °C durante 24 horas. Após o tratamento térmico a amostra foi resfriada em água para obter a fase NiTi. A amostra em bulk de NiTi estudada neste trabalho possui formato de disco com diâmetro aproximado de 4 mm e 513 μm de espessura.

Analogamente ao que foi feito no ciclo térmico para a amostra de Gd, tem-se na fig.5.13 para a amostra de NiTi o resultado das varreduras em frequência para os processos de aquecimento e resfriamento. O intervalo de frequência varrido foi de 10 a 30 Hz, porém, o parâmetro b usado para determinar a difusividade térmica foi ajustado no intervalo de 20 a 30 Hz devido à melhor aproximação entre a curva de correção com a resposta da célula fotoacústica (apresentada na fig.4.21). O sistema de secagem permaneceu ligado para todas as temperaturas variadas de 5 em 5 °C desde 0 a 100 °C (e vice versa).

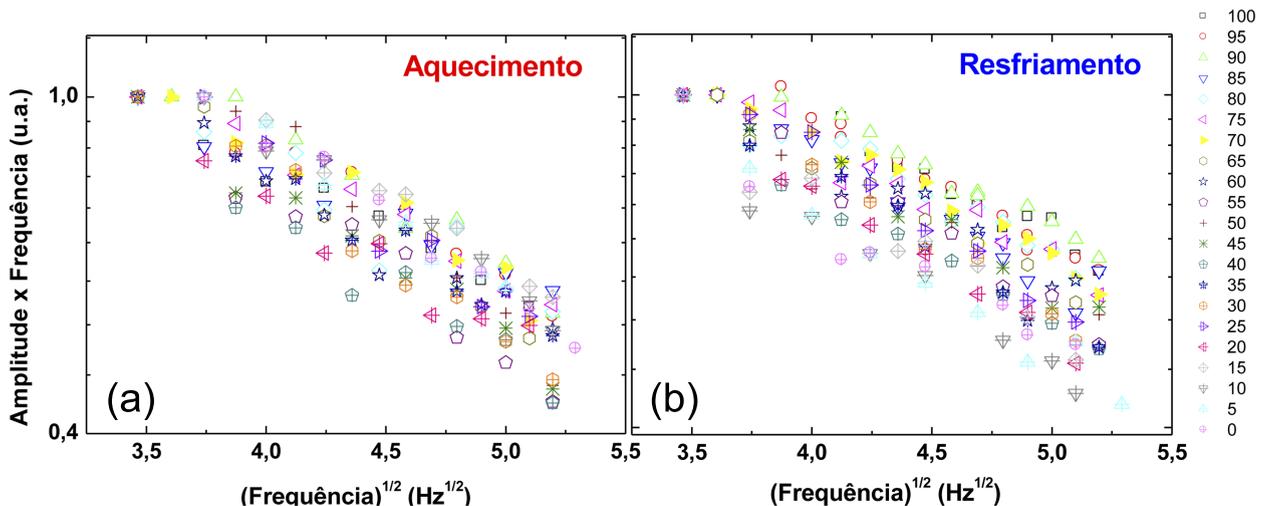


FIGURA 5.13: Produto entre a amplitude do sinal fotoacústico e a frequência na escala monolog em função de \sqrt{f} no processo de aquecimento (a), e resfriamento (b) para o Nitinol.

Com o auxílio de equipamentos comerciais, R. R. Pezarini realizou várias medidas de caracterização para a amostra de NiTi, como: calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios X (DRX), e dilatometria [69]. Ele também utilizou outras técnicas

vinculadas a efeitos fototérmicos, como: calorimetria de relaxação térmica, espelho térmico, e deflexão térmica (conhecida também por técnica do efeito miragem). Logo, por se tratar da mesma amostra, é possível comparar diretamente os resultados deste trabalho com os resultados obtidos por ele.

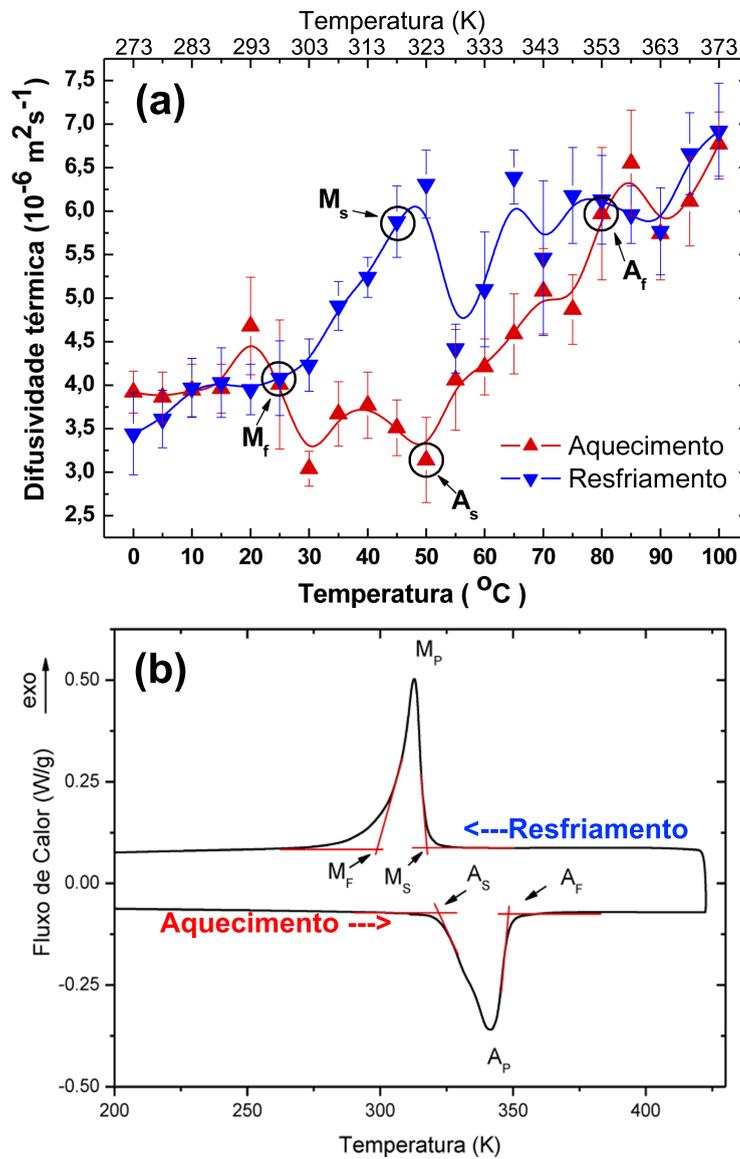


FIGURA 5.14: (a) Difusividade térmica da amostra de NiTi (α_{NiTi}) para o ciclo aquecimento/resfriamento de 0 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$. (b) Figura adaptada da medida de DSC obtida por R. R. Pezarini em seu trabalho de mestrado para a mesma amostra de NiTi [69].

Para facilitar a comparação entre as temperaturas de transição de fase de primeira ordem observadas para a amostra de NiTi em questão, apresentam-se os resultados para a difusividade térmica (fig.5.14a) juntamente com as medidas de DSC realizadas por R.R. Pezarini (fig.5.14b). Observa-se que alguns valores característicos obtidos neste trabalho concordam

muito bem com os resultados de DSC, como é o caso para as temperaturas de transição iniciais das fases austenita ($A_s = 50\text{ °C}$ ou 323 K) e martensita ($M_s = 45\text{ °C}$ ou 318 K), apresentando uma histerese térmica de 5 °C. Observa-se também ótima concordância para a temperatura de transição final da fase martensita ($M_f = 25\text{ °C}$ ou 298 K). Apenas a temperatura de transição final para fase austenita ($A_f = 80\text{ °C}$ ou 353 K) apresentou uma diferença de 5 °C em comparação com o valor obtido via DSC. Tal diferença pode estar associada à maneira como ocorre a variação de temperatura no dois métodos, em que na técnica fotoacústica proposta aqui aguarda-se a temperatura estabilizar e posteriormente realiza-se a varredura em frequência (designado por modo step ou escada), já no equipamento DSC a variação acontece praticamente de maneira contínua (designado por modo rampa). A tabela 5.3 reúne os valores e as diferenças percentuais para as temperaturas de transição de fase obtidas em ambas as técnicas.

TABELA 5.3: Comparação entre as temperaturas de transição para as fases austenita e martensita, obtidas pelo método fotoacústico e por DSC.

Temperatura de Transição (°C)	Método de obtenção		
	Fotoacústico	*DSC	Diferença(%)
A_s	50,00	50,25	0,50
A_f	80,00	75,15	6,45
M_s	45,00	43,02	4,60
M_f	25,00	25,75	2,91

*Convertidos de Kelvin (K) para Celsius (°C) a partir dos valores obtidos R. R. Pezarini (2011) [69].

Além da possibilidade na indentificação das temperaturas de transição entre as fases austenita e martensita nota-se uma queda abrupta para a difusividade térmica entre 70 °C e 50 °C na curva de resfriamento (fig.5.14a). Segundo informações da literatura, tal ocorrência pode estar associada ao histórico de preparo e/ou condicionamento da amostra, na qual é comum a ocorrência momentânea da fase intermediária romboédrica (fase R) [70]. A fase R pode ocorrer por vários motivos como: o modo de produção, a estequiometria, e a maneira como a amostra é armazenada ou até mesmo se a mesma for submetida a processos termomecânicos (como usinagem) [71]. A queda observada na difusividade térmica para a curva de resfriamento pode estar associada também à presença de *stress* mecânico na amostra de NiTi. Um método proposto por R. R. Pezarini para tornar a amostra livre dos efeitos de *stress* é submetê-la a várias ciclagens térmicas entre a temperatura ambiente até próximo de 200 °C. Como neste trabalho não foram realizadas tais ciclagens, então é possível que a amostra apresente efeitos de *stress* durante as medidas.

A fig.5.15 apresenta os resultados de difratometria de raios X em função da temperatura (para o aquecimento) obtido por R. R. Pezarini, na qual a variação de temperatura é do tipo escada, similar à forma de variação empregada na técnica fotoacústica para a determinação da difusividade térmica. Logo, dos difratogramas é possível notar que a temperatura final de transição da fase austenita (A_f) é de fato maior do que o valor observado pela técnica de DSC, estando acima de 388 K ou aproximadamente 115 °C [69]. Assim, a única conclusão a respeito dos diferentes valores obtidos para a temperatura A_f é que a mesma é fortemente influenciada pela técnica de medida, mais especificamente pela taxa de aquecimento.

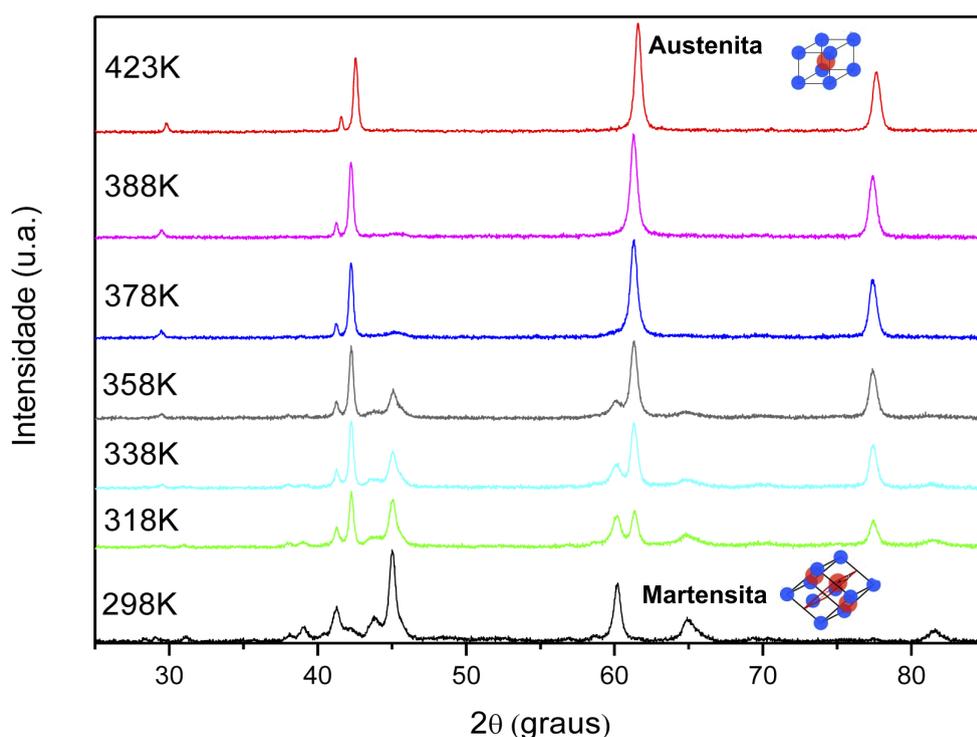


FIGURA 5.15: DRX da amostra NiTi em função da temperatura (adaptada de [69]).

A última comparação que se faz diz respeito às técnicas fototérmicas empregadas no trabalho de R. R. Pezarini, e a que fora proposta neste trabalho para determinar a difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de NiTi. A figura 5.16 apresenta o resultado obtido por Pezarini empregando-se a técnica de espelho térmico (obtida apenas no aquecimento da amostra). Ao comparar com a curva de aquecimento da fig.5.14a para o mesmo intervalo de temperatura (entre 50 °C e 90 °C) é possível notar uma pequena diferença entre os valores para a difusividade obtidos em cada técnica. A primeira conclusão mesmo sendo qualitativa é que ambos os métodos são sensíveis á transição de fase de primeira ordem. No entanto observa-se também que as temperaturas de início e fim da transição austenita (A_s e A_f respectivamente) são difíceis de especificar pela técnica de espelho térmico, o que

não ocorre para o método fotoacústico. Tais dificuldades com a técnica de espelho térmico se devem principalmente à natureza da mesma, na qual quanto mais refletora a amostra for, melhor são os ajustes para os resultados medidos. Por depender de um efeito superficial, qualquer variação na refletividade da amostra afetará a qualidade do sinal detectado (por exemplo efeitos relacionado à anisotropia superficial).

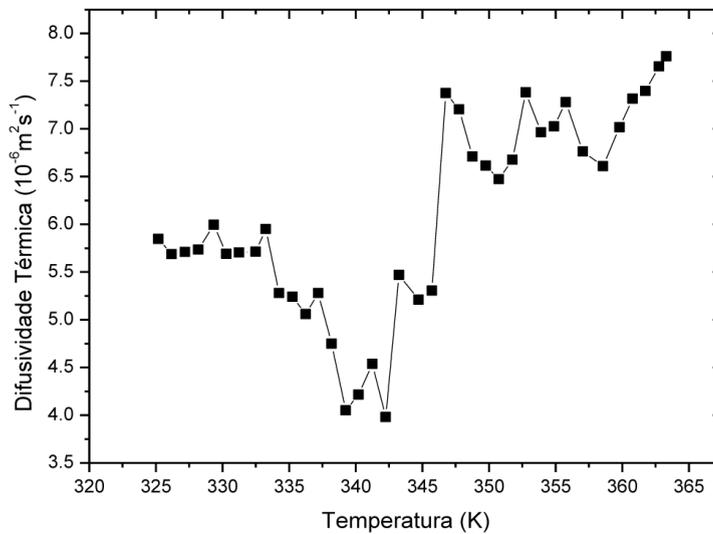


FIGURA 5.16: Difusividade térmica para a amostra de NiTi em função da temperatura obtida via técnica de espelho térmico por R. R. Pezarini [69].

Como o efeito fotoacústico se baseia na quantidade de luz absorvida e transformada em energia térmica pela amostra, o método empregado nesta tese é menos sensível a efeitos de superfície, onde geralmente faz-se o tingimento da superfície com uma camada termicamente fina e ao mesmo tempo fortemente absorvedora (a partir de uma pigmentação escura) para aumentar a quantidade de radiação convertida em calor, principalmente para amostras pouco absorvedoras como é o caso de vários metais.

Outra diferença entre as técnicas de espelho térmico e a de detecção do sinal fotoacústico traseiro é que a primeira além de fornecer valores para a difusividade térmica superficial, possibilita também determinar a difusividade térmica radial ou paralela ao plano da amostra, já a técnica fotoacústica fornece a difusividade térmica perpendicular ao plano da amostra. Com isso dependendo do tipo de material, podemos empregar ambas as técnicas na investigação de grandezas físicas ligadas à anisotropia do mesmo, em que uma técnica complementa a outra.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões gerais

Começando pela construção da célula fotoacústica apresentada nas figs.4.1 e 4.22 (capítulo 4) concluí-se que a mesma possibilitou a variação e controle da temperatura conforme o desejado. O afastamento do microfone realizado com o auxílio de um ducto flexível de borracha garantiu ótima estabilidade térmica e vedação acústica, minimizando tanto efeitos operacionais relacionados à baixas temperaturas (principalmente abaixo de 0 °C) como também ruídos sonoros provenientes de outros instrumentos que estavam ligados próximos à célula (como os sistemas de ventilação do laser, lock-in, chopper, e outros). Além disso, o circuito de amplificação escolhido funcionou corretamente, ou seja, amplificando o sinal fotoacústico e aumentando a razão sinal por ruído (SNR -*Signal to Noise Ratio*) do sistema, sendo que o sinal amplificado na saída é linearmente proporcional ao sinal de entrada, e a resposta do microfone nos intervalos de frequência investigados permaneceu inalterada para todos os fatores de ganho regulados, no qual seu comportamento pode ser descrito a partir do modelo de impedância para um circuito resistor-capacitor (RC) acoplados em série.

A confecção de um porta-amostras específico para materiais em pó permitiu a determinação da difusividade térmica efetiva de compósitos biocompatíveis de hidroxiapatita (HAp) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) empregando a configuração fotoacústica para a detecção do sinal traseiro. O comportamento da difusividade térmica efetiva em função da concentração de Nb_2O_5 sobre a HAp indicou a ocorrência de uma barreira térmica devido à forte interação entre as partículas menores de hidroxiapatita (entre 200 nm a 1 μm) com as partículas maiores de pentóxido de nióbio (entre 37 e 63 μm). Tal comportamento é mantido até concentrações de 70 % de Nb_2O_5 , sendo confirmado através dos resultados de

difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a sinterização dos compósitos a 1000 °C, a difusividade térmica efetiva apresentou um pico para a concentração de 10 % de Nb₂O₅ sobre a HAp. Esse comportamento foi atribuído à maior porosidade da amostra em comparação com as demais, pois a difusividade térmica efetiva dessa concentração sinterizada ($\alpha_{Pó} = 9,4 \pm 0,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) está próxima do seu respectivo valor quando na forma de pó ($\alpha_{Sint} = 6,50 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Sobre as investigações realizadas para as amostras de Gd e NiTi que apresentam transição de fase em função da temperatura destacam-se vários pontos importantes a partir dos resultados alcançados para cada uma. Por exemplo, a difusividade térmica obtida aquecendo-se e resfriando-se a amostra de Gd demonstrou-se ser sensível à transição de fase magnética de segunda ordem para o material (transições entre as fases ferromagnética e paramagnética no aquecimento, e o contrário para o resfriamento). Para efeito de comparação, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizada por alguns equipamentos comerciais geralmente não apresenta a mesma sensibilidade quando se trata de transições de fase de segunda ordem (vinculadas à variação do calor específico do material). Além disso o método revelou a ausência de histerese térmica e de amplitude para a transição de segunda ordem. Novamente percebe-se o enorme potencial da técnica fotoacústica montada neste trabalho ao se comparar com os dados de magnetização obtidos por equipamentos PPMS (do inglês, *Physical Properties Measurement System*) ou MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) equipados com sensores SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) extremamente caros, e em muitos casos necessitam de infraestrutura laboratorial adequada ou adaptada para operarem. Logo, para a amostra magnetocalórica de Gd tem-se que os principais atributos da técnica fotocústica são: a capacidade de determinar a difusividade e capacidade térmicas em função da temperatura (desde -30 °C até 50 °C), detectar a transição de fase magnética de segunda ordem, identificar a temperatura de Curie (T_C), e confirmar a ausência de histerese de qualquer ordem via ciclagem térmica. Todas essas propriedades apresentaram ótimo acordo com dados reportados na literatura.

Finalmente, para a amostra de NiTi conclui-se que o método fotoacústico foi bem sucedido na determinação da difusividade térmica e identificação das temperaturas iniciais (A_s e M_s) e finais (A_f e M_f) para a transição de fase de primeira ordem (martensita para austenita no processo de aquecimento, e austenita para martensita no resfriamento). Constatou-se também a partir dos processos de aquecimento e resfriamento a existência de histerese térmica entre as temperaturas A_s e M_s de aproximadamente 5 °C. Tais propriedades estão em excelente acordo com os valores apresentados pela literatura.

6.2 Perspectivas

Poderia-se melhorar a qualidade da técnica em vários aspectos: Por exemplo, a célula fotoacústica projetada e construída neste trabalho possui outra janela na parte inferior da mesma, o que permite realizar medidas da difusividade via técnica de dois feixes, e numa frequência de modulação constante. Isso reduziria drasticamente a sobreposição de ruídos sonoros ao sinal fotoacústico. Outras modificações impactariam na portabilidade da técnica como: a escolha de uma fonte de radiação com LEDs de alta potência, que são muito mais baratos e compactos do que um laser, além disso poderia-se projetar um sistema de secagem menor e mais simples do que o empregado aqui. Outras melhorias podem ser realizadas no programa de aquisição, o qual é capaz de comunicar-se com o controlador de temperatura e com o lock-in, automatizando tanto as varreduras em frequência como as variações de temperatura sobre a célula. Neste caso o programa realizaria as correções necessárias para a amplitude e a fase do sinal fotoacústico de maneira a obter a difusividade e outras propriedades térmicas conforme o tipo de material em estudo.

Do ponto de vista da aplicação do método, o mesmo poderia ser empregado na investigação de outros meios porosos, como alguns tecidos biológicos, por exemplo a pele ou estruturas ósseas humana ou de outros animais. O porta amostra para materiais em pó poderia ser utilizado no estudo de amostras pastosas e/ou líquidas. Entre essas possíveis aplicações, a técnica auxiliaria também no estudo da degradação de materiais biológicos como alimentos ou o sangue via difusividade térmica em função da temperatura.

Para os casos específicos das amostras estudadas nesta tese como os compósitos de HAp e Nb_2O_5 sinterizados a 1000 °C, ainda serão realizadas medidas de DRX e MEV afim de se determinar as proporções de cada elemento e o grau de porosidade da matriz após o processo de sinterização. Finalmente, outras amostras magnetocalóricas ou com memória de forma poderão ser estudadas em função da temperatura.

Apêndice A

Teoria para o sinal fotoacústico aplicado a materiais em pó

A.1 Modelo para a transferência de calor

A análise teórica da difusão de calor para materiais em pó foi realizada a partir da adaptação de um modelo desenvolvido por J. A. Balderas-López e A. Mandelis [72, 73], usado para determinar a difusividade térmica de superfícies revestidas ou amostras líquidas. O modelo teórico usado para descrever a origem do efeito fotoacústico considera apenas o processo de difusão de calor, no qual assume-se que a contribuição para o sinal fotoacústico por efeitos de convecção e radiação é muito pequena no interior da amostra em pó, dessa maneira ambos efeitos foram descartados. A geometria empregada é apresentada na fig.A.1. A função das camadas 1 e 2 é conduzir o calor produzido pela luz modulada para a amostra, e posteriormente para a cavidade acústica do microfone.

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{\partial T_i}{\partial t} = S_i \quad (\text{A.1})$$

A difusão de calor em cada camada é governada pela eq.A.1, em que α_i é a difusividade térmica, S_i é o termo fonte de calor, e o sub-índice i representa cada meio ($ex =$ Gás externo, $1 =$ Camada 1, $s =$ Amostra em pó, $2 =$ Camada 2 e $g =$ Gás interno). O acoplamento espacial para as equações é dada pelos limites unidimensionais mostrados na fig.A.1. A camada 1 possui um termo de fonte $S_1 = (\beta' Q_0 / 2k_1)(1 + e^{j\omega t})$, com β' representando a eficiência de conversão da energia luminosa em energia térmica, Q_0 é o calor total transferido devido à absorção óptica [74], e k_1 é a condutividade térmica do material do qual a camada é feita. Para as outras camadas assume-se que não há produção de calor, assim o termo de

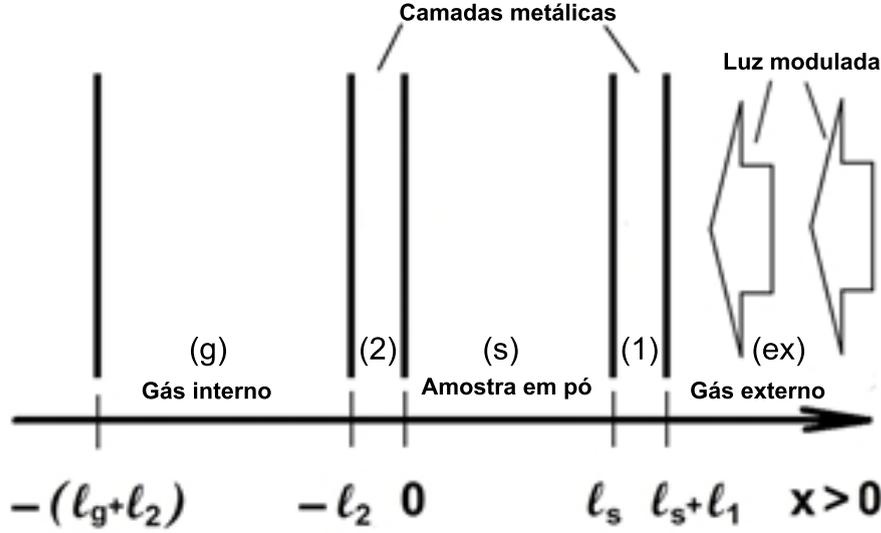


FIGURA A.1: Geometria do modelo proposto considerando uma amostra de 3 camadas.

fonte é nulo. A solução da eq.A.1 para a camada 1 é dada pela eq.A.2, enquanto que para as demais camadas, a solução é dada pela eq.A.3:

$$T_1(x, t) = \underbrace{u_1 + v_1x + \lambda_1x^2}_{\text{Termo atemporal}} + \underbrace{\left(A_1e^{\sigma_1x} + B_1e^{-\sigma_1x} - \frac{2\lambda_1}{\sigma_1^2} \right)}_{\text{Termo temporal}} e^{j\omega t} \quad (\text{A.2})$$

$$T_i(x, t) = u_i + v_ix + (A_ie^{\sigma_ix} + B_ie^{-\sigma_ix})e^{j\omega t} \quad (\text{A.3})$$

Em que u_i e v_i são contribuições independentes do tempo (atemporais) para a variação de temperatura, $\sigma_i = (1 + j)a_i$, $a_i = (\pi f/\alpha_i)^{1/2}$, $\lambda_1 = (Q_0\beta'/4k_1)$, f é a frequência de modulação óptica e $j = \sqrt{-1}$ é a unidade imaginária. Como o efeito fotoacústico é gerado pela incidência periódica de luz [47, 75], o termo dependente do tempo na eq.A.3 para a flutuação de temperatura no gás interno da cavidade onde se encontra o microfone é dado por $T_g(x, t)$. Supondo que $\lim_{x \rightarrow -(l_g+l_2)} T_g(x, t) = 0$ é válido para todo tempo, conclui-se que $B_g = 0$ e:

$$A_g = -\frac{\eta}{\sigma_1^2 \chi_T} \quad (\text{A.4})$$

O desenvolvimento detalhado deste modelo para amostras em pó é apresentado no trabalho [16]. Os termos do coeficiente A_g são dados por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = 2e^{(-l_1\sigma_1+2l_s\sigma_1+l_s\sigma_g)}(e^{l_1\sigma_1} - 1)[1 - \epsilon_2 + e^{l_1\sigma_1}(1 + \epsilon_2)]\epsilon_s\lambda_1 \\ \chi_T = \chi_1 \cdot \chi_2 + \chi_3 \cdot \chi_4 \\ \chi_1 = -e^{l_s\sigma_1}[(\epsilon_2\epsilon_s - 1)\cosh(l_1\sigma_1) + (\epsilon_s - \epsilon_2)\sinh(l_1\sigma_1)] \\ \chi_2 = e^{l_s\sigma_1}[(\epsilon_2\epsilon_s - 1)\cosh(l_2\sigma_2) + (\epsilon_s - \epsilon_2)\sinh(l_2\sigma_2)] \\ \chi_3 = e^{l_s(\sigma_1+\sigma_s)}[(\epsilon_2\epsilon_s + 1)\cosh(l_1\sigma_1) + (\epsilon_s + \epsilon_2)\sinh(l_1\sigma_1)] \\ \chi_4 = e^{l_s(\sigma_1+\sigma_s)}[(\epsilon_2\epsilon_s + 1)\cosh(l_2\sigma_2) + (\epsilon_s + \epsilon_2)\sinh(l_2\sigma_2)] \end{array} \right.$$

com $\epsilon_s = \frac{k_2}{k_s} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_2}}$ e $\epsilon_2 = \frac{k_g}{k_1} \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_g}}$. Logo, tem-se que $T_g(x, t) = A_g e^{\sigma_g x + j\omega t}$. Procedendo como proposto pelo modelo de Rosencwaig-Gersho [47, 75], a amplitude para a flutuação de pressão na cavidade acústica do microfone pode ser expressada por:

$$\langle P \rangle = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} T_0} \frac{A_g}{l_g a_g} \quad (\text{A.5})$$

com γ sendo a razão entre os calores específicos do ar, P_0 (T_0) são a pressão (temperatura) ambiente respectivamente, e l_g é a espessura da camada de gás da cavidade acústica. Algumas simulações da eq.A.5 em função da frequência são apresentadas na fig.A.2 para 3 fatores de α_s e k_s .

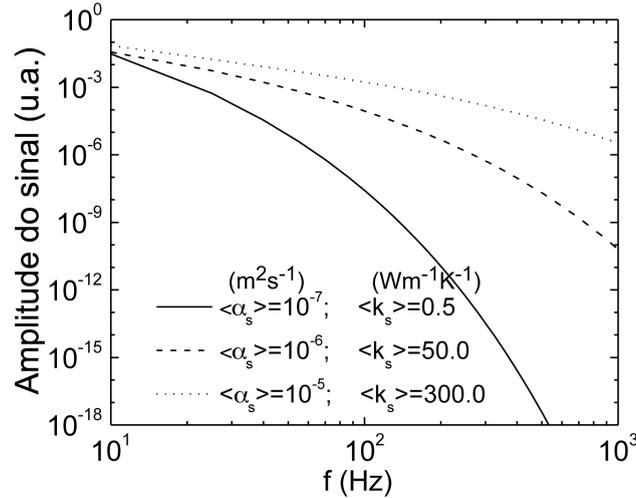


FIGURA A.2: Simulação da eq.A.5 para 3 valores da difusividade e condutividade térmicas, todas divididas pelos seus respectivos valores (normalizadas) em 10 Hz.

Nota-se da fig.A.2 que a amplitude do sinal diminui rapidamente para valores pequenos da difusividade e condutividade térmicas. Tal comportamento concorda com a natureza física

observada para ondas térmicas difusivas, na qual esses dois parâmetros (α_s e k_s) desempenham um papel importante na quantidade de calor capaz de alcançar o gás interno da célula fotoacústica, contribuindo mais, ou menos para amplitude do sinal fotoacústico.

A.2 Efeito das camadas metálicas para a amplitude do sinal fotoacústico

Quando a espessura da amostra é muito maior do que o comprimento de difusão térmica ($l_s a_s \gg 1$) a amplitude do sinal fotoacústico decresce exponencialmente com a raiz da frequência de modulação óptica ($\langle P \rangle \propto e^{-b\sqrt{f}}$), com $b = (\pi l_s^2 / \alpha_s)^{1/2}$ [49, 50]. Neste ponto podemos reescrever a eq.A.5 na seguinte forma:

$$\langle P \rangle = S_0 \xi(f) \frac{e^{-l_s \sigma_s}}{\sigma_s a_g} \quad (\text{A.6})$$

em que, $S_0 = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2T_0 l_g}}$ e $\xi(f) = \frac{4\epsilon_s \lambda_1 l_1 e^{l_2 \sigma_g}}{e^{-2l_s \sigma_s} - 1}$. O termo $\xi(f)$ na eq.A.6 é pouco sensível aos parâmetros térmicos da camada 1 e 2, e para uma amostra termicamente grossa tem-se que $\epsilon_2 \approx 0$ e $e^{l_1 \sigma_1} = e^{l_2 \sigma_2} \approx 1 + l_1 \sigma_1$, o que contribui para que o mesmo seja praticamente constante num intervalo de frequência relativamente amplo, de maneira que a atenuação exponencial pode ser usada na determinação da difusividade térmica efetiva da camada de pó. A fig.A.3 ilustra a influência de $\xi(f)$ sobre a amplitude do sinal, na qual simulou-se também a eq.A.6 escolhendo-se $\langle \alpha_s \rangle = 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $\langle k_s \rangle = 0.5 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$.

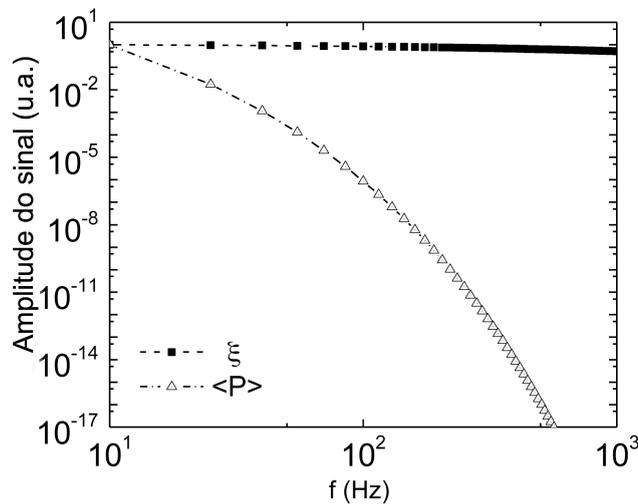


FIGURA A.3: Simulação para comparar $\xi(f)$ com a eq.A.6, ambas divididas pelos seus respectivos valores (normalizadas) em 10 Hz.

Apêndice B

Produção científica

Neste capítulo apresentam-se os trabalhos científicos produzidos durante o programa de doutorado. Os artigos publicados nos jornais *Applied Physics Letters* e *Journal of Applied Physics* são resultados de colaborações realizadas com os principais autores N. E. Souza Filho e A. M. Picolloto respectivamente [76, 77].

APPLIED PHYSICS LETTERS **103**, 144104 (2013)



Photoacoustic methods for in vitro study of kinetics progesterone release from the biodegradation of polyhydroxybutyrate/polycaprolactone used as intravaginal devices

N. E. Souza Filho,^{1,2,a)} V. V. G. Mariucci,¹ G. S. Dias,¹ W. Szpak,¹ P. H. P. Miguez,³
E. H. Madureira,³ A. N. Medina,¹ M. L. Baesso,¹ and A. C. Bento¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos-GEFF/DFI/UEM, Av. Colombo 5790, Maringá-PR, Brazil

²Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Eng. Acústica, Av. Roraima 1000, CEP 97105-900, Santa Maria-RS, Brazil

³Universidade de São Paulo, Departamento de Reprodução Animal-VRA/USP, Av. Prof. Dr. Orlando Marques Paiva 87, São Paulo-SP, Brazil

(Received 8 June 2013; accepted 20 August 2013; published online 1 October 2013)

Intravaginal devices composed of polyhydroxybutyrate/polycaprolactone blends incorporating progesterone were used over eight days in crossbred cow ovariectomized, and then analyzed with photoacoustic methods, measuring the absorption spectra, thermal diffusivity, and inspecting its degradation by means of scanning electron microscopy. The characteristic time found for progesterone release was $TR \sim 53$ h, and the typical time found for biodegradation was $TB \sim 30$ h. Morphological analysis complements the study showing that release of progesterone and biodegradation of the blend occurs on sample surface. © 2013 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4823986>]



Non-destructive thermal wave method applied to study thermal properties of fast setting time endodontic cement

A. M. Picolloto,¹ V. V. G. Mariucci,¹ W. Szpak,¹ A. N. Medina,¹ M. L. Baesso,¹ N. G. C. Astrath,¹ F. B. G. Astrath,¹ A. D. Santos,² J. C. S. Moraes,² and A. C. Bento^{1,a)}

¹*Departamento de Física, Grupo de Espectroscopia Fotoacústica e Fototérmica, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil*

²*Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Av. Brasil 56, 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil*

(Received 27 July 2013; accepted 26 October 2013; published online 15 November 2013)

The thermal wave method is applied for thermal properties measurement in fast endodontic cement (CER). This new formula is developed upon using Portland cement in gel and it was successfully tested in mice with good biocompatibility and stimulated mineralization. Recently, thermal expansion and setting time were measured, conferring to this material twice faster hardening than the well known Angelus Mineral trioxide aggregate (MTA) the feature of fast hardening (~ 7 min) and with similar thermal expansion ($\sim 12 \mu\text{strain}/^\circ\text{C}$). Therefore, it is important the knowledge of thermal properties like thermal diffusivity, conductivity, effusivity in order to match thermally the tissue environment upon its application in filling cavities of teeth. Photothermal radiometry technique based on Xe illumination was applied in CER disks $600 \mu\text{m}$ thick for heating, with prepared in four particle sizes (25, 38, 45, and $53 \mu\text{m}$), which were added microemulsion gel with variation volumes (140, 150, 160, and $170 \mu\text{l}$). The behavior of the thermal diffusivity CER disks shows linear decay for increase emulsion volume, and in contrast, thermal diffusivity increases with particles sizes. Aiming to compare to MTA, thermal properties of CER were averaged to get the figure of merit for thermal diffusivity as $(44.2 \pm 3.6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, for thermal conductivity $(228 \pm 32) \text{ mW/cm K}$, the thermal effusivity $(1.09 \pm 0.06) \text{ W s}^{0.5}/\text{cm}^2 \text{ K}$ and volume heat capacity $(5.2 \pm 0.7) \text{ J/cm}^3 \text{ K}$, which are in excellent agreement with results of a disk prepared from commercial MTA-Angelus (grain size $< 10 \mu\text{m}$ using $57 \mu\text{l}$ of distilled water). © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4829921>]

Referências Bibliográficas

- [1] Gibbs Biography. Outubro 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Josiah_Willard_Gibbs.
- [2] H. Vargas e L. C. M. Miranda. Photoacoustic and Related Photothermal Techniques. *Physics Reports*, 161(2):43-101, Abril 1988.
- [3] A. Salazar e F. Garrido. Thermal diffusivity of rods, tubes, and spheres by flash method. *Journal of Applied Physics*, 99, Março 2006.
- [4] B. Sundqvist. Thermal diffusivity measurements by Angstrom's method in a fluid environment. *International Journal of Thermophysics*, 12(1):191-206, 1991.
- [5] R. Gadow, A. Killinger e N. Stiegler. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques. *Surface and coatings technology*, 205: 1157-1164, Abril 2010.
- [6] A. C. Bento, D. P. Almond e I. G. Turner. Thermal and optical characterization of the calcium phosphate biomaterial hydroxyapatite. *Journal of Applied Physics*, 79(9): 6848, Maio 1996.
- [7] Roberta Brayner e François Bozon-Verduraz. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes; morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physics Chemistry Chemistry Physics*, 5:1457-1466, Fevereiro 2003.
- [8] S. V. Dorozhkin. Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials. *Journal of Materials Science*, 44(9):2343-2387, Maio 2009.
- [9] Oréfice, R.L. e Pereira, M.M., Mansur, S.H. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. Cultura médica, 1st Edition, 2006.

- [10] J. B. Park e R.S. Lakes. *Biomaterials an introduction*. Springer Science+Business Media, 3rd Edition, 2007.
- [11] C. Wanpeng e L.L. Hench. Bioactive materials. *Ceramics International*, 22:493-507, 1996.
- [12] W. J. Nascimento. Preparação e Caracterização Físico-Mecânica, Microestrutural e Térmica de Compósitos á Base de Nióbio e Hidroxiapatita. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- [13] W. J. Nascimento. Nanostructured Nb₂O₅-natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloyng method: A bulk composite. *Materials Chemistry and Physics*, 130:84-89, Maio 2011.
- [14] T. M. Coelho. Characterization of natural nanostructured hydroxyapatite obtained from the bones of Brazilian river fish. *Journal of Applied Physics*, 100(9):094312, Novembro 2006.
- [15] W.R. Weinand, F.F.R. Gonçalves e W.M. Lima. Effect of Sintering Temperature in Physical-Mechanical Behaviour and in Titanium-Hydroxyapatite Composite Sinterability. *Materials Science Forum*, 530-531:249-254, Novembro 2006.
- [16] V. V. G. Mariucci. Estudo da Difusividade Térmica de Materias em Pó Utilizando uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}. Dissertação de Mestrado, DFI-UEM, Universidade Estadual de Maringá, Fevereiro 2011.
- [17] *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, chapter 3, page 119. Mechanical Engineering Series. Springer, New York, 2nd Edition, Setembro 1995.
- [18] C. Argento e D. Bouvard. Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(7):1343-1350, Maio 1996.
- [19] C. Argento e D. Bouvard. A ray tracing method for evaluating the radiative heat transfer in porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(15):3175-3180, Outubro 1996.
- [20] E. Warburg. *Annalen der Physik*, 13:141-164, 1881.

- [21] P. Debye. *Annalen der Physik*, 81:1154-1160, 1926.
- [22] W. F. Giaque. *Journal of American Chemical Society*, 49:1864-1870, 1927.
- [23] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner, Jr. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4494-4497, Junho 1997.
- [24] A. M. Tishin e Y. I. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*. Bristol:Institute of Physics Publishing, 2003.
- [25] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky e A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6):1479, 2005.
- [26] Magnetic Refrigeration, Outubro 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_refrigeration#cite_note_aps.org-24.
- [27] A. O. Guimarães. *Métodos Baseados na Fotoacústica Para Caracterização de Materiais Magnetocalóricos*. Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, Dezembro 2008.
- [28] W. Szpak. *Detecção Acústica do Efeito Magnetocalórico: Parâmetros que Influenciam a Ciclagem Térmica*. Tese de Doutorado, DFI-UEM, Março 2014.
- [29] E. B. Oliveira et. al. Desenvolvimento Sustentável e Produção Mais Limpa: Estudo de Caso em Uma Empresa do Setor Moveleiro. *ConTexto*, 9(16), 2009.
- [30] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita e K. Fukamichi. Thermal transport properties of magnetic refrigerants $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ and their hydrides, and $Gd_5Si_2Ge_2$ and $MnAs_2$ and $MnAs$ and their hydrides, and $Gd_5Si_2Ge_2$ and $MnAs_2$ and $MnAs$. *Journal of Applied Physics*, 95(5):2429-2431, Dezembro 2004.
- [31] Polaris A-3, Outubro 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/UGM-27_Polaris.
- [32] G. B. Kauffman e I. Mayo. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of The Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator*, 2(2), 1996.

- [33] R.P. Elliott e M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, 1965.
- [34] A. C. B. Geroldo. Estudo do Efeito de Memória de Forma de Fios Ortodônticos da Liga $Ni - Ti$ nas condições comercial e após Tratamentos Térmicos. Dissertação de Mestrado, PGETEMA-PUCRS, Abril 2009.
- [35] Nitinol, Outubro 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium.
- [36] Nitinol-fundamentals, Outubro 2014.
<http://memry.com/nitinol-iq/nitinol-fundamentals/transformation-temperatures>.
- [37] H. C. Ling e R. Kaplow. Macroscopic Length Changes During $B2 \leftrightarrow R$ and $M \leftrightarrow B2$ Transition in Equiatomic Ni-Ti Alloys. *Material Science and Engineering*, 51:193-201, 1981.
- [38] Aerofit, Outubro 2014.
<http://www.aerofit.com>.
- [39] Grumman Aerospace Corp., Outubro 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Grumman>.
- [40] Stent desing, Outubro 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Stent>.
- [41] W. Greiner, L. Neise e H. Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer, 1997.
- [42] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Jonh Wiley and Sons, Segunda Edição, 1985.
- [43] L. Landau. On the Theory of Phase Transitions. *Ukraine Journal of Physics*, 53:25-35, 2008.
- [44] Photophone, Fevereiro 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Photophone>.
- [45] A. G. Bell. Upon the Production of Sound by Radiant Energy. *Philosophical Magazine*, 11(5): 510-530, Junho 1881.

- [46] Photoacoustic Tube, Fevereiro 2014.
https://fys.kuleuven.be/atf/Research_themes/rt_photoacoustic/rt_photo_pha.
- [47] *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, volume 57 of a *Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*. John Willey Sons, New York, 1980.
- [48] A. C. Bento. Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparents. Dissertação de Mestrado, IFGW-UNICAMP, 1987.
- [49] M. D. da Silva, I. N. Bandeira e L. C. M. Miranda. Open-cell photoacoustic radiation detector. *Journal of Physics E*, 20(12):1476-1478, Junho 1987.
- [50] L. F. Perondi e L. C. M. Miranda. Minimalvolume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending. *Journal of Applied Physics*, 62(7):2955-2959, Outubro 1987.
- [51] Coherent, FAP 800 Series, Agosto 2014.
<http://www.coherent.com/download/4653/FAP-800-Series-Data-Sheet.pdf>.
- [52] Sennheiser KE4-211-2, Agosto 2014.
<https://www.distrelec.com/ishop/Datasheets/03010100.pdf>.
- [53] T. L. Floyd *Electronic Devices: Conventional Current Version*. Pearson (Prentice Hall), 9th Edition, 2012.
- [54] A. Agarwal e J. H. Lang. *Foundations of Analog and Digital Electronic Circuits*. Elsevier - Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco, CA., 2005.
- [55] B. Carter e T. R. Brown. Handbook of Operational Amplifier Applications. Application Report, Texas Instrument.
<http://www.ti.com/lit/an/sboa092a/sboa092a.pdf>, Outubro 2011.
- [56] Operational Amplifier, Agosto 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Operational_amplifier.
- [57] OP07 Texas Instruments, Setembro 2014.
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/op07c.pdf>.
- [58] LM741 Texas Instruments, Setembro 2014.
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm741.pdf>.

- [59] Lock-in Amplifier SR830, Setembro 2014.
<http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/SR830m.pdf>.
- [60] Optical Chopper SR540, Setembro 2014.
<http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/SR540m.pdf>.
- [61] Lake Shore Temperature Controller model 331, Setembro 2014.
http://www.lakeshore.com/Documents/331_Manual.pdf.
- [62] Thermocouple, Setembro 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Thermocouple>.
- [63] Parker Balston FT-IR Purge Gas Generator, Setembro 2014.
<http://www.labgasgenerators.com>.
- [64] CBMM, Setembro 2014.
<http://www.cbmm.com>.
- [65] C. Glorieux e J. Thoen. Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal conductivity near the Curie point of gadolinium. *Phys. Rev. B*, 52:12770-12778, Novembro 1995.
- [66] C. Meis, A. K. Froment e D. Moulinier. Determination of gadolinium thermal conductivity using experimentally measured values of thermal diffusivity. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(4):560, 1993.
- [67] P. Jacobsson e B. Sundqvist. Thermal conductivity and electrical resistivity of gadolinium as functions of pressure and temperature. *Phys. Rev. B*, 40:9541-9551, Novembro 1989.
- [68] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Phys. Rev. B*, 57:3478-3490, Fevereiro 1998.
- [69] R. R. Pezarini. Aplicação de Técnicas Fototérmicas Para o Estudo da Transição de Fase de Primeira Ordem na Liga NiTi. Dissertação de Mestrado, DFI-UEM, Agosto 2011.

- [70] J. Uchil, F.M. Braz Fernandes e K.K. Mahesh. X-ray diffraction study of the phase transformations in NiTi shape memory alloy. *Materials Characterization*, 58(3):243-248, Maio 2006.
- [71] X.M. Hou e Y. Yahata et. al. Phase transformation behaviour and bending property of twisted nickel-titanium endodontic instruments. *International Endodontic Journal*, 44:253-258, Março 2011.
- [72] J. A. Balderas-López e A. Mandelis. Novel transmission open photoacoustic cell configuration for thermal diffusivity measurements in liquids. *International Journal of Thermophysics*, 23(3):605-614, Maio 2002.
- [73] J. A. Balderas-López e A. Mandelis and J. A. García. Normalized photoacoustic techniques for thermal diffusivity measurements of buried layers in multilayered systems. *Journal of Applied Physics*, 92(6):3047-3055, Junho 2002.
- [74] D. P. Almond e P. M. Patel. *Photothermal Science and Techniques*, volume 10, Chapman & Hall, 1st Edition, Janeiro 1996.
- [75] A. Rosencwaig e A. Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1):64-69, Janeiro 1976.
- [76] N. E. Souza Filho e V. V.G . Mariucci. Photoacoustic methods for in vitro study of kinetics progesterone release from the biodegradation of polyhydroxybutyrate/polycaprolactone used as intravaginal devices. *Applied Physics Letters*, 103(14):144104, Outubro 2013.
- [77] A. M. Picolloto e V. V. G. Mariucci. Non-destructive thermal wave method applied to study thermal properties of fast setting time endodontic cement. *Journal of Applied Physics*, 114(19):194701, November 2013.