Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

Vinícius Vaulei Gonçalves Mariucci

Maringá-PR-Brasil

Fevereiro de 2011

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS EM PÓ UTILIZANDO UMA CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA (OPC) E SEU COMPORTAMENTO NA LIGA MAGNETOCALÓRICA $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

Vinícius Vaulei Gonçalves Mariucci

Orientador:
Prof. Dr. Antônio Carlos Bento
Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Maringá-PR-Brasil

Fevereiro de 2011

Dedicatória

Dedico este trabalho principalmente:

Às minhas filhas queridas, Gi, Sahra e Isabelle, e também à minha esposa Ana Claudia, meus pais e familiares, e a todos que me ajudaram e ainda ajudam a alcançar meus objetivos.

Agradecimentos

- **A meus pais, Domingos Vaulei Mariucci e Rosinete Gonçalves Mariucci, por me darem uma boa educação e incentivo nos estudos;**
- **A minha esposa Ana Claudia Batista, pela confiança e paciência;**
- **Aos alunos e professores do G.E.F.F. (Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos), e aos colegas de laboratório, Daniel (Carioca), Nilson, Ângela, Fran Sato e Marcio, por sempre animarem a convivência dentro dos laboratórios;**
- **Aos amigos desde a graduação, José Renato, Omar, Otávio Kaminski e Marcio Rocha, pelas reflexões construtivas;**
- **Ao colega de laboratório Wesley Szpak por dividir comigo o progresso do seu trabalho no estudo de transição de fase em materiais magnetocalóricos, e por me apresentar aos alunos e ao professor Dr. Cleber Santiago Alves do departamento de engenharia mecânica da UEM, que forneceram os elementos químicos e me auxiliaram na fundição da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$, de grande importância para este trabalho;**
- **Às pessoas que desempenham um papel importantíssimo no departamento de física da UEM, em especial os funcionários Marcio e Jurandir da oficina metal-mecânica, Serginho da eletrônica, Marquinhos do almoxarifado e nitrogênio, Madalena e Keila no complemento dos materiais de laboratório, e à competentíssima Akiko da secretária da pós-graduação em física;**
- **Ao professor e orientador Dr. Antônio Carlos Bento, pela oportunidade de estudo, tolerância e experiência transmitida;**
- **Às instituições CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.**

Sumário

RESUMO ***6***

ABSTRACT ***7***

INTRODUÇÃO ***8***

CAPÍTULO 1: Propriedades Reológicas e Térmicas de Materiais em Pó e Efeito Magnetocalórico ***10***

1.1. Características do Confinamento de Partículas 10
1.2. Propriedades de Compactação 18
1.3. Propagação de Calor em Meio Poroso: Abordagem Teórica 22
1.3.1. A Equação de Difusão Térmica em Uma Dimensão 23
1.3.2. Resistência Térmica 25
1.4. O Efeito Magnetocalórico 33
1.5. Referências 38

CAPÍTULO 2: O Efeito Fotoacústico ***40***

2.1. Breve Revisão Histórica 40
2.2. Efeitos Fototérmicos e Ondas Térmicas 42
2.3. Teoria do Efeito Fotoacústico 45
2.4. Técnica OPC: Célula Fotoacústica Aberta 52
2.5. Arranjos e Métodos Experimentais 57
2.6. Referências 60

CAPÍTULO 3: Desenvolvimento Experimental ***61***

3.1. Introdução e Objetivos das Técnicas Propostas 61
3.2. Preparação das Amostras 61
3.2.1. Amostras em Pó 62
3.2.2. A Liga Magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ 66
3.2.3. Confecção dos Bastidores Para Confinamento do Pó 67
3.3. Arranjo Experimental 71
3.4. Referências 75

CAPÍTULO-4: Resultados e Discussão *76*

4.1. Ordem de Apresentação dos Resultados 76
4.2. Materiais em Pó 76
4.2.1. Pó de Aço 316L 77
4.2.2. Cal Virgem e Cimento Portland 81
4.2.3. Pó de Germânio e Silício 84
4.2.4. Hidroxiapatita e Pentóxido de Nióbio 87
4.2.5. Pó de Sílica 91
4.3. Resultados Para a Liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$: Amostra BH 94
4.4. Resultados Para o Modelo Teórico Proposto 100
4.4.1. Simulações Para o Aço 316 L 102
4.4.2. Simulações Para o Germânio e o Silício 104
4.4.3. Simulações Para a Sílica Vítrea 106
4.5. Referências 108

CAPÍTULO-5: Conclusão e Perspectiva *109*

APÊNDICE A: Modelo de Difusão Térmica Para Amostra de Três Camadas *111*

A.1. Introdução 112
A.2. Modelo de Difusão Térmica Para Amostras de Três Camadas 112
A.3. Referências 122

Resumo

Neste trabalho de mestrado é proposto o uso da técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) para estudar a difusividade térmica de materiais em pó. As amostras foram armazenadas em pequenos porta-amostras (ou bastidores) na forma de um disco vazado especialmente confeccionados para materiais em pó. Acoplando-se um dispositivo Peltier a OPC foi possível controlar a temperatura das amostras. A determinação da difusividade em função da temperatura possibilitou a detecção das transições de fase de primeira e de segunda ordem para a liga magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ com tamanhos de grãos entre 45 e 63 µm. Aquecendo o pó de -11 ºC até -2 ºC a transição de primeira ordem ocorreu em torno das temperaturas -7 ºC e -6,5 ºC, e no resfriamento de 50 ºC até 0 ºC a transição de segunda ordem foi detectada na temperatura de 27 ºC, ambas previstas pela literatura. Ainda para o $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ foram realizadas medidas da difusividade em função da granulometria para uma série de 4 bastidores a temperatura constante de 25 ºC. Cada bastidor foi preenchido com uma granulometria diferente, indo desde grãos menores que 25 µm até tamanhos entre 45 e 63 µm. Com a obtenção da difusividade térmica em função dos tamanhos de grãos constatou-se que a difusividade cresce linearmente com o aumento da granulometria. Além das técnicas experimentais é apresentado um modelo teórico para a OPC utilizando uma amostra de três camadas. O objetivo do modelo é descrever a variação do sinal fotoacústico em função da freqüência de modulação óptica para algumas amostras, como o aço 316L, o germânio, o silício, e a sílica vítrea. As considerações teóricas deste modelo inicial não levaram em conta propriedades como a resistência térmica nas interfaces entre os contatos das camadas da amostra, nem as características existentes no interior do volume de pó, como: porosidade, formato dos grãos, quantidade de fase fluida e fase sólida, e outras características que podem influenciar na propagação de calor. Tais considerações foram deixadas para serem abordadas em trabalhos futuros. As investigações realizadas sobre as propriedades térmicas de materiais em pó, bem como da liga magnetocalórica, mostraram que a técnica OPC não se limita apenas a amostras homogêneas (como filmes finos e laminados) podendo ser adaptada e aplicada com baixo custo a diferentes tipos de materiais, inclusive amostras porosas.

Abstract

This dissertation proposes the use of the technique of open photoacoustic cell (OPC) to study the thermal diffusivity of powder materials. The samples were stored in small sample holders (racks) in the form of a hard cast, especially made for powder materials. Mating a Peltier device to OPC, it was possible to control the temperature of the samples. The determination of the diffusivity as a function of temperature allowed the detection of phase transitions of first and second order for the magnetocaloric alloy $Gd_{5,\ 09}Si_{2,\ 03}Ge_{1,88}$, with grain sizes between 45 and 63 micrometers. By heating the powder from -11 º C to -2 º C, the first order transition occurred around -7 ° C and - 6.5 ° C, and by cooling from 50 ° C to 0 º C, the second order transition was detected at 27 º C, both reported in the literature. Still, for the macerated $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ alloy were measured diffusivity as a function of particle size for a series of four racks at a constant temperature of 25 ° C. Each rack was filled with a different size, ranging from smaller grains sizes up to 25 micrometers between 45 and 63 micrometers. With the attainment of thermal diffusivity as a function of grain sizes, it was found that the diffusivity increases linearly with increasing particle size. Besides the experimental techniques, is presented a theoretical model for OPC using a sample of three layers. The purpose of the model is to describe the variation of photoacoustic signal as a function of optical frequency modulation as for a few samples such as: 316L stainless steel, germanium, silicon, and silica glass. Theoretical considerations of this initial model did not take into account properties such as thermal resistance at the interfaces between the contacts of the sample layers, or characteristics existing within the volume of powder, such as porosity, grain shape, amount of fluid phase and solid phase, and other characteristics that may influence the propagation of heat. Such considerations are left to be discussed in future works. Investigations on the thermal properties of powder materials and the magnetocaloric alloy showed that the OPC technique is not limited only to homogeneous samples (such as thin films and laminate) and could be adapted and applied at low cost to different types of materials, including porous samples.

INTRODUÇÃO

O estudo de transporte, reações, e mudanças de fase em meios naturalmente ou artificialmente porosos baseia-se no conhecimento que adquirimos em estudar estes fenômenos em sistemas com forma mais simples. Por exemplo, a análise da propagação de calor em um material poroso geralmente se torna difícil devido a suas estruturas complicadas, podendo variar muito entre meios porosos diferentes. Desde que as condutividades térmicas da fase sólida e da fase fluida sejam diferentes, a forma como o sólido é interconectado pode influenciar a condução de calor de forma significativa. Mesmo quando lidamos com grãos não consolidados, o contato entre eles desempenha um papel crucial. Diversas abordagens experimentais e teóricas já foram desenvolvidas para descrever a propagação de substâncias como o calor em materiais porosos, ou na forma de pó, cada uma com suas limitações. Atualmente, muitos modelos teóricos e técnicas experimentais são desenvolvidos para tentar caracterizar termicamente diferentes meios porosos. Tal caracterização térmica em meios porosos é de interesse em muitas aplicações tecnológicas como na indústria de materiais para isolamento térmico, trocadores de calor em sistemas de refrigeração ou condicionamento de substâncias, catalisadores biológicos a base de calor e muitas outras.

Devido à enorme complexidade em estabelecer uma lei ou descrição geral para esses sistemas, esta dissertação propõe utilizar a técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) para determinar a difusividade térmica efetiva de alguns materiais em pó sem que os mesmos sofressem compactação ou qualquer outro processo de transformação antes das aquisições. A mesma técnica é empregada para estudar as transições de fase magnética da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ a partir da dependência da difusividade térmica em função da temperatura. Além das adaptações experimentais, neste trabalho foi desenvolvido de forma investigativa um modelo fotoacústico para ser aplicado ao estudo das propriedades térmicas de pós “in-natura”.

Logo, no primeiro capítulo foi feita uma revisão sobre vários parâmetros a respeito do confinamento de materiais em pó, propagação de calor em meios porosos, determinação da porosidade e efeitos da compactação. Também foi feita uma revisão sobre o efeito magnetocalórico e sua aplicação na refrigeração de substâncias.

O segundo capítulo apresenta a história do efeito fotoacústico, a teoria relacionada a materiais sólidos e as principais técnicas baseadas neste efeito, entre elas a espectroscopia

por varredura de comprimento de onda, e por varredura de frequência de modulação óptica (a qual constitui a técnica OPC).

No terceiro capítulo descrevemos todo o processo experimental realizado para selecionar os diferentes tamanhos de grãos para as amostras em pó. A confecção dos bastidores para armazenar o pó, e a fundição da liga magnetocalórica e suas características também são apresentados. Por fim, é mostrado o arranjo experimental com os sistemas de excitação térmica (Laser e Chopper), detecção (OPC), variação de temperatura da amostra (elemento Peltier), e aquisição (Lock-in e Computador).

A análise das aquisições de todas as amostras em pó é realizada no capítulo 4, onde os ajustes das medidas e a determinação das propriedades térmicas estão discutidos para materiais como Aço Inox 316 L, Cal e Cimento Portland, Germânio e Silício, Hidroxiapatita e Pentóxido de Nióbio, e Sílica. Uma seção a parte é deixada para apresentar os resultados e discussões da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ também na forma de pó. O capítulo termina investigando as simulações das curvas para o modelo teórico apresentado detalhadamente no apêndice A desta dissertação, para uma amostra de 3 camadas.

Finalmente, o capitulo 5 expõem a conclusão alcançada a partir do estudo das propriedades térmicas obtidas para materiais na forma de pó.

CAPÍTULO 1

Propriedades Reológicas e Térmicas de Materiais em Pó e Efeito Magnetocalórico

1.1. Características do Confinamento de Partículas

Materiais em pó podem exibir diversas propriedades quando são estudados na forma de pequenos volumes ("*bulk*"). Algumas dessas propriedades de interesse geralmente são relacionadas com a resposta mecânica, térmica, elétrica, magnética, óptica, e efeitos físico-químicos associados à superfície de tais materiais. Dentre essas propriedades, as características reológicas de micro-partículas são de enorme interesse na aplicação em muitos campos da ciência e engenharia. Assim, as propriedades de materiais na forma de *bulk* tornam-se essenciais para uma descrição de vários comportamentos ligados a manipulação e processamento de pós.

Cada volume de pó que é submetido a um confinamento, ou empacotamento, terá propriedades físicas diferentes como: tamanho, densidade, forma, rigidez e outras. Embora o pó seja constituído por certo número de partículas, suas propriedades na forma de *bulk* geralmente não serão uma simples soma das propriedades físicas das partículas individuais.

Uma caracterização geral ainda não foi estabelecida quando nos referimos a investigação de sistemas constituídos por pequenas partículas, como o pó. E em muitos casos torna-se impraticável definir a localização de cada partícula sobre a influência de forças externas e/ou internas, tanto em sistemas abertos como em sistemas fechados. No entanto, é possível extrair alguma informação da estrutura resultante do processo de empacotamento de partículas, o que constitui a base para o estudo das propriedades reológicas de materiais na forma de pó.

Existem algumas grandezas fundamentais a serem destacadas na hora de estudarmos as propriedades do empacotamento de pó, tais como:

A fração de espaços vazios ε, a qual é definida como sendo a fração devido aos espaços não ocupados por partículas no volume unitário do *bulk.* A densidade de empacotamento ϕ_p, também denominada como fração sólida do *bulk*, é escrita em termos da fração de espaços vazios da seguinte forma [1]:

$$\phi_p = 1 - \varepsilon \tag{1.1.1}$$

A densidade de *bulk* ρ_b é a densidade aparente de determinada quantidade de pó, sendo escrita em termos da fração de espaços vazios e da densidade da partícula que constitui o pó. Assim, temos:

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon) \tag{1.1.2}$$

O volume específico aparente V_s é o volume do *bulk* de massa unitária, o qual é o inverso da densidade ρ_b,

$$V_s = \frac{1}{\rho_b} = \frac{1}{\rho_p (1 - \varepsilon)} \tag{1.1.3}$$

Quando se compara o volume do *bulk* com o volume de uma única partícula, podemos representar essa comparação pelo termo ϕ_b tomando-se o inverso da densidade de empacotamento. Outro parâmetro importante é a razão entre o volume do espaço vazio e o volume da quantidade sólida, definido por ϕ_v, e sendo escrito na forma,

$$\phi_v = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \tag{1.1.4}$$

O "número de coordenação" N_c representa o número de pontos de contato por partícula, sendo em muitos casos um parâmetro essencial para a caracterização de pequenos volumes de pó.

Para alguns casos particulares, como o empacotamento regular de partículas esféricas de mesmo tamanho, a configuração geométrica torna-se um fator crucial para o entendimento do estado de confinamento das partículas.

Como é discutido no trabalho de L. C. Graton e H. J. Fraser [2], existem duas formas básicas de deposição de camadas primárias, sendo elas a do tipo quadrada e a romboédrica respectivamente. Assim, seis formas de arranjos são consideradas geometricamente estáveis

quando se deposita uma camada primária de partículas esféricas sobre outra camada, como mostra a figura 1.1.

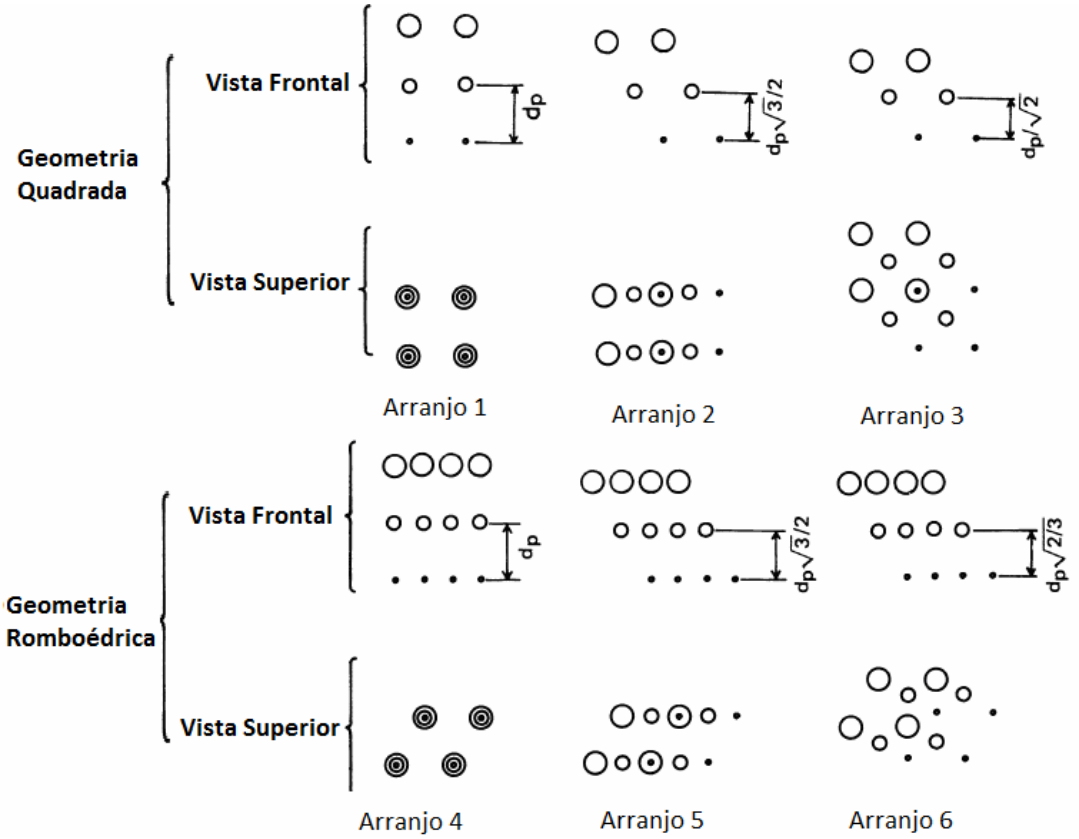


Figura 1.1. Arranjos regulares para camadas primárias de esferas iguais [1, 2]

Onde *dp* é o diâmetro das partículas. Com isso, é possível analisarmos tais arranjos a partir do conceito de célula unitária.

A análise da fração de interstícios mostra que, exceto pelas direções dos espaços vazios em cada arranjo, o segundo e o terceiro tipos na geometria de superfície quadrada, equivalem ao quarto e sexto arranjos da geometria romboédrica. Aqui se pode afirmar que, a fração de espaços vazios diminui, enquanto que, o número de pontos de contato entre as partículas (N_c) aumenta juntamente com o grau de deformação nesses quatro arranjos. As características correspondentes a cada tipo de empacotamento estão detalhadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Propriedades de empacotamento para partículas esféricas iguais [2]

Tipo de Célula Unitária	***Volume do Bulk*** (V_s)	***Volume de Espaço Vazio*** (V_ε)	***Fração de Espaço Vazio*** (ε)	***Numero de Contatos*** (N_c)
1-Cúbica	1	0,4764	0,4764	6
2-Ortorrômbica	$\sqrt{3}/2$	0,3424	0,3954	8
3-Romboédrica	$\sqrt{2}/2$	0,1834	0,2594	12
4-Ortorrômbica	$\sqrt{3}/2$	0,3424	0,3954	8
5-Tetragonal-Esfenoidal	$3/4$	0,2264	0,3019	10
6- Romboédrica	$\sqrt{2}/2$	0,1834	0,2595	12

No empacotamento regular de esferas iguais, os espaços entre as partículas poderiam, de forma idealizada, ser preenchidos (sem a aplicação de forças de compressão) por partículas menores até atingir uma densidade máxima dependendo do arranjo. Nesta configuração ideal, quando apenas uma esfera é colocada no espaço vazio, o diâmetro da mesma será o máximo possível para que caiba na região não ocupada, como é ilustrado na figura 1.2. As propriedades de empacotamento para cada célula unitária com essas configurações de esferas com vários diâmetros estão na tabela 1.2.

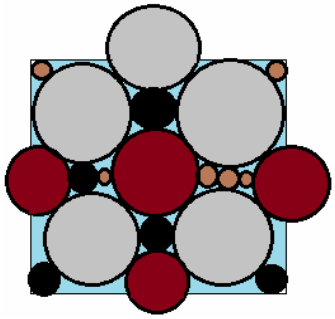


Figura 1.2. Empacotamento de partículas esféricas de vários tamanhos, onde as partículas menores ocupam os espaços vazios entre as partículas de diâmetro maior, maximizando desta forma a densidade do volume unitário

Tabela 1.2. Propriedades de empacotamento para partículas esféricas de vários tamanhos [1]

Tipo de Célula Unitária	***Fração de Espaço Vazio***	***Diâmetro das Partículas Menores***	***Volume de Espaço Vazio da Mistura***	***Volume ocupado pelas partículas menores***
Cúbica	0,4764	0,723dp	0,279	0,274
Ortorrômbica	0,3954	0,528dp	0,307	0,128
Romboédrica	0,2595	0,225dp 0,414dp	0,199	0,011 0,066

Uma análise qualitativa pode ser feita com a célula unitária do tipo romboédrica apresentada na tabela 1.2, cuja fração de espaços vazios é a menor se comparada às outras células. Com isso, aplicando a técnica de preenchimento desses espaços não ocupados com partículas esféricas cada vez menores, novamente sem aplicar forças de compressão, tem-se para a fração de espaços vazios o valor mínimo de 0,039. Este tipo de empacotamento é denominado "*empacotamento de Horsfield [1]*". Além do modelo proposto por Horsfield, Hudson [3] também estudou a variação da densidade aparente para volumes de pó constituídos de partículas esféricas de vários tamanhos. Em seu estudo, Hudson analisou a fração de espaços vazios em função do tamanho das partículas que preenchiam tais interstícios. A conclusão obtida por ele mostrou que, no processo de preenchimento, a fração de espaços vazios depende da proporção entre os diâmetros das esferas.

Quando temos um empacotamento aleatório, mesmo para partículas esféricas de mesmo tamanho, a estrutura geométrica difere consideravelmente do caso regular. No entanto, a distribuição aleatória das partículas num bulk unitário é a que mais se aproxima das estruturas observadas nos sistemas usuais para pequenos volumes de pó. A aleatoriedade da estrutura pode estar associada às características das partículas, formas de deposição, formato do container ou reservatório e das propriedades superficiais de suas paredes. Experimentos de empacotamento realizados a partir da atuação da gravidade revelaram que a média para a fração de espaços vazios é de 0,39, enquanto que o número de contatos paira em torno de 8 pontos para esferas como bolas de aço, grãos de areia e grânulos de vidro[1].

No artigo publicado por J. C. Macrae e W. A. Gray em 1961 [4], tem-se para esferas de aproximadamente 3 mm de diâmetro, quando derramadas sem a ocorrência de queda livre, os resultados para a fração de interstícios variando de 0,393 a 0,409, para partículas com

densidade e aderência superficial diferentes. No entanto, para vários tipos de pó, as partículas que os constituem muitas vezes não possuem um formato esférico, ou o volume de empacotamento pode ser parcialmente regular e parcialmente irregular ou aleatório.

Segundo resultados do trabalho realizado por G. G. Brown (1950) [1], a fração de espaços vazios aumenta com a diminuição do formato esférico das partículas.

Uma forma de descrever estruturas de empacotamento para partículas irregulares foi proposta por Kunio Shinohara e Tanaka [1], onde a fração de espaços vazios pode assumir diversos valores, conforme o grau de empacotamento da massa de pó considerada.

A figura 1.3 apresenta uma área transversal composta por dois tipos de empacotamento regular, o tipo cúbico (R_c) e o tipo romboédrico (R_r). A mesma área da figura possui também uma porção de espaços vazios efetivos (ε_e), que independe das porções empacotadas.

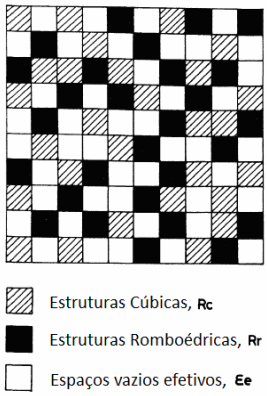


Figura 1.3. Representação do modelo de empacotamento não uniforme para massas de pó [1]

Dessa forma, a fração de espaços vazios absolutos (ε) é então escrita como a soma dos interstícios de cada porção;

$$\varepsilon = 0{,}476R_c + 0{,}260R_r + \varepsilon_e \tag{1.1.5}$$

E a soma da fração efetiva ε_e com as frações devido às porções R_c e R_r pode ser representada de forma simples por:

$$\varepsilon_e + R_c + R_r = 1 \tag{1.1.6}$$

Logo,

$$\varepsilon_e = 1 - (R_c + R_r) \tag{1.1.7}$$

Substituindo a equação 1.1.7 em 1.1.5 se tem que:

$$\varepsilon = 1 - (0{,}524R_c + 0{,}740R_r) \tag{1.1.8}$$

O grau de empacotamento é definido como a razão entre a quantidade de estruturas cúbicas e a quantidade de estruturas romboédricas, sendo designado por R, ou seja;

$$R = \frac{R_c}{R_r} \tag{1.1.9}$$

Onde, dependendo de seu valor, é possível classificar se a região de corte transversal selecionada possui número maior ou menor de células mais compactadas (romboédricas) do que células menos compactadas (cúbicas). Do modelo, se assume que, a variação de R é proporcional à variação da fração de espaços vazios absoluta, e tem a seguinte forma:

$$\frac{dR}{d\varepsilon} = \alpha R + \beta \tag{1.1.10}$$

Onde α e β são constantes positivas.

A integração da equação 1.1.10 resultará em:

$$R(\varepsilon) = -\frac{\beta}{\alpha} + C.e^{\alpha.\varepsilon} \tag{1.1.11}$$

Com C igual a uma constante. Considerando o caso inicial, para o qual a quantidade de estruturas cúbicas é nula ($R_c = 0$), e a quantidade de estruturas romboédricas é total ($R_r = 1$), se obtém o resultado para o grau de empacotamento do sistema;

$$R(\varepsilon) = \frac{\beta}{\alpha}[e^{\alpha(\varepsilon - 0{,}260)} - 1] \tag{1.1.12}$$

Portanto, a partir das equações 1.1.7, 1.1.8, 1.1.9 e 1.1.12 é possível obter uma expressão para cada quantidade (R_c, R_r e ε_e) em função da fração de espaços vazios (ε):

$$R_c(\varepsilon) = \frac{(1-\varepsilon).(e^{\alpha(\varepsilon - 0{,}260)} - 1)}{0{,}524.(e^{\alpha.(\varepsilon - 0{,}260)} - 1) + 0{,}740.(\alpha/\beta)} \tag{1.1.13}$$

$$R_r(\varepsilon) = \frac{(1-\varepsilon).(\alpha/\beta)}{0{,}524.(e^{\alpha.(\varepsilon - 0{,}260)} - 1) + 0{,}740.(\alpha/\beta)} \tag{1.1.14}$$

$$\varepsilon_e(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 0{,}476).(e^{\alpha.(\varepsilon - 0{,}260)} - 1) + (\varepsilon - 0{,}260).(\alpha/\beta)}{0{,}524.(e^{\alpha.(\varepsilon - 0{,}260)} - 1) + 0{,}740.(\alpha/\beta)} \tag{1.1.15}$$

Na figura 1.4 estão apresentadas as curvas em função da fração de espaços vazios para as equações 1.1.13, 1.1.14 e 1.1.15.

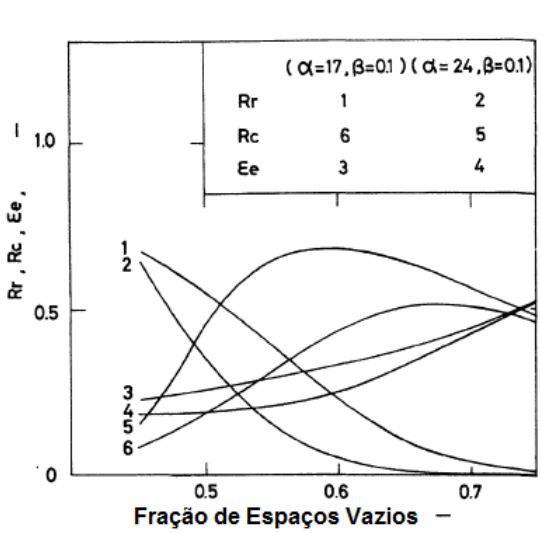


Figura 1.4. Variação de R_c R_r e ε_e em função da fração absoluta de espaços vazios ε [1]

Na hora de construir um modelo teórico, alguns obstáculos impostos pela própria natureza dos materiais tornam-se evidentes em volumes desordenados estruturalmente, como por exemplo: Cimento, areia, fármacos, pó cerâmico e outros mais.

Outro problema na modelagem de empacotamento de pós surge quando as partículas são de tamanhos diferentes. O caso especial para partículas polidispersas são os chamados *empacotamentos geométrico*s, onde, a razão entre os tamanhos das partículas e a razão de suas quantidades permanece constante. Os sistemas de empacotamentos geométricos podem ser separados em duas categorias: o primeiro envolve o empacotamento de partículas com vários tamanhos distribuídos de forma discreta, e o segundo trata do arranjo formado por partículas com tamanhos continuamente distribuídos.

C. C. Furnas [5] relatou em seu trabalho que, em um sistema binário, constituído por dois tamanhos de partículas do mesmo material sólido, os espaços entre as partículas maiores são ocupados pelas partículas menores, de tal forma a obter a maior densidade possível para o arranjo considerado. Do estudo de misturas binárias de partículas, ele estendeu seus conceitos para sistemas compostos por partículas com até 4 tamanhos distintos e não apenas 2, e concluiu que, quanto maior a diferença entre os tamanhos das partículas, menor é a fração de espaços vazios do sistema (figura 1.5). Para ambos os modelos (binários até quaternários) foram considerados que, o formato das partículas e dos volumes vazios deve ser idêntico [6, 7].

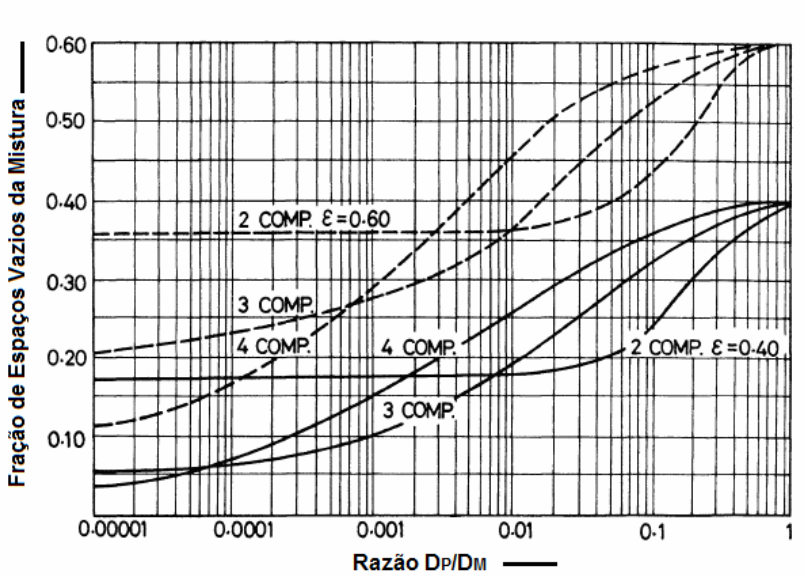


Figura 1.5. Porcentagem mínima de espaços vazios em função da razão entre o tamanho da partícula menor e o tamanho da partícula maior em misturas contendo 2 a 4 tamanhos diferentes de fragmentos, com frações de espaços vazios iniciais de 0,4 e 0,6 [6]

Atualmente existem diversos modelos para estudar o empacotamento aleatório de partículas com tamanho e formato variados. Em muitos casos apenas os espaços vazios são considerados, porém, alguns pesquisadores preferem relacioná-los ao número de coordenação N_c.

1.2. Propriedades de Compactação

A compactação tem sido estudada extensivamente durante muitos anos, tornando-se uma característica importante no processo de caracterização de volumes de pós.

Algumas técnicas de compactação podem ser separadas como sendo da forma estática, ou de impacto, por exemplo:

- *Compactação Estática*: Pressão por acionamento de um pistão manual, ou hidrostático.
- *Compactação de impacto*: Vibração, explosão e transferência de momento linear a partir de pesos balísticos (marreta, martelo, pêndulo gravitacional, etc.).

Alem dessas, outras formas de compactação de pós são aplicadas em diversas áreas da engenharia e processamento, como: compactação por rolo de compressão, vácuo, ou aplicação de pressões multiaxiais.

A compactação tende a reduzir o volume do bulk, de forma que, em certas regiões os agregados de partículas movem-se mutuamente preenchendo os espaços vazios da massa de pó. Já, em outras regiões compactadas, alguns agregados são fragmentados atingindo uma fase mais densa, onde, as partículas que os constituem podem sofrer deformações plásticas, ou ainda deformações associadas à contração da rede cristalina. Muitas vezes, na compactação de partículas é necessário conhecer a porosidade ou a distribuição dos espaços vazios da massa de pó consolidada. Tal propriedade pode ser estudada por técnicas de "porosimetria", onde uma das mais conhecidas é a intrusão por mercúrio. Também, pode-se calcular o volume total de poros a partir da densidade volumétrica, densidade do sólido e sabendo-se a geometria do corpo. Outra técnica para obter o volume de poro baseia-se no princípio de Arquimedes (medida da variação da massa de materiais imersos em líquidos).

A técnica de determinação de porosidade por intrusão de mercúrio destaca-se por ser muito versátil, pois com apenas uma medida bem executada com duração de quase uma hora é possível determinar a densidade aparente do corpo, a distribuição dos tamanhos dos poros no volume total, e a área específica do material.

Teoricamente a intrusão de mercúrio pode ser analisada observando-se a iteração entre as superfícies de um sólido e um líquido quando postos em contato. Se não houver reações químicas envolvidas ou dissolução do sólido pelo líquido, por exemplo, uma gota de água ou de mercúrio sobre uma placa de vidro, a gota irá se espalhar até atingir uma geometria de equilíbrio (figura 1.6).

O estado final da gota é obtido pela relação entre as energias de cada superfície, sendo: sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-gás (γ_{LG}).

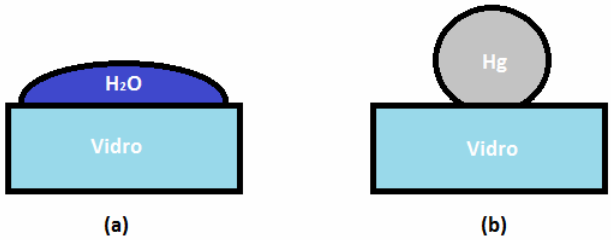


Figura 1.6. Ilustração da geometria de equilíbrio para uma gota de água (a) e de mercúrio (b) sobre a superfície de uma placa de vidro

A equação que descreve a relação dessas energias com o ângulo de contato θ entre o líquido e o sólido é a seguinte:

$$Cos\theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \qquad (1.2.1)$$

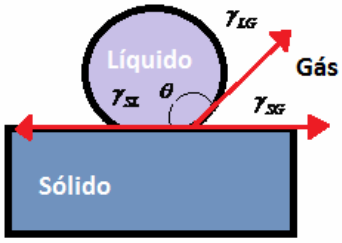


Figura 1.7. Relação das energias de superfície e o ângulo de contato θ entre a superfície do líquido e a superfície do sólido

Quando θ é maior que 90º, pode-se dizer que o líquido não "molha" a superfície do sólido, ou seja, não ocorre a formação de uma interface extensa entre sólido e líquido, de forma que o líquido permanece com a forma de uma gota (figura 1.7).

Este comportamento é apresentado pelo mercúrio para uma variedade de sólidos, com θ variando de 130º a 140º [8]. Com isso, materiais porosos colocados em contato com o mercúrio não serão penetrados pelo mesmo. Neste caso, para que ocorra a penetração é necessário aplicar uma força externa que supere a tensão superficial do líquido (figura 1.8).

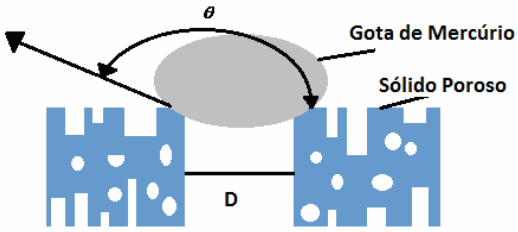


Figura 1.8. Mercúrio em contato com um sólido poroso, onde D é o diâmetro do poro

A força de contato entre o mercúrio e o poro a partir de uma pressão externa aplicada, é escrita na seguinte forma:

$$F_{EXT} = \frac{\pi . D^2 . P}{4} \qquad (1.2.2)$$

No estado de equilíbrio as duas forças se igualam, e dessa forma é possível obter a equação a seguir:

$$D = -\frac{4.\gamma.Cos\theta}{P} \qquad (1.2.3)$$

Que nada mais é do que a equação de maior interesse para calcular a distribuição dos tamanhos de poros em um determinado material poroso, uma vez que se tem a relação entre o diâmetro do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja intrudido nele.

Da equação 1.2.3 temos que, quanto maior a pressão aplicada, menor será o diâmetro do poro. Na porosimetria por intrusão se mede o volume de mercúrio que penetra na amostra devido a uma pressão externa aplicada sobre o mesmo. Uma curva típica deste processo está representada na figura 1.9.

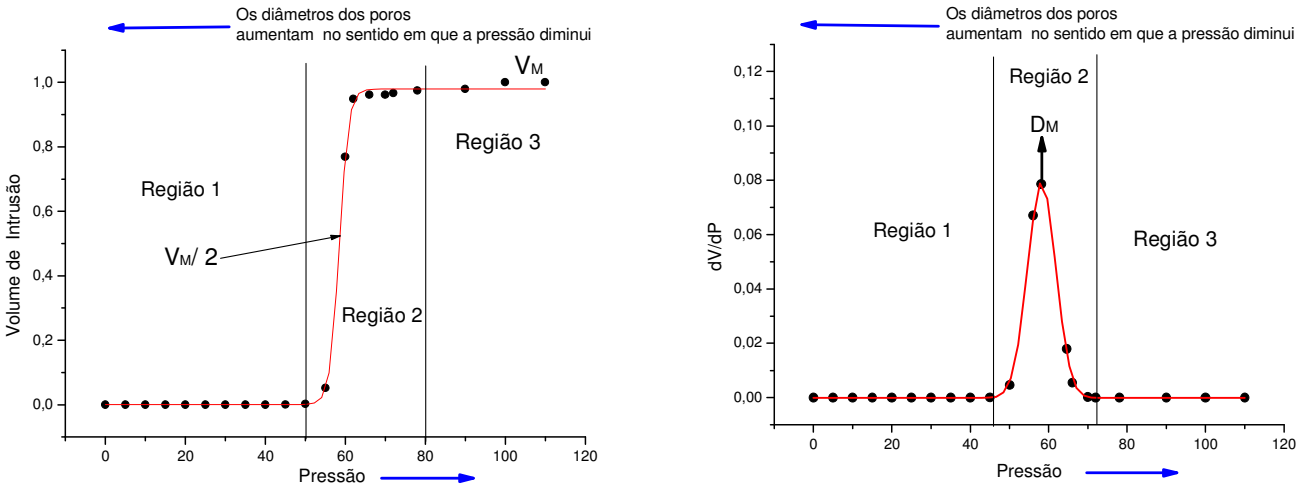


Figura 1.9. (a) Curvas ilustrativas de uma análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, e (b) Diferenciação da curva de volume de intrusão em função do incremento de pressão

Na figura 1.9 conforme a pressão aumenta e não há poros com diâmetros que satisfaçam a equação (1.2.3) o processo de intrusão pelo mercúrio não ocorre, de forma que o volume de intrusão permanece nulo (região 1). Quando a pressão é suficiente para preencher certos tamanhos de poros com mercúrio, o volume de intrusão sofre uma variação (região 2). Com o preenchimento de todos os poros e não existindo mais nenhum que satisfaça a equação (1.2.3) então o processo cessa, e o volume de intrusão atinge um valor máximo (região 3).

O valor máximo do volume de intrusão (V_M) determina o volume de poros abertos da amostra, enquanto que, o tamanho médio (D_M) para os diâmetros de poros pode ser

considerado por $V_M/2$. A derivada da curva que descreve o volume de intrusão em função da pressão também pode ser usada para analisar de forma mais detalhada a distribuição dos tamanhos de porros para determinada amostra (figura 1.9-b).

Embora a técnica por intrusão de mercúrio apresente vantagens na análise de amostras na forma de pó ou outro tipo de material poroso, também possuí algumas controvérsias quanto aos dados gerados. Alguns pesquisadores interpretam os dados de porosimetria por intrusão de mercúrio como uma simples distribuição dos diâmetros dos poros, e não dos tamanhos reais dos mesmos, pois o tamanho real do poro pode ser muito diferente se comparado ao diâmetro de abertura (figura 1.10) [9].

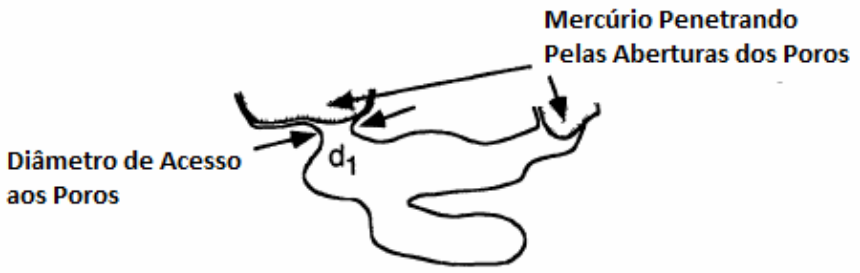


Figura 1.10. Ilustração de como o diâmetro pelo qual o mercúrio sofre intrusão pode ser muito diferente do volume total do poro, subestimando-o [9]

1.3. Propagação de Calor em Meio Poroso: Abordagem Teórica

A propagação de calor através de um sólido poroso completamente ocupado por um fluído com apenas uma fase (i.e. só gás ou só líquido), dependerá da estrutura do meio e das propriedades térmicas (condutividade e difusividade) de cada fase, tanto da matriz formada pelo sólido poroso quanto pelo fluido que o preenche.

A dificuldade na análise da condução de calor através de um meio poroso repousa diretamente na modelagem estrutural. Como a condutividade térmica da fase sólida geralmente difere da fase líquida ou fluida, então, a forma como a porção sólida está interconectada influencia de maneira significativa. Isso ocorre também para pós simplesmente depositados em uma superfície, ou confinados num reservatório, onde o contato entre as partículas pode desempenhar um papel importante na distribuição do calor.

Para analisar macroscopicamente o fluxo de calor através de um meio heterogêneo, é necessário utilizar os conceitos sobre o volume médio local (ou efetivo), assim como a

condutividade térmica efetiva $< k >= k_e$. Essas propriedades locais, como, a capacidade calorífica $< \rho.c_p >$, condutividade térmica $< k >$, e coeficientes de espalhamento ou absorção de radiação térmica $< \sigma_s >$ e $< \sigma_a >$ respectivamente, devem ser obtidos considerando-se o volume sobre o qual elas são calculadas, i.e., um determinado volume representativo.

A condutividade térmica efetiva pode depender das seguintes características:

- Da condutividade de cada fase (sólida e fluída), ou seja, a razão k_s / k_f é importante.
- Da estrutura da matriz sólida, onde a continuidade da porção sólida pode influenciar de forma significativa.
- Da resistência de contato entre as partículas não consolidadas (por exemplo, quando ocorre oxidação da superfície ou existem outros tipos de coberturas).
- Para gases, quando a razão entre o caminho livre médio e a dimensão linear média do poro (conhecida como número ou valor de Knudsen) se torna grande, a condutividade térmica do gás dentro do bulk não pode ser considerada para a fase fluida.

1.3.1. A Equação de Difusão Térmica em Uma Dimensão

Em muitas situações relacionadas à condução de calor num meio homogêneo lidamos com um problema comum, que surge quando se aplica a lei de Fourier. O problema é que, a lei de Fourier envolve duas variáveis dependentes, T e ϕ. Para eliminar ϕ, e obter uma expressão para a distribuição da temperatura no meio em questão, introduz-se a primeira lei da termodinâmica de forma implícita: A conservação da energia garante que, o fluxo (ϕ) é sempre o mesmo em cada meio pelo qual o calor se difunde.

No entanto, a eliminação de ϕ pode ser feita de maneira generalizada, onde se considera um elemento unidimensional, como o que está representado na figura 1.11.

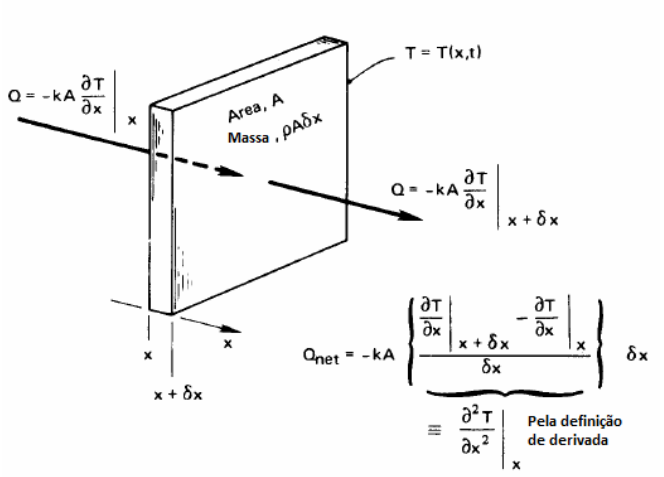


Figura 1.11. Condução em uma dimensão do calor através de um elemento infinitesimal [11]

Aplicando a lei de Fourier em cada face do elemento (onde o calor se propaga na mesma direção apontada pela seta na figura acima), o fluxo resultante (Q_{net}) total para fora do elemento (em $x+\delta x$) é dado por:

$$\phi_{net}.A = Q_{net} = -k.A\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\delta x \tag{1.3.1}$$

Para eliminar a perda de calor Q_{net} em prol de T, usa-se a primeira lei geral estabelecida para sistemas fechados, e sem realização de trabalho temos que:

$$-Q_{net} = \frac{dU}{dT} = \rho.c.A\frac{d(T-T_{ref})}{dt}\delta x = \rho.c.A\frac{dT}{dt}\delta x \tag{1.3.2}$$

onde ρ é a densidade do meio, e c é o calor especifico do mesmo. Com isso, a combinação das equações 1.3.1 e 1.3.2 fornece:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho.c}{k}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{1.3.3}$$

Que pode ser reescrita na forma:

$$\boxed{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t}} \tag{1.3.4}$$

Essa é a famosa equação de difusão para o calor em uma dimensão. Sua importância é tal que combinando a primeira lei da termodinâmica com a lei de Fourier, elimina-se a variável desconhecida Q, obtendo uma equação diferencial que pode ser resolvida para uma distribuição de temperatura, $T(x,t)$. A equação de difusão 1.3.4 para o calor inclui uma nova

propriedade, a qual adquire enorme importância quando se trata de uma condução transiente, assim como a condutividade térmica se torna importante para casos de condução estacionária de calor. Tal parâmetro de importância é a difusividade térmica $\alpha = k/\rho.c$ (m^2/s). A difusividade térmica é uma medida da velocidade com que certo material pode escoar calor de uma fonte quente para uma região fria. Desde que materiais não só transmitem calor, mas também precisam ser aquecidos por ele, α depende tanto da condutividade k, como da capacidade térmica volumétrica $\rho.c$ do material.

1.3.2. Resistência Térmica

A lei de Fourier para o fluxo de calor possui várias analogias importantes com outros fenômenos físicos, como em casos de escoamento de cargas em condutores elétricos envolvendo a lei de Ohm, ou na difusão de uma substância em outra, como trata a lei de Fick.

Para comparar o fluxo de calor com o fluxo de carga elétrica, primeiramente se considera a definição da lei de Ohm em três dimensões:

$$\vec{J} = \frac{\vec{I}}{A} = -\gamma \nabla V \tag{1.3.5}$$

Em que, $\vec{I}$ é a corrente elétrica, A é uma área normal ao vetor de corrente elétrica, $\vec{J}$ é o fluxo de corrente (ou densidade de corrente), γ é a condutividade elétrica, e V é a voltagem.

Ao aplicar a equação 1.3.5 para um fluxo de corrente em uma dimensão (figura 1.12) fazemos:

$$J = -\gamma \frac{dV}{dx} = \gamma \frac{\Delta V}{L} \tag{1.3.6}$$

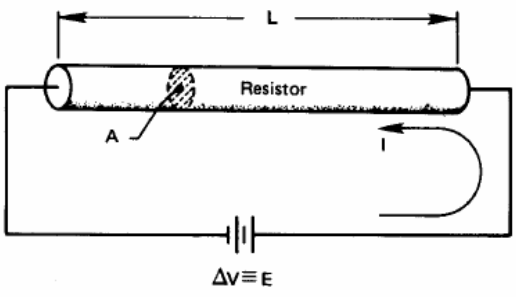


Figura 1.12. Fluxo de corrente em uma dimensão [11]

Porém, ΔV é a voltagem aplicada (V), e a resistência do fio é dada por $R = L/\gamma.A$ (ou ainda: $R = \rho.L/A$, com ρ sendo a resistividade do fio condutor, $\rho = 1/\gamma$). Então, como $I = J.A$, a equação 1.3.6 se torna:

$$\boxed{I = \frac{V}{R}} \tag{1.3.7}$$

Que é a familiar forma unidimensional de escrever a lei de Ohm. Comparando com a lei de Fourier (equação 1.3.1) temos que:

$$\phi = k \frac{\Delta T}{L} \tag{1.3.8}$$

Rearranjando-a obtemos:

$$\boxed{Q = \frac{\Delta T}{L/kA} = \frac{\Delta T}{R_t}} \tag{1.3.9}$$

Onde, L/kA assume o papel de uma resistência térmica designada por R_t (K/W). A figura 1.13 mostra como podemos representar a condução de calor num objeto utilizando o mesmo diagrama de um circuito elétrico.

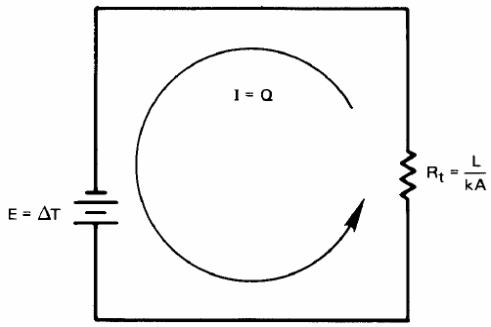


Figura 1.13. Analogia da condução de calor com a lei de Ohm [11]

A lei de Fick é outra analogia observada na condução do calor. Ela assegura que durante a difusão de massa o fluxo $\vec{j}_1$ de uma substância 1, diluída em outra substância fluida 2, é proporcional ao gradiente de concentração da massa m_1. Logo:

$$\vec{j} = \rho.D_{12}.\nabla m_1 \tag{1.3.10}$$

Onde a constante D_{12} é o coeficiente de difusão binária.

A analogia entre resistência térmica e elétrica se torna muito eficaz na interface de dois meios condutores em contato, pois nunca duas superfícies sólidas formarão um contato

térmico perfeito quando pressionadas uma contra a outra. Desde que alguma irregularidade sempre existirá nas superfícies, da mesma forma, pequenos espaços de ar estarão presentes como mostra a figura 1.14.

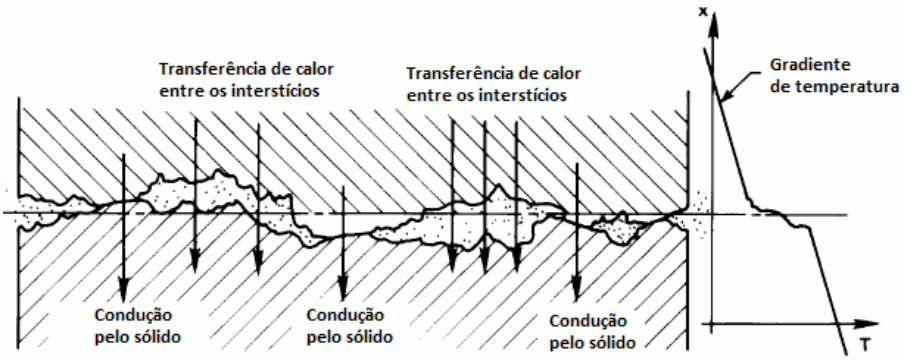


Figura 1.14. Transferência de calor através do plano de contato entre duas superfícies sólidas [11]

A transferência de calor segue dois caminhos através da interface. A condução pelos pontos de contato sólido-sólido é muito eficiente, mas a condução pelo gás que preenche os interstícios, o qual tem baixa condutividade térmica, pode ser muito irrelevante. A radiação térmica através dos espaços entre as superfícies também é extremamente ineficiente quando não se trabalha com temperaturas e pressões elevadas. Trata-se o contato entre as superfícies considerando uma condutância interfacial (h_c) posta em série com o material condutor em cada lado. O coeficiente h_c possui as unidades dimensionais (W/m^2.K).

Portanto, para uma diferença de temperatura ΔT através de uma interface de área A, temos $Q = A.h_c.\Delta T$. Com isso, $Q = \Delta T / R_c$ onde a resistência térmica agora é $R_t = 1/h_c A$ (K/W).

Tabela 1.4. Valores típicos para a condutância térmica de contato para alguns sólidos, considerando superfícies ideais (sem irregularidades) e pressão moderada (de aproximadamente 1 a 10 atm) [11]

Materiais em contato	h_c ***(W/m².K)***
Ferro–alumínio (pressão de 70 atm)	45.000
Cobre-cobre	10.000 – 25.000
Alumínio-alumínio	2.200 – 12.000
Grafite – metais	3.000 – 6.000
Cerâmicos – metais	1.500 – 8.500
Aço inoxidável-aço inoxidável	2.000 – 3.700
Cerâmica – cerâmica	500 – 3.000
Aço inoxidável-aço inoxidável (com interstícios evacuados)	200 - 1.100
Alumínio - alumínio (sobre baixa pressão e com interstícios evacuados)	100 - 400

A condutância térmica na interface (h_c) depende dos seguintes fatores:

- Do acabamento da superfície.
- Dos materiais que estão em contato.
- Da pressão sobre a qual as superfícies são forçadas uma contra a outra, podendo variar em alguns pontos, como nas bordas.
- Da substância dentro dos interstícios.
- Da temperatura no plano de contato.

Geralmente, a influência da pressão de contato é pouca sobre a condutividade a até pelo menos 10 atm para a maioria dos metais. Acima disso, a deformação plástica crescente do material nos pontos de contato sólido-sólido causa um aumento considerável na condutância térmica. A tabela 1.4 fornece alguns valores típicos da condutância térmica de contato para alguns sólidos.

O estudo da transferência de calor em meios porosos é necessário para um vasto número de aplicações. Um meio poroso pode ser formado naturalmente (como: rochas, deposições de areia, esponjas, madeiras), ou fabricado (por exemplo: paletas catalíticas,

camadas isolantes, filtros sintéticos). Dependendo da aplicação, o intervalo entre os tamanhos dos poros ou das partículas é vasto, podendo ser do tamanho de uma molécula (com $3 < d < 7$ Å, onde d é o tamanho médio dos poros), da ordem de centímetros (e.g. cascalho, produtos alimentícios, detritos), ou maior. A figura 1.15 mostra uma classificação do tamanho de partícula baseada na técnica de medida, aplicação, e análise estatística.

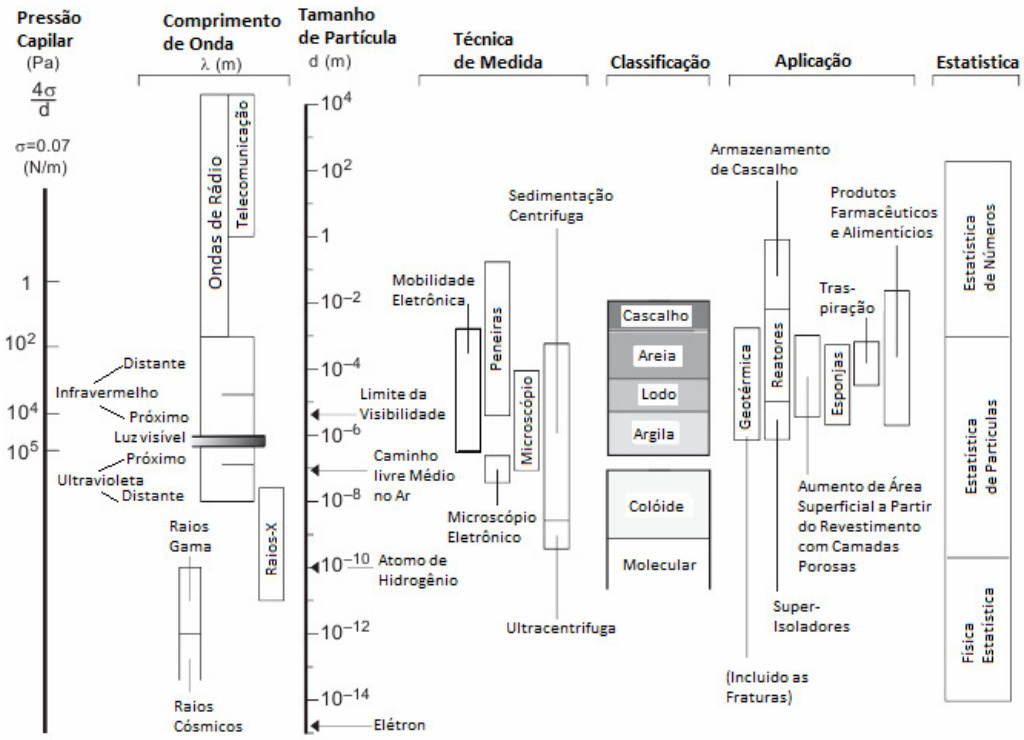


Figura 1.15. Tamanhos de partículas e suas classificações, quanto às técnicas de medida, aplicações e análise estatística [10]

Além do tamanho d da partícula, o meio poroso possui uma dimensão total L para o sistema, o qual geralmente é muito maior que d. Há casos em que L é da ordem de d, como em camadas porosas finas (filmes finos) usadas para revestir superfícies condutoras de calor. Tais sistemas com $L/d \approx 1$ são tratados pela observação da condução de calor através de um número pequeno de partículas, onde este método é conhecido por *simulação direta de transporte*. Neste tipo de tratamento, nenhuma suposição é feita sobre a existência de um equilíbrio térmico local entre os volumes finitos das fases envolvidas (sólido-gás, sólido-líquido, ou líquido-gás). Por outro lado, quando $L/d >> 1$ e, quando a variação de temperatura através de d é desprezível se comparada com a variação através de L, tanto para a fase sólida como para a fase fluida, então se assume que: entre uma distância d ambas as fases estão em equilíbrio térmico (ou equilíbrio térmico local). Já quando a estrutura sólida não pode ser completamente descrita por uma distribuição de fase bem definida a partir de

uma distância d, adota-se uma distância representativa l, com dimensão linear maior que d. As mesmas suposições acerca do equilíbrio térmico local para d valem para l. Para algumas matrizes sólidas sintéticas encontra-se $l/d \approx 1$, e em matrizes naturais $l/d \approx 10$ (ou maior).

Além dos comprimentos d, L e l, adota-se mais uma escala igual à raiz quadrada da permeabilidade K do meio. A escala $K^{1/2}$ (conhecida como: *distância de triagem de Brinkman* [10]) é menor do que d, geralmente da ordem de $10^{-2}\,d$.

As quatro escalas de comprimento para meios porosos podem ser comparadas fazendo:

$$K^{1/2} << d < l < L.$$

Os intervalos para essas escalas estão descritos na tabela 1.5.

As escalas de tempo relacionadas com a difusividade de calor através desses comprimentos (K/α_e , d^2/α_e , l^2/α_e e L^2/α_e) também estão apresentadas na tabela 1.5.

Tabela 1.5. Intervalos das escalas de comprimento, tempo e temperatura para matrizes sólidas porosas [10]

Comprimento (m)	$K^{1/2}$, 10^{-12} *a* 10^{-3}	d, 10^{-10} *a* 10^{-2}	l, 10^{-8} *a* 1	L, 10^{-6} *a* 10^{2}
Tempo (s)	$\frac{K}{\alpha_e}$, 0	$\frac{d^2}{\alpha_e}$, 10^{-15} a 10	$\frac{l^2}{\alpha_e}$, 10^{-11} a 10^{5}	$\frac{L^2}{\alpha_e}$, 10^{-7} a 10^{7}
Temperatura (ºC)	$\Delta T_{K^{1/2}}$, 0	ΔT_d, 0 a 10^{-3}	ΔT_l, 0,1 a 10	ΔT_L, 1 a 10^{3}

A determinação da condutividade térmica em meios porosos envolve a aplicação da equação de difusão de calor num ponto delimitado por um volume representativo (figura 1.16), e da integração sobre todo esse volume. Ao proceder dessa forma, nota-se que, ao nível do poro, haverá uma diferença ΔT_d entre a temperatura num ponto da porção sólida, e em outro ponto da fração fluida. De forma similar, através do volume representativo existirá uma diferença máxima de temperatura ΔT_l. Entretanto, assumimos que essas diferenças de temperatura são desprezíveis quando comparadas a diferença que ocorre em toda a dimensão do sistema, ΔT_L. Assim, impõe-se a suposição de equilíbrio térmico local, exigindo que:

$$\Delta T_{k^{1/2}} < \Delta T_d < \Delta T_l << \Delta T_L \qquad (1.3.11)$$

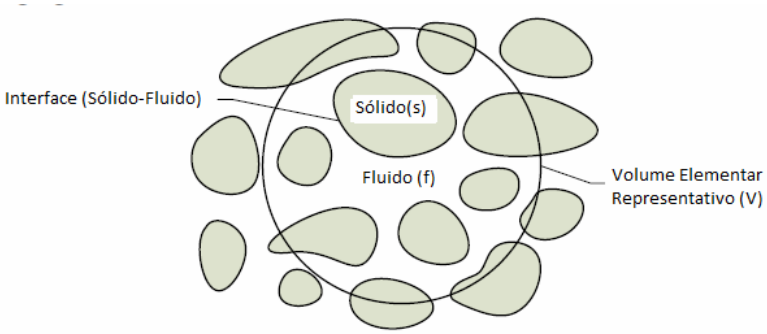


Figura 1.16. Esquema de um volume representativo V [12]

Assume-se também que dentro desse volume representativo ($V = V_f + V_s$) o sólido e o fluido estão em equilíbrio térmico local, sendo V_f e V_s as porções volumétricas da fase fluida e da fase sólida respectivamente. Portanto, tem-se que:

$$\frac{1}{V_f}\int_{V_f} T_f dV = \frac{1}{V_s}\int_{V_s} T_s dV = \frac{1}{V}\int_{V} T dV \qquad (1.3.12)$$

É importante destacar que, embora $\Delta T_{K^{1/2}}$, ΔT_d e ΔT_l sejam pequenos, os gradientes dessas diferenças em suas respectivas escalas possuem valores significativos, e não podem ser descartados ou desprezados. Para transientes rápidos de temperatura, e quando existe geração de calor na fase sólida, ou na fase fluida, a desigualdade 1.3.11 não ocorre, sendo preciso um tratamento que considera duas temperaturas para cada fase.

Para prever a condutividade térmica efetiva de volumes preenchidos por partículas esféricas sujeitas a uma carga compressiva (que poderia ser em parte o próprio peso das partículas), o contato areal deve ser considerado. A área de contato pode ser estimada a partir das deformações elástica das partículas.

No trabalho realizado por Ogniewicz e Yovanovich [13] (1978) analisou-se a condução de calor através de arranjos regulares de partículas esféricas, mostrando que se a parte fluida for um gás, sua contribuição próxima da zona de contato entre as partículas deve ser incluída no modelo de difusão térmica, também quando a pressão do gás é alta o suficiente, ao mesmo tempo em que os tamanhos dos poros não são tão pequenos, de maneira que a condução de calor pelo gás se torna importante, ou quando o fluido é um líquido, suas contribuições não podem ser descartadas.

A condução de calor através do contato entre duas esferas sólidas de mesmo tamanho pode ser analisada qualitativamente com o auxílio da resistência térmica, onde a definição da

resistência térmica em uma dimensão para um volume sólido pode ser obtida a partir da equação 1.3.9:

$$R_t = \frac{T_1 - T_2}{Q} \tag{1.3.13}$$

Para o caso de um cilindro plano e um fluxo de calor uniforme paralelo ao seu eixo (z), a resistência térmica pode novamente ser obtida com o auxilio da lei de Fourier e da equação 1.3.9:

$$R_t^c = \frac{\Delta z}{k_s A_t} \tag{1.3.14}$$

Onde Δz é a altura do cilindro, k_s é a condutividade do material e A_t é a área de secção transversal do cilindro. Retornado para o caso do contato entre duas esferas, e assumindo a existência de uma condução de calor uniforme e paralela ao eixo central do plano de contato entre as mesmas, é possível definir em uma dimensão uma resistência térmica como na equação 1.3.13. A solução analítica para esta geometria, quando o raio de contato (r_c) é pequeno se comparado ao raio da partícula (R), pode ser obtida considerando um fluxo de calor partindo de uma área circular finita para um espaço unidimensional semi-infinito. A resposta para este problema foi calculada por Carlslaw and Jaeger [14], sendo a seguinte:

$$\frac{R_t}{R_t^c} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{R}{r_c}\right) \tag{1.3.15}$$

Muitos trabalhos concentrados na determinação da resistência térmica para duas esferas em contato já foram realizados, e todos relataram resultados análogos a equação 1.3.15, que por sua vez possui algumas limitações quanto ao grau de deformação das partículas e também se restringem a condições de baixa densidade relativa de empacotamento. A fim de verificar tais limitações, Argento e Bouvard [15] (1995) propuseram um modelo teórico para estudar a condutividade térmica efetiva no empacotamento aleatório de esferas de mesmo tamanho com densidade de bulk variável. O calculo foi feito para uma linha uniforme de esferas com dois contatos cada. Com o uso de algoritmos de elementos finitos eles determinaram para o caso estacionário a seguinte relação:

$$\frac{R_t}{R_t^c} = 0{,}899\left(\frac{R}{r_c}\right) \tag{1.3.16}$$

No mesmo trabalho, Argento e Bouvard apresentaram a dependência da condutividade térmica efetiva em função da densidade de empacotamento relativa (figura 1.17) para duas formas especificas de empacotamento aleatório de partículas esféricas. A primeira forma de empacotamento contém 420 esferas rígidas com atuação da força da gravidade apenas, número de coordenação médio $< N_c >= 6$ e densidade relativa igual a $0{,}57$. A outra forma de empacotamento considera um arranjo dinâmico com 948 esferas elásticas, também sobre a força da gravidade, e densidade relativa inicial de 0,6.

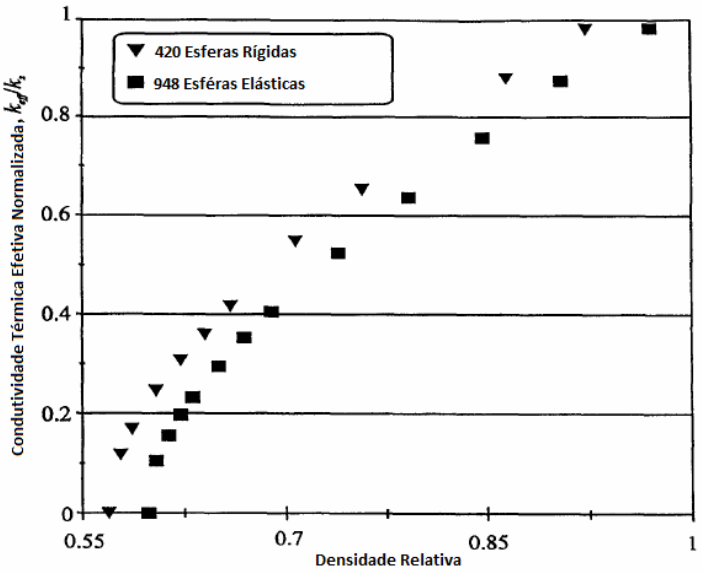


Figura 1.17. Condutividade térmica normalizada para dois tipos de empacotamento em função da densidade relativa [15]

1.4. O Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico ocorre em todos os materiais magnéticos que apresentam uma alteração na temperatura quando expostos a uma variação de campo magnético, e está associado à variação da magnetização, bem como da entropia magnética do material [16].

Pode-se dizer que a história do efeito magnetocalórico começou nos anos de 1880 e 1881, quando Emil Warburg (figura 1.18) observou que, ao aproximar uma barra de ferro de um intenso campo magnético a mesma se aquecia.

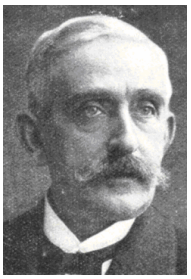


Figura 1.18. Emil Gabriel Warburg (1846-1931) [17]

Kamerlinhg-Onnes liquefez o hélio em 1908, e por ser a substância com temperatura de liquefação mais baixa (4,2 K para o isótopo de hélio-4 e 3,2 K para o hélio-3) as técnicas para atingir temperaturas menores a partir de gases liquefeitos se esgotaram. No mesmo ano em que Kamerlinhg-Onnes faleceu, Peter Debye chamou novamente a atenção da comunidade científica (principalmente da área de criogenia) para o efeito magnetocalórico, propondo uma forma alternativa de resfriar materiais a temperaturas muito próximas do zero absoluto. Tal forma de resfriamento baseava-se na desmagnetização adiabática. De forma independente, o químico americano William F. Giauque propôs o mesmo método que Debye para o resfriamento de substâncias. A técnica de refrigeração utilizando desmagnetização adiabática foi demonstrada experimentalmente pela primeira vez em 1933, quando Giauque e MacDougall atingiram 0,25 K para uma amostra de sulfato de gadolínio ($Gd_2(SO_4)_2.8H_2O$) partindo da temperatura de 1,5 K e com um campo magnético variável de até 0,8 Teslas [18]. Desde então, ocorreram vários avanços na utilização do EMC (efeito magnetocalórico) para a refrigeração de materiais.

Em 1997, no laboratório de Ames, em Iowa (EUA), os professores Karl A. Gschneidner e Pecharsky [19] descobriram o efeito magnetocalórico gigante na liga $Gd_5Si_2Ge_2$, mostrando a possibilidade de usar o EMC para resfriar materiais a temperaturas bem próximas da ambiente. Essa demonstração despertou interesse de muitos cientistas, e principalmente das empresas multinacionais, que passaram a desenvolver novos tipos de materiais que pudessem apresentar propriedades magnetocalóricas a temperaturas usuais e também refrigeradores magnéticos como equipamentos refrigeradores e condicionadores de ar classificado como aparelhos da linha branca (ou eletrodomésticos “ecologicamente corretos”).

É possível medir o EMC a partir de técnicas diretas ou indiretas, sendo designadas por técnicas diretas medidas da diferença de temperatura adiabática gerada num material magnetocalórico em resposta a uma variação de campo magnético aplicada. Já, as técnicas indiretas se baseiam na dependência com a temperatura de outras grandezas como, a

magnetização e o calor específico da substância em estudo. Tanto as técnicas diretas como as indiretas possuem pontos favoráveis e desfavoráveis em vários aspectos teóricos e experimentais.

Um dos materiais que apresenta o EMC a temperatura ambiente é o Gadolínio (Gd), um metal terra-rara com propriedades paramagnéticas e temperatura de Curie igual a $T_C = 294K$. Esse lantanídeo foi exaustivamente estudado [20, 21, 22, 23], com valores de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ obtidos entre 6 a 20 K, para variações do campo magnético ($\mu_0 H$) da ordem de 5 a 10 T, respectivamente. Foram preparadas várias ligas contendo Gadolínio e outros lantanídeos como, Térbio, Disprósio, Érbio, Hólmio, Itérbio e outros, no intuito de melhorar o EMC, porém o resultado final demonstrou que o efeito nessas ligas apenas diminuía a temperatura de Curie, o que não era desejado quando se trata de resfriar substâncias a temperatura ambiente. A maior parcela dos compostos intermetálicos que se alinham diante de um campo magnético próximo da temperatura ambiente, ou acima de 290 K, apresentaram valores para o EMC muito menores dos que os obtidos para o Gd. Por exemplo, o composto Y_2Fe_{17}, com $T_C \approx 310K$ apresenta um EMC em torno de 50% do EMC do Gd. A mesma magnitude é aproximadamente obtida para o composto Nd_2Fe_{17} [24]. Os únicos compostos intermetálicos que apresentaram EMC maior do que o Gd foram o Gd_5Si_4 (com $T_C \approx 335K$) e pela adição de germânio $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, com $0{,}5 \leq x \leq 1$, onde T_C está em torno de 290 K a 335 K.

Como já foi comentado, atualmente existe um interesse enorme na utilização do EMC como tecnologia alternativa para refrigeração, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas mais baixas, por exemplo, para fins de criogenia. A refrigeração magnética (esquema da figura 1.19) é uma tecnologia ecologicamente correta, pois não utiliza produtos químicos que destroem o ozônio (como os gases CFCs), substâncias tóxicas (como a amônia), ou gases que agravam ainda mais o efeito estufa (HCFCs ou HFC). A maioria dos sistemas de refrigeração moderna e condicionadores de ar ainda usam gases nocivos à camada de ozônio, ou líquidos refrigerantes que contribuem para o aquecimento global. Nos refrigeradores magnéticos usam-se refrigerantes sólidos (geralmente na forma de esferas ou folhas finas) e fluidos trocadores de calor comuns (por exemplo: água, solução de água-álcool, ar e até mesmo gás hélio) sem qualquer propriedade reativa com o ozônio ou que contribua para o efeito estufa.

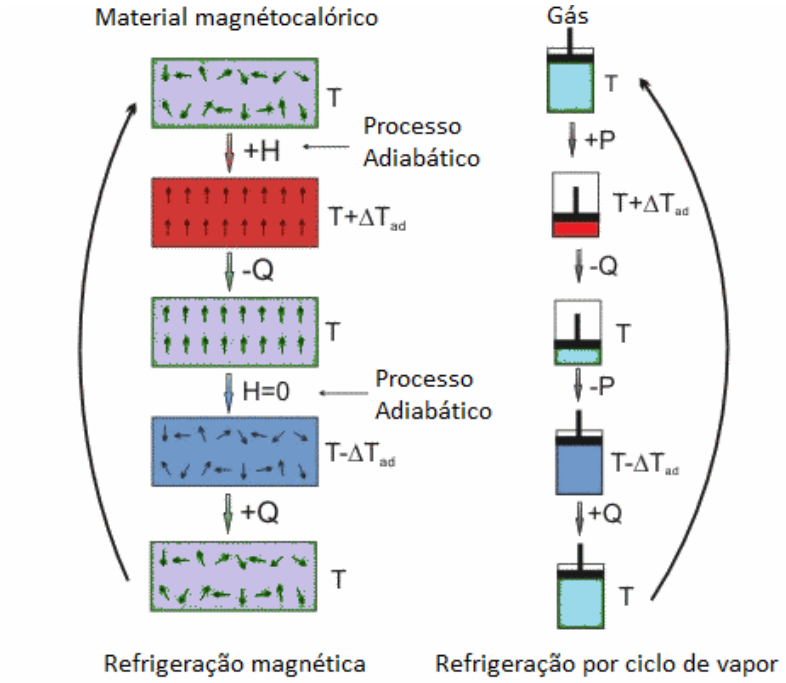


Figura1.19. Comparação entre um ciclo termomagnético e um ciclo convencional de compressão de vapor, onde H representa o campo magnético externo, Q é a quantidade de calor e P é a pressão [25]

Portanto, pesquisas por novos materiais magnéticos que apresentem um EMC elevado, com a aplicação de campos menos intensos, como 2 Teslas, são de grande importância. Tais campos poderiam a princípio ser produzidos através da associação de ímãs permanentes que atualmente podem ser fabricados facilmente em muitos laboratórios. Esse é um dos motivos maiores pelos quais as pesquisas em refrigeração magnética se dedicam quase que exclusivamente no estudo de materiais "super-paramagnéticos" e também em compostos terras-raras.

A refrigeração magnética nos intervalos de temperatura abaixo da ambiente (entre 250 e 290 K) é particularmente interessante, principalmente por causa do enorme impacto na economia de energia e pelo contexto ambiental em pauta nos últimos anos. Com isso, os materiais a serem desenvolvidos para a aplicação na refrigeração magnética devem apresentar uma série de propriedades, sendo algumas delas:

i) Uma transição de primeira ordem em torno da temperatura ambiente induzida por campo magnético, a fim de utilizar a mudança na entropia associada.

ii) Alta capacidade de refrigeração: A capacidade de refrigeração, q, é uma medida da quantidade de calor que pode ser transferida em um ciclo ideal de refrigeração da parte fria para a parte quente dos dissipadores, sendo calculada como:

$$q = \int_{T_{Frio}}^{T_{Quente}} \Delta S(T)_{\Delta H}\, dT \qquad (1.4.1)$$

Com isso, a capacidade de refrigeração aumentará se ocorrer uma variação grande da entropia para determinada diferença de temperatura.

iii) Uma histerese magnética baixa, inibindo dessa forma a atenuação do EMC pela rotação ou orientação dos domínios ou dipolos num clico magnético.

iv) Uma capacidade térmica (C_P) baixa, pois materiais com alto C_P podem armazenar uma quantidade de calor maior, demandando dessa maneira mais energia para aquecê-lo e provocando também uma perda na amplitude de variação da entropia.

v) Baixo custo e ser inerte: pois o preço elevado é um dos principais problemas dos compostos a base de terras-raras, os quais geralmente são os melhores refrigerantes magnéticos para um intervalo de temperatura relativamente grande (incluindo o Gd a temperatura ambiente). Os compostos a base de metais de transição ou cerâmicas manganitas são uma boa alternativa para reduzir o custo dos materiais. Em particular, uma descoberta recente envolvendo materiais compostos por MnAs apresentaram um elevado EMC a temperaturas usuais [26]. Entretanto, a presença do arsênio (As) nesses compostos, o qual é extremamente tóxico, poderia inviabilizar a aplicação desses materiais comercialmente. Outro tipo de composto como o $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ também apresenta um grande EMC a temperatura ambiente, possui baixo custo, e neste caso é inofensivo a saúde humana [27, 28].

1.5. Referências

1. K. Shinohara; “Fundamental and Rheological Properties of Powders”. Handbook of Powder Science & Technology. Chapmam & Hall, New York, 2: 96-118 (1997).
2. L.C. Graton and H. J. Fraser; “Systematic Packing of Spheres: With Particular Relation to Porosity and Permeability”. The Journal of Geology, 43: 785-909 (1935).
3. D. R. Hudson; “Density and Packing in an Aggregate of Mixed Spheres”. Journal of Applied Physics, 20: 154-162 (1947).
4. J. C. Macrae and W. A. Gray; “Significance of the Properties of Materials in the Packing of Real Spherical Particles”. British Journal of Applied Physics, 12: 164-172 (1961).
5. H.J.H. Brouwers; “Particle-size distribution and packing fraction of geometric random packings”. Physical Review E, 74: 1-14 (2006).
6. C. C. Furnas; “I-Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density[1,2]”. Ind. Eng. Chem., 23: 1052-58 (1931).
7. F. O. Anderegg; “II-The Application of Mathematical Formulas to Mortars[1,2]”. Ind. Eng. Chem., 23: 1058-64 (1931).
8. C. Orr; “Application of Mercury Penetration in Material Analysis”. Powder Technol. 3: 117-123 (1969-1970).
9. Brian H. Kaye; “Particle Size Characterization”. Handbook of Powder Science & Technology. Chapmam & Hall, New York, 2: 96-118 (1997).
10. M. Kaviany; “Principle of Heat Transfer in Porous Media”. Springer, New York, 2: 119.
11. J. H. Lienhard IV and J. H. Lienhard V; “A Heat Transfer Textbook”. Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 3: 10 – 69 (2008).
12. E. Sozer and W. Shyy; “Modeling of Fluid Dynamics and Heat Transfer Through Porous Media for Liquid Rocket Propulsion”. AIAA, University of Michigan (2007).
13. Ogniewicz Y. and Yovanovich M. M.; “Effective Conductivity of Regularly Packed Spheres: Basic Cell Model with Constriction”. AIAA, University of Waterloo (1978).

14. H. S. Carlslaw and J. C. Jaeger; “Conduction of Heat in Solids (2nd Edn).” Clarendon Press, Oxford (1959).

15. C. Argento and D. Bouvard; “Modeling the Effective Thermal Conductivity of Random Packing of Spheres through Densification”. J. Heat Mass Transfer. 39: 1343-1350 (1996).

16. A. M. Gomes, Refrigeração Magnética (Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro).http://omnis.if.ufrj.br/~amgomes/Pesquisa.html (Acessado em 10/11/2010).

17. E. Warburg; Ann. Phys., 13: 141 – 64 (1881).

18. W. Szpak; “Desenvolvimento de um Sistema Magnetoacústico para o Estudo de Transição de Fase em Materiais Magnetocalóricos”. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2009).

19. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.; “Giant Magnetocaloric Effect in Gd5sSi2Ge2d”. Phisical Review Letters, Ames, Iowa, 78, 23: 4494-4497 (1997)

20. A. M. Tishin, K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, Phys. Rev. B 59, 503 (1999).

21. S. Y. Dan’kov, A. M Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. Rev. Sci. Instrum. 68, 2432 (1997).

22. S. M. Benford and G. Brown, J. Appl. Phys. 52, 2110 (1981).

23. S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr. Phys. Rev. B 57, 3478 (1998).

24. S. Y. Dan'kov, V. V. Ivtchenko, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Adv. Cryog. Eng. 46A, 397 (2000).

25. Wikipedia,the Free Encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_refrigeration#cite_ref-10 (Acessado em 11/11/2010).

26. Tegus O., Brück E., de Boer F.R., Buschow K.H.J; “Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications”. Nature (London) 415, 150–152 (2002).

27. S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 81, 1276 (2002).

28. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, Phys. Rev. B 67, 104416 (2003).

CAPÍTULO 2

O Efeito Fotoacústico

2.1. Breve Revisão Histórica

O efeito fotoacústico tem origem como o próprio nome já diz da geração de ondas sonoras a partir de luz (fótons). Mais especificamente, o efeito ocorre quando se faz incidir radiação eletromagnética em determinado material de forma periódica, no qual, parte da radiação absorvida pode gerar calor no material que posteriormente aquecerá o meio a sua volta. Por exemplo, se o meio for um gás (como o ar), o calor transferido periodicamente poderá gerar ondas de pressão (sinal sonoro) devido à dilatação da camada de ar adjacente a superfície da amostra.

As primeiras observações do efeito fotoacústico foram feitas no século XIX quando o cientista e inventor Alexander Graham Bell (figura 2.1) realizava testes com o fotofone (uma entre muitas invenções de Bell para fazer comunicação à distância, porém, sem empregar fios ou cabos elétricos) por volta dos anos de 1880 e 1881.

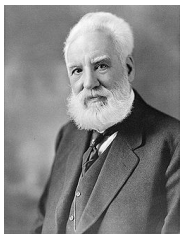


Figura 2.1. Alexander Graham Bell (1847-1922) [1]

Basicamente, o fotofone feito por Bell consistia em um espelho que vibrava pelo som da fala de certa pessoa, uma célula de selênio, e um receptor telefônico adaptado (figura 2.2). Um feixe de luz solar refletia do espelho para a célula de selênio, que por sua vez estava ligado eletricamente ao receptor telefônico. O selênio é um material semicondutor com algumas propriedades curiosas, sendo uma delas a melhor condução de eletricidade com a incidência de luz visível (em virtude disso é utilizado na fabricação de fotocélulas).

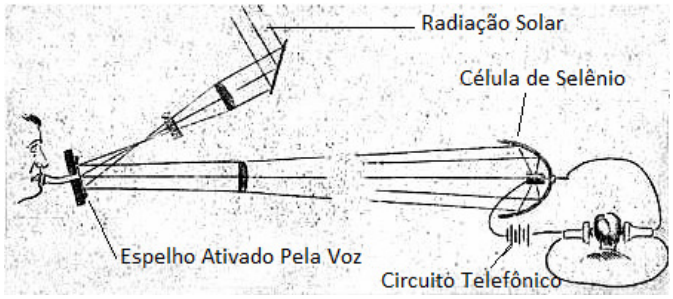


Figura 2.2. Esquema de funcionamento do fotofone criado por Alexander Graham Bell [2]

A partir da vibração do espelho pela voz, o feixe de radiação luminosa incidia de forma modulada sobre a célula de selênio, fazendo variar a resistência elétrica do material e gerando um sinal acústico no fone do aparato telefônico. Enquanto realizava testes com o fotofone, Bell descobriu que era possível obter um som audível apenas pela iluminação periódica da célula, ou seja, sem acoplá-la ao circuito elétrico e aos fones de ouvido descritos anteriormente. Esse fenômeno ocorria quando o feixe de luz era rapidamente interrompido (cerca de 1000 vezes a cada segundo) por um disco giratório perfurado, estando o material (selênio ou qualquer outro material sólido que apresentasse uma boa absorção ótica) conectado a um tubo de escuta.

Numa publicação em 1881, Bell descreveu detalhadamente suas investigações sobre o efeito que havia descoberto. Ele observou que, o som gerado se tornava maior quando se iluminava substâncias sólidas porosas, ou esponjosas, e com coloração escura. Para vários experimentos ele demonstrou que a amplitude do sinal fotoacústico em materiais sólidos depende da quantidade de luz absorvida e da natureza da substância. Entretanto, naquela época o microfone não existia, e as únicas observações de interesse eram feitas com o próprio ouvido, limitando dessa forma uma análise mais rigorosa ou quantitativa para tal fenômeno de interação da luz com a matéria. Numa tentativa de explicar o efeito, Bell propôs que o sinal acústico originava-se da expulsão do ar que ficava aprisionado nos poros superficiais da amostra.

Na mesma época, Rayleigh também tentou contribuir para entender melhor o efeito fotoacústico, propondo que o som surgia da vibração mecânica do material devido ao aquecimento modulado. De forma parecida, uma sugestão para a origem do sinal sonoro foi dada por Mercadier e Preece (1881), na qual o aquecimento periódico da camada de gás próxima à superfície da amostra seria responsável pelo som característico do efeito para cada tipo de material.

Enquanto estudava gases através do efeito fotoacústico, Parker (1973) identificou um sinal fraco que se originava das janelas de sua célula, e resolveu descrevê-los teoricamente para janelas transparentes. Embora sua teoria pudesse ser aplicada apenas para este caso particular, várias considerações feitas por ele foram úteis para a formulação de uma teoria geral para o efeito fotoacústico aplicado a sólidos.

Então, nos anos de 1975 e 1976, Allan Rosencwaig e Allen Gersho [3] apresentaram sua teoria, conhecida como teoria ou modelo R-G. O modelo explica que, para uma amostra sólida dentro de uma cavidade acústica contendo certo gás e um microfone, o sinal fotoacústico depende da variação de pressão no gás próximo a superfície da amostra e também da propagação dessa perturbação através do gás até o microfone. A variação da pressão próxima à superfície do material depende da mudança periódica da temperatura nessa região. Na teoria R-G as expressões exatas para a temperatura são calculadas, enquanto que a propagação da perturbação no gás é obtida de forma aproximada, mas que ainda assim é usado, para descrever muitos casos experimentais.

2.2. Efeitos Fototérmicos e Ondas Térmicas

Os fenômenos associados à geração de calor pela interação entre a radiação eletromagnética e a matéria são designados por “efeitos fototérmicos”. Logo, o princípio básico de toda técnica fototérmica é a absorção de luz pela amostra com uma subsequente alteração em seu estado térmico, podendo ocorrer mudanças na temperatura, ou em outros parâmetros termodinâmicos do material relacionados à temperatura. Medidas como temperatura, pressão, ou até mesmo a variação da densidade da amostra devido à absorção óptica formam a base de todos os métodos fototérmicos [4]. Atualmente existem muitas técnicas baseadas no efeito fototérmico, e aplicadas à caracterização de materiais. No entanto, dependendo da propriedade a ser mensurada, tais técnicas irão diferir em vários aspectos, como sensibilidade, custo, praticidade e outros.

O estudo dos processos fototérmicos pode ser mais bem compreendido com a introdução e análise da geração e propagação de ondas térmicas no material em questão, bem como no meio que o envolve.

As ondas térmicas surgem devido à absorção da radiação eletromagnética por um material, fazendo-o atingir um estado de energia excitado. No processo de restauração do

estado fundamental, vários fenômenos térmicos e não-térmicos podem ocorrer, como mostra a figura 2.3:

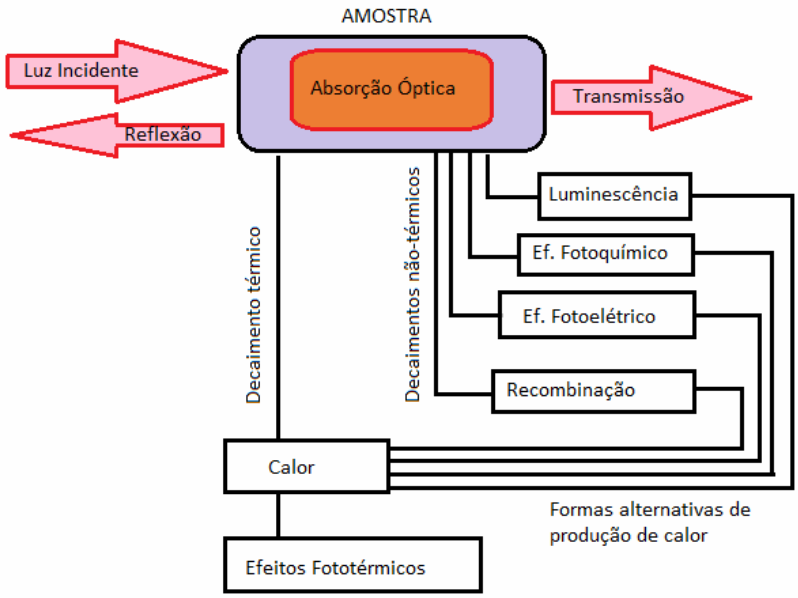


Figura 2.3. Possíveis processos decorrentes da absorção ótica: geração de efeitos fototérmicos diretamente ou indiretamente [5]

Para as regiões da amostra onde houve absorção óptica, a liberação de calor irá ocorrer devido ao processo de restauração não-radioativo do estado energético inicial. O calor que propaga dos centros absorvedores provoca uma flutuação térmica na superfície do corpo de prova.

A reação a uma oscilação térmica pode ser diferente para muitas substâncias, sendo que, algumas formas de alteração na produção de calor podem ser destacadas em duas categorias. Uma referente às oscilações espaciais da fonte de calor no interior do corpo de prova, e outra referente às variações espaciais das propriedades térmicas do mesmo.

Da figura 2.3 é possível separar alguns casos consequentes da absorção óptica que acontece na amostra. O processo mais comum se deve unicamente ao decaimento térmico, com produção direta de calor. Já alguns decaimentos não-térmicos que porventura acontecem, podem ser: luminescência e/ou fluorescência quando o material irradia fótons, reações fotoquímicas, com rearranjo de ligações entre átomos ou moléculas, efeito fotoelétrico, e outros processos de transferência de energia como, colisões ou recombinações de estruturas na amostra. Em geral, as fontes de aquecimento fototérmico para vários tipos de amostras são feixes de laser, ou outras fontes de radiação eletromagnética do tipo monocromática (comprimento de onda fixo) ou policromática (vários comprimentos de onda).

Portanto, um aquecimento fototérmico pode ocasionar vários efeitos diferentes na amostra para os quais o método de detecção se associa aos processos de restauração do estado fundamental (figura 2.4).

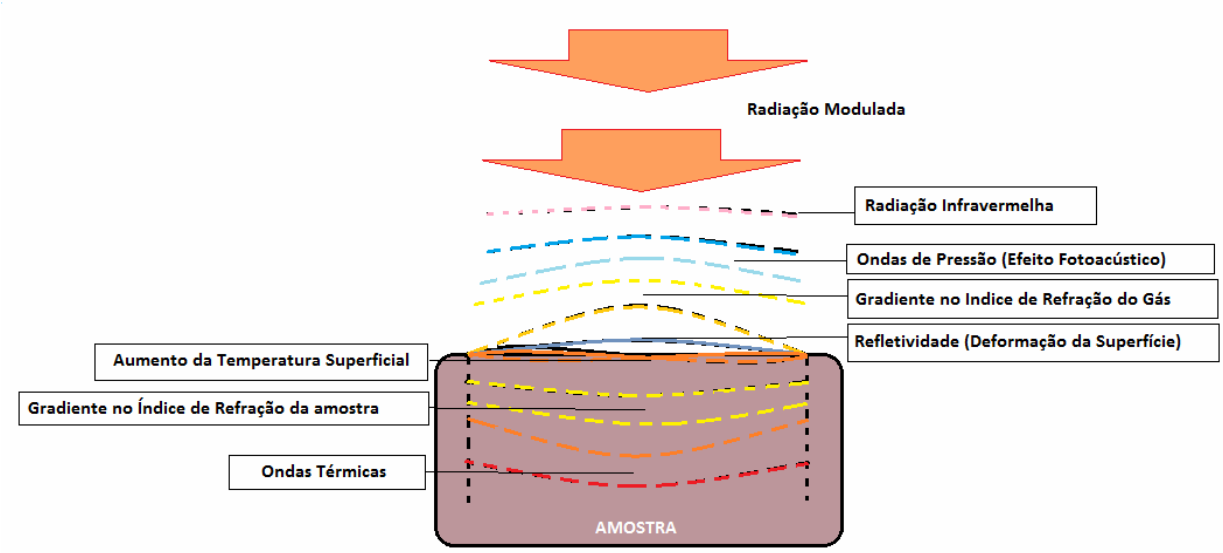


Figura 2.4. Possíveis efeitos desencadeados pelo aquecimento fototérmico em determinada amostra absorvedora [5]

Ainda é possível classificar os efeitos consequentes do aquecimento fototérmico em efeitos fototérmicos e efeitos fotoacústicos. Quando se trata da produção de ondas térmicas na amostra, classificamos apenas como efeito fototérmico. Quando existe produção de ondas de pressão ou onda acústica no meio adjacente, classificamos como efeito fotoacústico. Normalmente as ondas de pressão são geradas pelo fluxo de calor devido à diferença de temperatura entre a superfície da amostra e o gás circundante. Alguns mecanismos de geração fotoacústica são mostrados na figura 2.5.

(a) Difusão Térmica (b) Expansão Térmica (c) Flexão termoelástica

Figura 2.5. Mecanismos para a geração do efeito fotoacústico: (a) pistão térmico da camada de gás adjacente, (b) dilatação térmica da amostra e (c) dilatação não-uniforme devido à ocorrência de um gradiente de temperatura perpendicular ao plano da amostra

2.3. Teoria do Efeito Fotoacústico

No presente trabalho a técnica utilizada para estudar as amostras em pó se baseia no efeito fotoacústico, o qual é um dos efeitos gerados no aquecimento fototérmico para uma amostra absorvedora (figura 2.4).

Particularmente, o efeito fotoacústico em amostras sólidas consiste na dilatação de uma fina camada de gás rente à superfície da amostra. Como o processo de aquecimento ocorre de forma modulada, essa camada age como um pistão acústico, se expandindo e se contraindo (geralmente com a mesma frequência de modulação da excitação térmica). Essa dilatação periódica do gás gera variações na pressão interna da cavidade acústica (ou célula fotoacústica), Tais ondas sonoras podem ser detectadas através de um transdutor de áudio (microfone de boa sensibilidade), acoplado a uma célula fotoacústica vedada contendo certo gás, geralmente o próprio ar (figura 2.6).

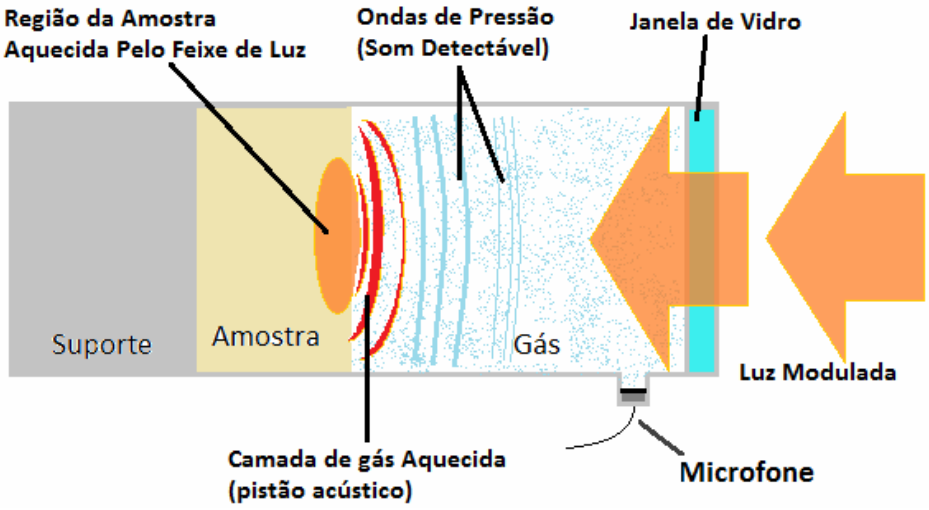


Figura 2.6. Diagrama da geração de ondas de pressão (sinal sonoro) no interior de uma célula fotoacústica vedada por uma janela de vidro pouco absorvedora

A variação de pressão na célula é proporcional à energia ótica convertida em energia térmica pelo material, ou seja, é proporcional a quantidade de calor gerada na amostra. Logo, podemos dizer que a amplitude do sinal acústico detectado pelo microfone se relaciona diretamente com a quantidade de luz absorvida pela amostra.

Quando se incide um feixe de luz num material, a radiação eletromagnética pode ou não ser absorvido pelo mesmo. Isto dependerá de algumas características ópticas, como o grau

de opacidade, grau de refletividade, ou se é uma substância fotossensível onde os átomos e moléculas são altamente reativos pela influência de energia luminosa.

No entanto, num material absorvedor, a radiação incidente sofre uma atenuação de forma exponencial, ao mesmo tempo em que é absorvido pelas moléculas e penetra, afastando-se mais da superfície de incidência. Quando a intensidade do feixe de radiação atinge um valor de $1/e$, define-se o comprimento de absorção óptica l_β, o qual descreve o comportamento óptico do material (figura 2.7).

(a) Amostra Opaca: $l_\beta << l$

(b) Amostra Absorvedora: $l_\beta \approx l$

(c) Amostra Transparente: $l_\beta >> l$

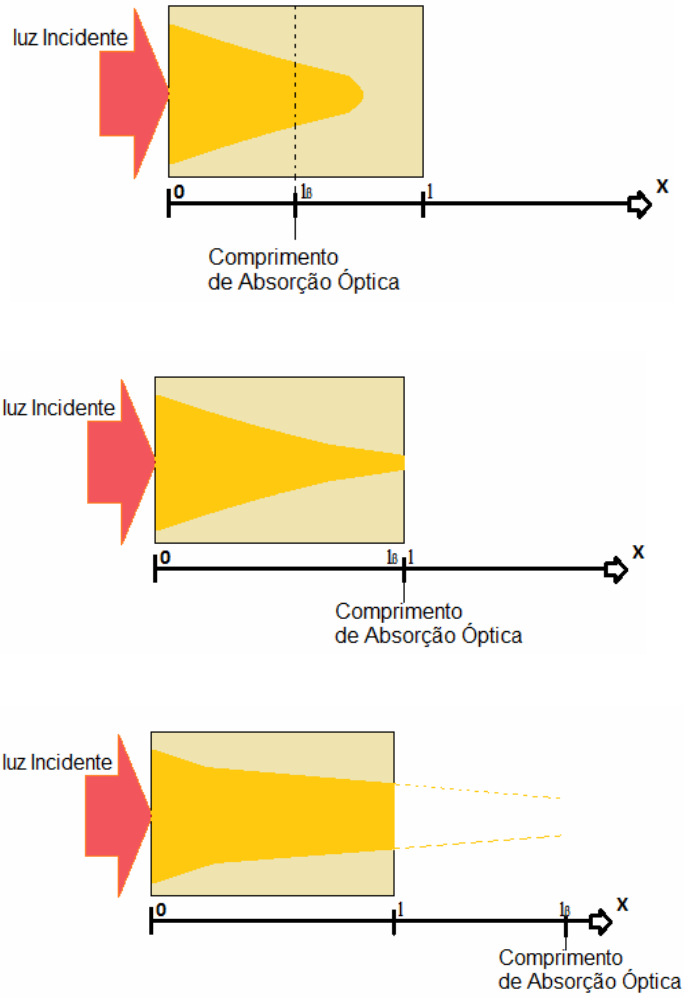


Figura 2.7. A absorção óptica para três amostras diferentes é especificada pelo comprimento l_β para o qual a intensidade luminosa se reduz a aproximadamente 37% de seu valor máximo

Posteriormente à absorção, a partir das regiões do material onde a luz penetrou, processos de propagação de energia térmica se iniciam. A transmissão dessa energia térmica para o restante da amostra, caracteriza a difusão térmica.

O modelo que descreve quantitativamente o efeito fotoacústico em materiais sólidos foi desenvolvido e proposto por Rosencwaig e Gersho [6, 7] (modelo R-G). O arranjo padrão em uma dimensão para a célula fotoacústica é apresentado na figura 2.8.

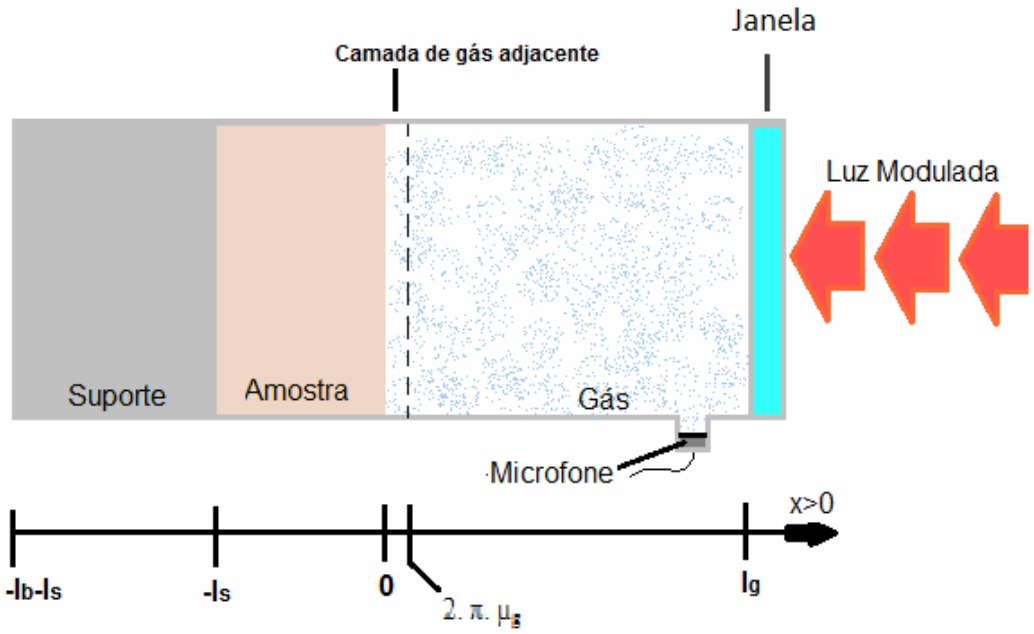


Figura 2.8. Geometria da Célula Fotoacústica Utilizada no Modelo R-G

No modelo desenvolvido por Rosencwaig e Gersho é considerado um processo de difusão térmica, como mostra a figura 2.8, a qual consiste em uma mostra de comprimento l_s fixada no fundo da célula fotoacústica (suporte). Durante o processo de iluminação periódica é assumido que o gás e o suporte não absorvam a radiação luminosa.

Antes de discutir maiores detalhes do modelo R-G é conveniente definir alguns parâmetros que normalmente são utilizados (tabela 2.1).

Tabela 2.1. Parâmetros fototérmicos utilizados no modelo R-G, onde o índice i representa o meio considerado: amostra (s), gás (g) e suporte (b)

Parâmetros	***Significado***	***Unidade de Medida***
l_i	Espessura	m
k_i	Condutividade térmica	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ_i	Densidade de massa	$Kg.m^{-3}$
c_i	Calor específico	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$	Difusividade térmica	$m^2.s^{-1}$
$a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2} = (\pi.f/\alpha_i)^{1/2}$	Coeficiente de difusão térmica	m^{-1}
$\mu_i = \frac{1}{a_i} = (2\alpha_i/\omega)^{1/2}$	Comprimento de difusão térmica	m
$\sigma_i = (1+j).a_i$	Coeficiente complexo de difusão térmica	m^{-1}
β_i	Coeficiente de absorção óptica	m^{-1}
$e_i = (k_i.\rho_i.c_i)^{1/2} = \frac{k_i}{(\alpha_i)^{1/2}}$	Efusividade	$W.s^{1/2}m^{-2}.K^{-1}$
l_β	Comprimento de absorção óptica da amostra	m
η	Eficiência de conversão da energia luminosa (luz) em energia térmica (calor)	-

Rosencwaig e Gersho resolveram à equação de difusão térmica levando em conta os três meios (gás, amostra e suporte) apresentados na figura 2.8.

A equação que descreve a difusão térmica em uma dimensão é a seguinte:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i}\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \tag{2.1}$$

Sendo que $f(x,t) = \frac{1}{k_i}\frac{\partial I(x,t)}{\partial x}$, representa o termo gerador de calor.

Portanto, ao escrever as equações acopladas de difusividade térmica para cada meio teremos que:

Gás, $0 \le x \le l_g$:

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g}\frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0 \tag{2.2}$$

Amostra, $-l_s \le x \le 0$:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s}\frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} = -\frac{\beta . I_0 \eta}{2.k_s} e^{-\beta . x}\left(1 + \cos \omega t\right) \tag{2.3}$$

Suporte, $-l_s - l_b \le x \le -l_s$:

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b}\frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0 \tag{2.4}$$

Como não se considera a possibilidade de geração de calor pelo ar ou pelo suporte, o termos de fonte ($f(x,t)$) nas equações 2.2 e 2.4 são nulos. A resolução da equação 2.2 fornece a distribuição média da temperatura no gás "T_g", sendo da forma:

$$\boxed{T_g(x,t) = T(x)e^{-(\sigma . x - j\omega t)}} \tag{2.5}$$

As condições de contorno e continuidade para temperatura e o fluxo de calor nas interfaces de cada meio são:

Para a temperatura:

$$T_m = T_n \tag{2.6}$$

Para o fluxo de calor:

$$k_m \frac{dT_m}{dx} = k_n \frac{dT_n}{dx} \tag{2.7}$$

Onde, os subscritos m e n representam os meios que forma a interface. Ao aplicar essas condições de contorno, a solução completa para a distribuição de temperatura na superfície da amostra ($x = 0$) é dada por:

$$\boxed{T(0) = \frac{\beta_s . I_0}{2.k_s.(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\rho_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta_s l}}{(g+1)(b+1)e^{\rho_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right)} \tag{2.8}$$

As letras b e g são parâmetros de acoplamento térmico para cada interface, sendo definidos como:

$$b = \frac{k_b . a_b}{k_s . a_s} \tag{2.9}$$

$$g = \frac{k_g . a_g}{k_s . a_s} \tag{2.10}$$

E também temos que:

$$r = (1 - j)\frac{\beta}{2.a_s} \tag{2.11}$$

O sinal fotoacústico surge da transferência periódica de calor da amostra sólida para o gás na interface amostra-gás, com a intensidade dependendo da distância até essa interface (equação 2.5). Então:

$$\boxed{T_g(x,t) = T(0)e^{-(\sigma_g . x - j\omega t)}} \tag{2.12}$$

Da equação 2.12 é possível notar a diminuição da oscilação térmica à medida que x aumenta, implicando também na redução do sinal fotoacústico gerado.

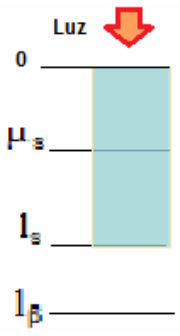
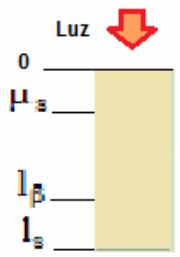
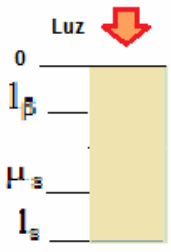
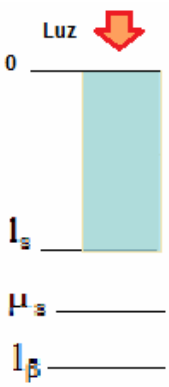
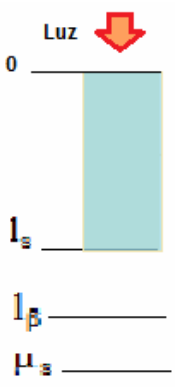
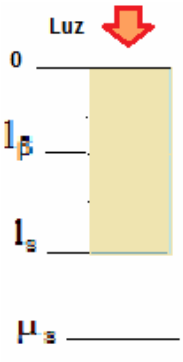
Assumindo que a camada de gás rente à superfície da amostra realize movimentos de expansão e compressão sem que ocorra uma troca apreciável de calor (processo adiabático), e que essa perturbação seja transmitida para o resto da coluna de gás até o sensor (microfone), então aplica-se a lei do gás ideal para determinar a variação de pressão dentro da célula. O resultado, portanto, é igual a:

$$\delta p = \frac{\gamma . P_0 . T(0)}{l_g . \sigma_g . T_0} e^{j\omega t} \qquad (2.13)$$

O sinal fotoacústico é a parte da equação 2.13 que independe do tempo. Onde P_0 e T_0 são a pressão e a temperatura ambiente respectivamente, e o termo γ é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes.

Analisar a equação 2.13 na forma completa pode ser inconveniente, e geralmente o que se faz é estudar alguns casos limites, que muitas vezes adquirem maior relevância dependendo das dimensões da amostra e do quão rápido é a modulação de luz sobre ela. Na tabela 2.2 são apresentados alguns desses casos limites de acordo com as opacidades térmicas e ópticas da amostra.

Tabela 2.2. Casos limites para a dependência do sinal fotoacústico no modelo R-G

TERMICAMENTE GROSSO ($l_s >> \mu_s$)		TERMICAMENTE FINO ($l_s << \mu_s$)			
Transparente	Opaca		Transparente		Opaca
$\mu_s << l_s << l_\beta$	$\mu_s << l_\beta << l_s$	$l_\beta << \mu_s << l_s$	$l_s << \mu_s << l_\beta$	$l_s << l_\beta << \mu_s$	$l_\beta << l_s << \mu_s$
					
$S_f \propto f^{-3/2}$		$S_f \propto f^{-1}$	$S_f \propto f^{-1}$		$S_f \propto f^{-1}$

Com o auxílio desses casos especiais para a dependência do sinal fotoacústico, é possível analisar o comprimento de difusão térmica da amostra, se ela é termicamente fina ou termicamente grossa para determinado intervalo de frequência.

Se desejarmos saber qual a frequência de transição de um regime para outro, conhecida também por frequência de corte (f_C) basta fazermos:

$$\boxed{f_C = \frac{\alpha_s}{\pi . l_s^2}} \tag{2.14}$$

Dependendo da forma de excitação térmica e de como o sinal fotoacústico é originado, podem-se ajustar parâmetros em função do sinal detectado pelo microfone, ou em função da fase, e assim determinar propriedades térmicas e ópticas do material como, difusividade, efusividade e condutividade térmica, coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação, e outras.

2.4. Técnica OPC: Célula Fotoacústica Aberta

A célula fotoacústica aberta (OPC: Open Photoacoustic Cell) transformou drasticamente a forma de estudar as propriedades térmicas de amostras sólidas via efeito fotoacústico. Esta célula foi proposta primeiramente por da Silva e colaboradores [8], e também por Perondi e Miranda [9]. O nome "célula aberta" faz referência ao modo como a cavidade acústica é formada, ou seja, este tipo de célula fotoacústica consiste num microfone eletreto comercial, onde a amostra é fixada na cavidade do dispositivo responsável por detectar o sinal sonoro proveniente do ambiente externo (figura 2.9).

Uma vez fixada, a própria amostra sela a cavidade acusticamente, transformando-a numa célula fotoacústica extremamente barata e prática quando comparada à montagem de outras células fotoacústicas convencionais ("células fechadas", iguais as das figuras 2.6 e 2.8), além de possuir um volume de ar muito reduzido, o que aumenta a sensibilidade do microfone.

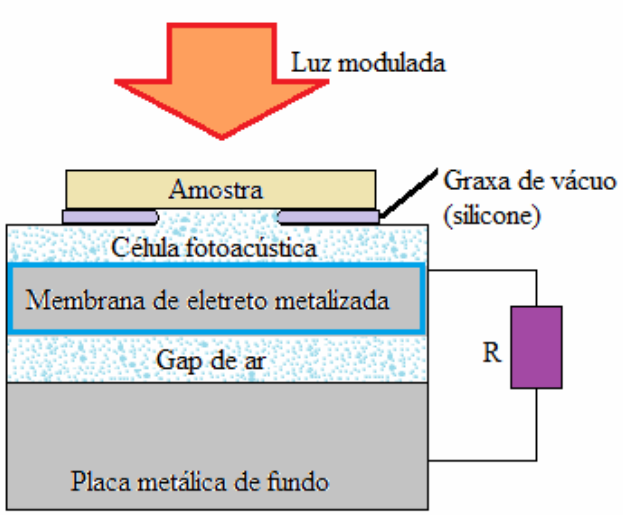


Figura 2.9. Célula fotoacústica aberta: corte transversal mostrando esquematicamente a cavidade frontal do microfone de eletreto transformada numa célula fotoacústica de volume mínimo [8]

Ao incidir luz de forma modulada na amostra, o calor que é depositado na superfície de incidência e se propaga até chegar à outra superfície ("parte traseira") dá origem a uma flutuação térmica nesta região, que por sua vez aquece a camada de ar adjacente, causando a variação da pressão interna que é detectada pelo microfone.

O microfone utilizado na configuração da célula fotoacústica aberta (OPC) geralmente é do tipo capacitivo ("condensador"), ou de eletreto (igual ao da figura 2.9). Atualmente, a melhor opção são os microfones de eletreto, pois além de terem um custo acessível, garantem alta sensibilidade para a detecção das flutuações térmicas numa faixa de frequência relativamente alta (em torno de 50 Hz a 20 kHz), podem ser encontrado em diversos tamanhos e formatos. Quanto menor o microfone, melhor, pois a sua influência na perturbação do campo sonoro é reduzida, sendo relevante em frequências acima de 1 kHz.

Para analisar como ocorre a variação de voltagem entre a membrana de eletreto e a placa metálica quando uma onda de pressão toca a face da membrana que está voltada para a abertura do microfone, temos que:

A membrana de eletreto possui uma densidade de carga por unidade de área (cm^2) igual a σ_0, constante dielétrica ε, espessura l_m, e a camada de ar que a separa da placa metálica de fundo tem espessura s_1 (figura 2.10).

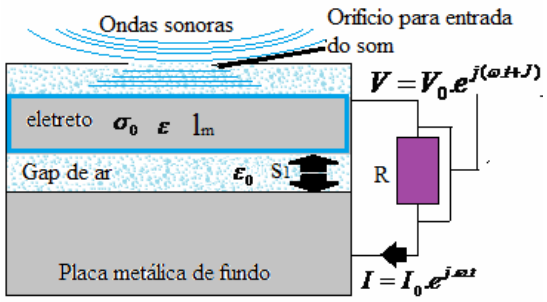


Figura 2.10. Variação da tensão e corrente no resistor de carga quando ocorre a vibração do eletreto devido a uma onda sonora detectada [10]

Quando uma onda de pressão atinge a membrana de eletreto, a mesma vibra, provocando uma variação na espessura s_1 do tipo:

$$s_1 = l_b + \xi . e^{j.\omega.t} \tag{2.15}$$

Onde $\xi.e^{j.\omega.t}$ é a contribuição para a mudança da espessura de s_1 conseqüente da variação da pressão $\delta p.e^{j.\omega.t}$, e l_b é a espessura da camada de ar paralela à placa metálica de fundo.

Da aplicação da lei de Gauss nas interfaces eletreto mais ar e ar mais placa metálica, determina-se:

$$\varepsilon.E - \varepsilon_0.E_0 = \sigma_0 \tag{2.16}$$

Com $\varepsilon_0.E_0 = \sigma_i$, ε e ε_0 são constantes dielétricas do eletreto e do ar respectivamente, σ_0 é a densidade de carga no eletreto, e σ_i é a densidade de carga induzida na placa metálica. A relação da densidade de carga induzida (σ_i) com a variação de voltagem (V) é dada por:

$$V = R.A.\frac{d\sigma_i}{dt} = R.A.\varepsilon_0\frac{dE_0}{dt} \tag{2.17}$$

Com A sendo a área da placa de metal.

Aplicando a lei de Ohm para este caso teremos:

$$E_0 = \frac{-\varepsilon.V + l_m.\sigma_0}{l_m + s_1.\varepsilon} \tag{2.18}$$

Diferenciando a equação 2.18 em função do tempo, e substituindo-a na equação 2.17 temos que:

$$R.C\frac{dV}{dt} + \left[1 - \frac{R.C.\varepsilon}{l_m.\varepsilon_0 + s_1.\varepsilon}.\frac{ds_1}{dt}\right].V = R.C\frac{l_m.\sigma_0}{l_m.\varepsilon_0 + s_1.\varepsilon}.\frac{ds_1}{dt} \tag{2.19}$$

Onde $C = \frac{A.\varepsilon.\varepsilon_0}{l_m.\varepsilon_0 + s_1.\varepsilon}$ é a capacitância do microfone. Resolvendo a equação 2.19 com s_1 dado pela equação 2.15 obtemos para $\xi << l_b$:

$$V = \frac{l_m.\sigma_0}{l_m.\varepsilon_0 + s_1.\varepsilon}.\frac{j.\omega.R.C}{1 + j.\omega.R.C}.\xi.e^{j.\omega.t} \tag{2.20}$$

Da resolução da equação de movimento para uma membrana circular [10] obtém-se o deslocamento do diafragma. Supondo que a velocidade das ondas na membrana seja menor do que a velocidade do som no ar, então a expansão e compressão da camada de ar são aproximadamente iguais em toda a dimensão da membrana, e dependerá do deslocamento médio da mesma, que é escrito por:

$$\overline{\xi} = \frac{l_b}{\gamma.P_0}.\delta.P \tag{2.21}$$

Onde P_0 é a pressão ambiente e γ é a razão dos calores específicos (c_p / c_v) do ar.

Assim, a tensão de saída do microfone (equação 2.20) fica na forma:

$$V = \frac{l_b.l_m.\sigma_0}{l_m.\varepsilon_0 + s_1.\varepsilon}.\frac{j.\omega.R.C}{1 + j.\omega.R.C}.\frac{\delta P}{\gamma.P_0}.e^{j.\omega.t} \tag{2.22}$$

É possível escrever a equação 2.22 como segue:

$$V = V_0.\chi.\frac{\delta P}{\gamma.P_0}.e^{j.\omega.t} \tag{2.23}$$

Em que $V_0 = \frac{l_b.l_m.\sigma_0}{l_b.\varepsilon + l_m.\varepsilon_0}$ é a voltagem dependente dos constituintes do microfone e $\chi = \frac{j.\omega.R.C}{1 + j.\omega.R.C}$, onde seu complexo conjugado é:

$$\left|\chi^* \chi\right|^{1/2} = \frac{\omega.\tau}{[1 + (\omega.\tau)^2]^{1/2}} \tag{2.24}$$

A equação 3.24 é a função resposta do microfone, com $\tau = R.C$.

Para determinar a dependência do sinal fotoacústico na técnica OPC foram utilizadas as mesmas considerações do modelo proposto por Rosencwaig e Gersho. Neste caso as equações de difusão e as condições de contorno foram adaptadas para a geometria da técnica de célula fotoacústica aberta, e o interesse é obter a expressão para a flutuação de temperatura

na região traseira (superfície da amostra que está em contato com o ar da cavidade do microfone). A expressão geral para a variação de pressão em função da frequência de modulação óptica é dada por:

$$\delta P = \frac{\gamma.P_0.I_0(\alpha_s.\alpha_g)^{1/2}}{2\pi.l_g.T_0.k_s.f}\frac{e^{j\left(\omega.t-\frac{\pi}{2}\right)}}{senh(\sigma_s.l_s)} \tag{2.25}$$

Para uma amostra termicamente fina (TF), $l_s << \mu_s$, a equação 2.25 se reduz a:

$$\delta P \approx \frac{\gamma.P_0.I_0.\alpha_s.\alpha_g^{1/2}}{(2\pi)^{2/3}.l_g.T_0.k_s.f^{3/2}}.e^{j\left(\omega.t-\frac{3\pi}{4}\right)} \tag{2.26}$$

Isto significa que a amplitude do sinal fotoacústico varia com $f^{-\frac{3}{2}}$ quando a frequência aumenta. Quando se trata de uma amostra termicamente grossa (TG), $l_s >> \mu_s$, a equação 2.25 fica da seguinte forma:

$$\delta P = \frac{\gamma.P_0.I_0.(\alpha_s.\alpha_g)^{1/2}}{\pi.l_g.T_0.k_s.f}.\exp\left[-\left(\frac{l_s^2.\pi.f}{\alpha_s}\right)^{1/2}\right]e^{j\left(\omega.t-\frac{\pi}{2}-l_s.a_s\right)} \tag{2.27}$$

Da equação 2.27 temos que a amplitude do sinal fotoacústico diminui exponencialmente com $f^{\frac{1}{2}}$. O sinal fotoacústico é o termo da equação que independe do tempo, podendo ser reescrita na forma:

$$S_{TG} = \frac{S_0}{f}.e^{-b.\sqrt{f}} \tag{2.28}$$

Com

$$S_0 = \frac{\gamma.P_0.I_0.(\alpha_s.\alpha_g)^{1/2}}{\pi.l_g.T_0.k_s.} \tag{2.29}$$

$$b = \left(\frac{\pi.l_s^2}{\alpha_s}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.30}$$

Portanto, a difusividade térmica pode ser calculada a partir do ajuste do sinal fotoacústico pelo parâmetro b na equação 2.28.

2.5. Arranjos e Métodos Experimentais

Nesta seção são apresentadas algumas das principais técnicas associadas ao efeito fotoacústico praticadas pelo G.E.F.F. (Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos). A primeira técnica é a espectroscopia por varredura de comprimento de onda (λ) e que está apresentada na figura 2.11:

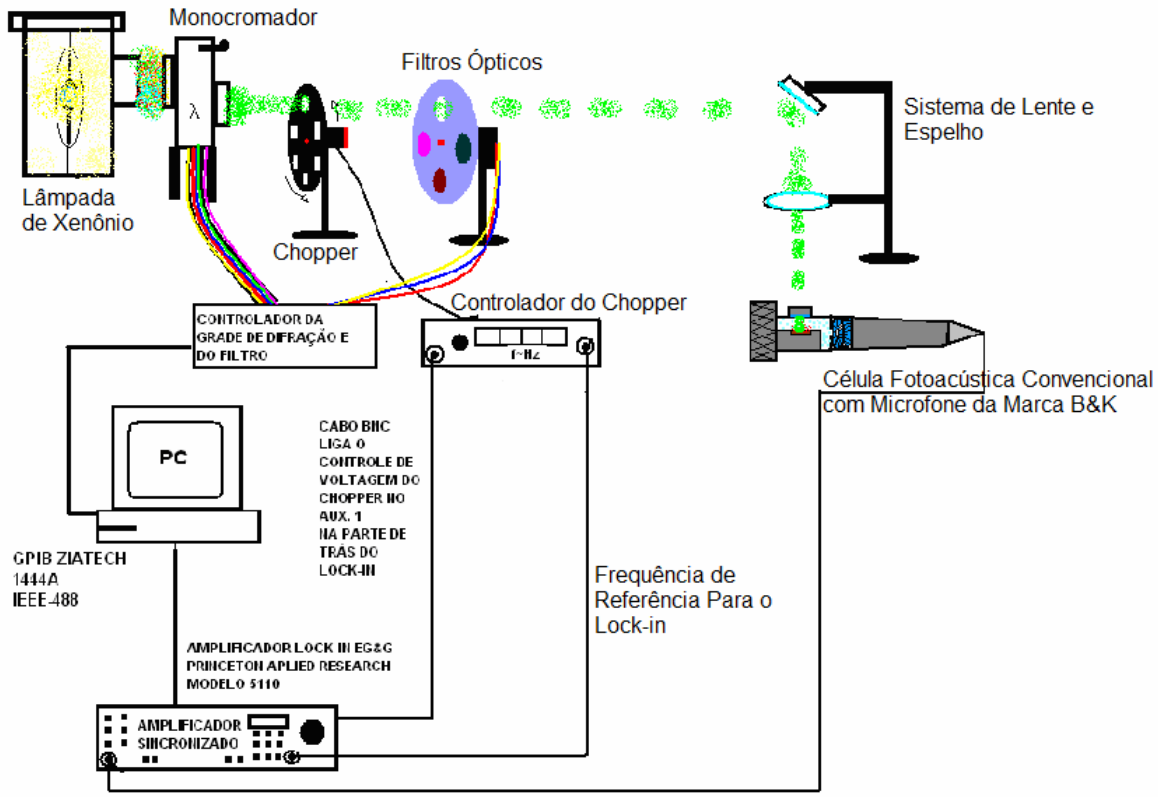


Figura 2.11. Espectroscopia fotoacústica por varredura de comprimento de onda

A espectroscopia fotoacústica por varredura de comprimento de onda pode ser feita a partir de uma fonte de radiação com espectro de emissão contínuo, ou que emita radiação num intervalo relativamente amplo do espectro eletromagnético, como é o caso da lâmpada de gás xenônio ilustrada na figura acima, que a partir da ionização do gás por um arco voltaico pode emitir desde 200 nm a 3600 nm (figura 2.12).

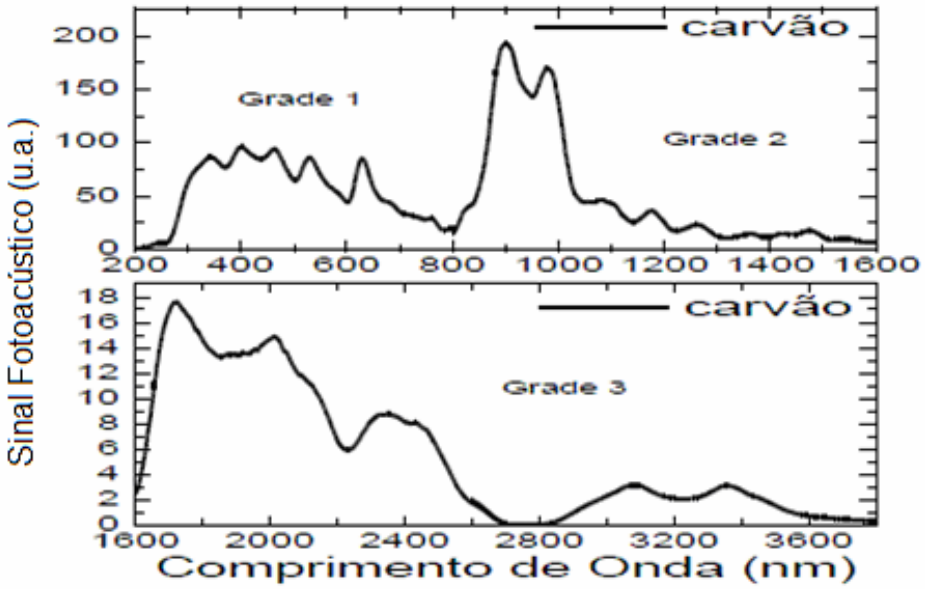


Figura 2.12. Espectro de emissão da lâmpada de xenônio para uma potência de 1000W, obtido da absorção óptica do carvão em pó numa frequência de 20 Hz, e fenda de abertura do monocromador de 3mm [10]

Os comprimentos de onda são separados e selecionados em um monocromador por uma grade de difração. Para separar ordens superiores de alguns comprimentos de onda, originados no processo de difração, utiliza-se filtros ópticos logo após o feixe monocromático ter sido modulado a uma frequência constante pelo chopper (geralmente 20 Hz).

Posteriormente, a radiação de excitação térmica terá apenas um comprimento de onda e pode ser direcionada com o auxílio de espelhos e lentes até a amostra, que por sua vez está depositada no interior de uma célula fotoacústica convencional.

A detecção do sinal fotoacústico é feita por um microfone capacitivo de alta sensibilidade da marca B&K (Brüel & Kjaer) e sua função resposta é praticamente constante acima de 20 Hz.

A variação de tensão elétrica proveniente do microfone é guiada até um amplificador lock-in, que sincroniza e amplifica o sinal fotoacústico com a frequência de modulação feita pelo chopper. Com auxílio de um computador e um programa de aquisição é possível analisar a dependência do sinal fotoacústico e sua fase em função do comprimento de onda.

A principal propriedade de interesse nesse tipo de medida é o coeficiente de absorção óptica (β dado em m^{-1}).

A segunda técnica consiste na aquisição do sinal fotoacústico em função da frequência. A célula fotoacústica aberta apresentada na seção 2.4 é utilizada nesta técnica, conhecida como varredura em frequência (figura 2.13), onde a luz de excitação térmica pode ser tanto monocromática quanto policromática (superposição de vários comprimentos de onda).

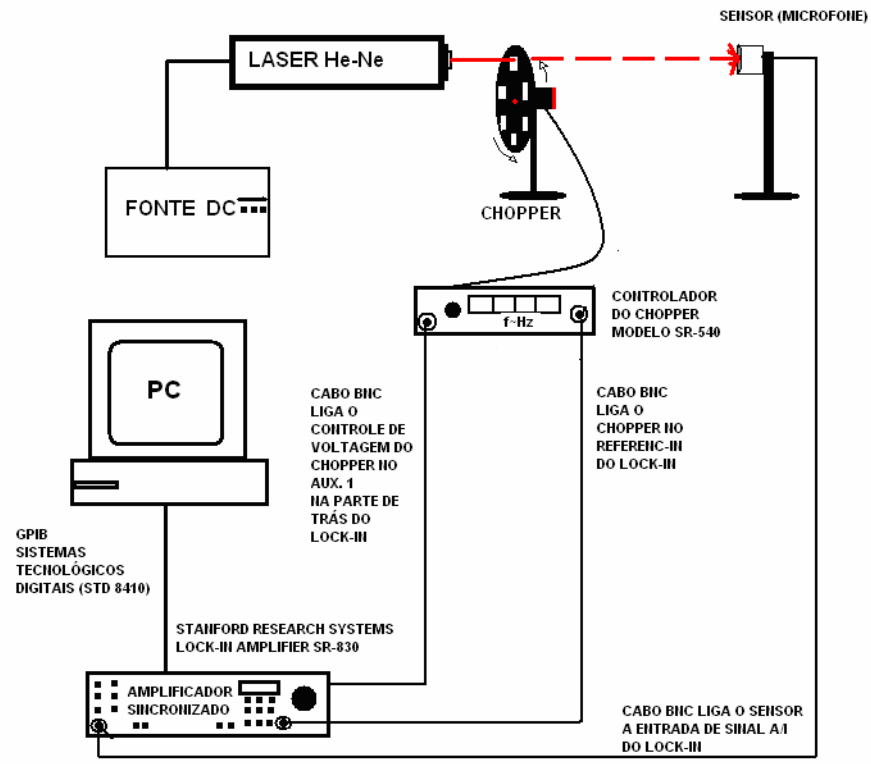


Figura 2.13. Técnica de varredura do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação óptica (técnica OPC)

O arranjo deste experimento é análogo ao da figura 2.11, porém as diferenças no processo de aquisição e análise do sinal são grandes, pois a frequência de modulação óptica não é mais constante, e não há variação no comprimento de onda do feixe que incide na amostra.

2.6. Referências

1. Wikipedia, the Free Encyclopedia. http://pt.wikipedia.org/wiki/Alexander_Graham_Bell (Acessado em 02/12/2010).
2. Wikipedia, the Free Encyclopedia. http://pt.wikipedia.org/wiki/Photophone (Acessado em 02/12/2010).
3. A. Rosencwaig; “Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy”. John Wiley & Sons, New York, (1980).
4. C. Haisch and R.Niessner; “Light and Sound-photoacoustic spectroscopy”. Spectroscopy Europe, Munich, Germany, 10-15 (2002).
5. A. C. Bento; “Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes”. Dissertação (mestrado) apresentada ao IFGW-UNICAMP (1987).
6. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment". Science, 190: 556-557 (1975).
7. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Theory of the Photoacoustic Effect With Solids". Journal of Applied Physics, 47(1): 64 (1976).
8. Da Silva M D, Bandeira I N, Miranda L C M; “Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector”. J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 1476 (1987).
9. Perondi L F, Miranda L C M; “Minimal-Volume Photoacoustic Cell Measurement of Thermal Difusivity: Effect of the Thermoelastic Sample Bending”. J. Appl. Phys. 62 2955 (1987).
10. D. T. Dias; “Caracterização Óptica e Térmica de Materiais Poliméricos via Métodos Fototérmicos”. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2005).

CAPÍTULO 3

Desenvolvimento Experimental

3.1. Introdução e objetivos das Técnicas Propostas

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparação e as técnicas utilizadas no estudo de alguns materiais na forma de pó, especialmente a liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$.

O método para a investigação das propriedades térmicas dessas amostras baseou-se na técnica de varredura em frequência utilizando uma célula fotoacústica aberta (OPC) com controle de temperatura.

Neste trabalho existem dois objetivos experimentais a serem alcançados, sendo o primeiro deles o de determinar a difusividade térmica de alguns materiais em pó *in-natura*, sem que sejam submetidos a qualquer processo de transformação, como compactação, sinterização, tratamento térmico, reações químicas e outros processos que podem alterar as propriedades físicas dos mesmos. O segundo objetivo é avaliar o comportamento do sinal fotoacústico e a difusividade térmica para a liga magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ no intervalo de temperatura onde ocorrem as transições de fase magnéticas de primeira e segunda ordem (entre -20 ºC a 50 ºC).

3.2. Preparação das Amostras

A preparação das amostras, tanto para materiais em pó, quanto para o composto magnetocalórico $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ seguiu uma ordem fixa de processos que vão desde a fundição, passando por maceração e técnicas de seleção dos tamanhos de grãos, até o confinamento em bastidores especialmente confeccionados. Os detalhes acerca da preparação das amostras estão descritos nas seções seguintes.

3.2.1 Amostras em Pó

Cada amostra foi submetida a um processo de separação dos tamanhos de grãos com o auxílio de um sistema de peneiras vibratórias, dispostas em série verticalmente. Os tempos e a frequência ajustados para este processo foram de 15 minutos e 10 Hz respectivamente. A sequência de peneiras está ilustrada na figura 3.1:

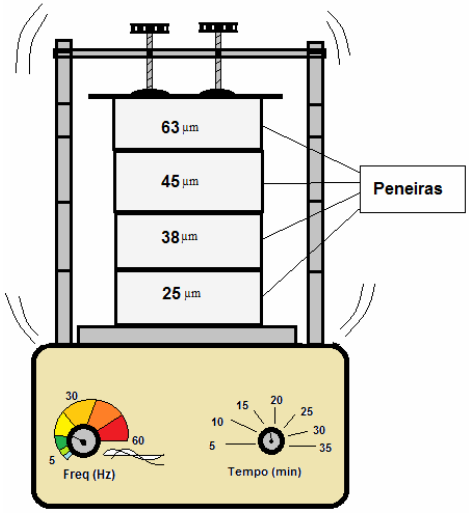


Figura 3.1. Ilustração do sistema utilizado no peneiramento das amostras em pó

Após esta etapa, classificaram-se as amostras com distribuição de grãos menores que 63 µm até abaixo de 25 µm para compor o quadro de medidas experimentais. Esta escolha foi feita com o intuito de garantir um controle na distribuição dos grãos para os diferentes tipos de amostras. A tabela 3.1 apresenta as propriedades térmicas de alguns materiais, considerando-se um volume homogêneo.

Foram separadas amostras em pó de alguns materiais mostrados na tabela 3.1, onde a intenção é comparar as propriedades térmicas dessas substâncias para uma distribuição espacial não-homogênea (como é o caso do pó). As amostras de interesse, bem como as que foram destacadas da tabela 3.1 para comparação através de medidas de varredura em função da frequência estão organizadas na tabela 3.2.

Tabela 3.1. Propriedades térmicas de alguns materiais em bulk [1, 2, 3, 4 e 5]

Material	*Densidade* ($kg.m^{-3}$)	*Calor específico* ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	*Condutividade Térmica* ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	*Difusividade Térmica* (m^2s^{-1})
Alumínio (puro)	2700	945	238	9,33E-5
Cobre (puro)	8933	385	401	1,17E-4
Ouro	19300	129	317	1,27E-4
Ferro (puro)	7870	447	80,20	2,28E-5
Chumbo	11340	159	35,30	2,41E-5
Prata	10500	235	429	1,74E-4
Aço (AISI 1010)	7832	434	63,90	1,88E-5
Aço (AISI 316)	8238	468	13,40	3,48E-6
Titânio	4500	522	21,90	9,32E-6
Tungstênio	19300	132	174	6,83E-5
Carbono (Diamante)	3500	509	2300	1,29E-3
Germânio	5360	322	59,90	3,47E-5
Silício	2330	712	148	8,92E-5
Gadolínio	7900	208	6,60	3,65E-6
Vidro	2210	730	1,40	8,7E-7
Ar	1,16	1007	0,026	2,23E-5
Helio	0,1785	5193	0,14	1,53E-4
Acetona	792	2210	0,16	9,14E-8
Acrílico	1190	1600	0,20	1,05E-7
Óxido de Alumínio	3940	920	30	8,27E-6
Carbono (Grafita)	2 270	710	1,70	1,05E-6
Teflon PTFE	2200	963	17,40	8,20E-8
Polipropileno PP	905	1470	10,10	8,00E-8
Calcário (limestone – indiana) a 100°C	2300	900	1,10	5,30E-7
Granito (NTS) a 20°C	2640	820	1,60	7,40E-7

Tabela 3.2. Materiais em pó usados nas medidas de varredura em frequência com controle de temperatura para diferentes tamanhos de grãos (dp).

Amostras	*Distribuição dos Tamanhos de Grãos (μm)*
1- Aço AISI 316	$45 < dp < 63$
2- $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ - (BH)	$45 < dp < 63$ $38 < dp < 45$ $25 < dp < 38$ $dp < 25$
3- Cal Virgem	$45 < dp < 63$
4- Cimento Comum ou Portland	$45 < dp < 63$
5- Germânio	$45 < dp < 63$
6- Hidroxiapatita -$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$45 < dp < 63$
7-Pentóxido de Nióbio -Nb_2O_5	$dp < 25$
8- Sílica -SiO_2	$45 < dp < 63$
9- Silício	$45 < dp < 63$

Além da liga magnetocalórica e dos materiais da tabela 3.1 selecionados para a comparação (aço AISI 316L, germânio e silício), foram escolhidos outros materiais cujos parâmetros térmicos são de enorme interesse em várias áreas de aplicação. As motivações para o estudo desses materiais são discutidas abaixo.

Cal Virgem e Cimento Portland: O interesse em estudar as propriedades térmicas da cal virgem (óxido de cálcio - CaO) e do cimento portland é devido a facilidade de se obter esses materiais, bem como a importância na área da construção civil, uma vez que, a produção e manuseio desses dois elementos na forma de pó requer um controle rigoroso de calor e umidade.

Hidroxiapatita e Pentóxido de Nióbio: A hidroxiapatita é uma cerâmica obtida da cristalização do fosfato de cálcio ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), na qual, as proporções de cálcio e fósforo se assemelham quimicamente ao tecido ósseo natural. Desta forma, este material pode ser capaz de promover uma rápida formação e fixação destes tecidos naturais com risco de rejeição

biológica reduzida. No entanto, as propriedades mecânicas dessas biocerâmicas são inferiores quando comparadas às do osso natural, impedindo a sua aplicação direta na fabricação de implantes. A partir das limitações da hidroxiapatita é que vem em mente o uso de materiais metálicos como cromo-cobalto, titânio, aço inoxidável e ligas desses elementos para dar resistência mecânica aos implantes anatômicos rotineiramente utilizados em odontologia e ortopedia. Ainda assim, esses metais podem sofrer degradação química ou eletroquímica, tornando-os muitas vezes incompatíveis biologicamente. Com isso, os metais que menos sofrem corrosão são os melhores para a fabricação de implantes, sendo alguns deles: o titânio, o nióbio e o tântalo. Num contexto econômico, o elemento nióbio adquire certo destaque, pois o Brasil possui várias reservas onde o minério niobita (também conhecido por columbita) é extraído em abundância, sem precisar importá-los, o que reduz em parte os custos associados a esse material. Na tentativa de reduzir ainda mais os custos de produção de compósitos a base de hidroxiapatita e nióbio, é realizado também estudos sobre as propriedades mecânicas, estruturais e térmicas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [6]. O fato de o nióbio possuir alta afinidade com o oxigênio torna a oxidação relativamente fácil de ocorrer, pois basta elevar sua temperatura acima de 200 ºC em um forno com atmosfera rica em oxigênio (no caso, o próprio ar) para surgir o pentóxido de nióbio. Tal elemento preserva as propriedades mecânicas e permanece resistente a corrosão, podendo ser uma ótima alternativa na redução do custo de produção, pois a sinterização pode ser realizada sem precisar fazer vácuo e a temperaturas menores do que as fases metálicas.

Portanto a determinação da difusividade térmica desses materiais na forma de pó foi investigada neste trabalho.

Sílica (SiO_2): A determinação da difusividade térmica do pó de sílica se deve particularmente aos mesmos interesses da cal virgem e do cimento portland, ou seja, pela facilidade de obtenção, e também pelo fato do G.E.F.F. trabalhar na produção e estudo de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com elementos terras-raras (lantanídeos) para serem aplicados como meio ativo em lasers de estado sólido. Como o pó de sílica é um dos precursores para a produção dessas matrizes vítreas, notou-se então a oportunidade de estudar suas propriedades térmicas através da OPC.

3.2.2. A Liga Magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

A liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ foi obtida pela fundição em um forno a arco (figura 3.2) dos elementos gadolínio (pureza de 99,5 %), silício e germânio puros.

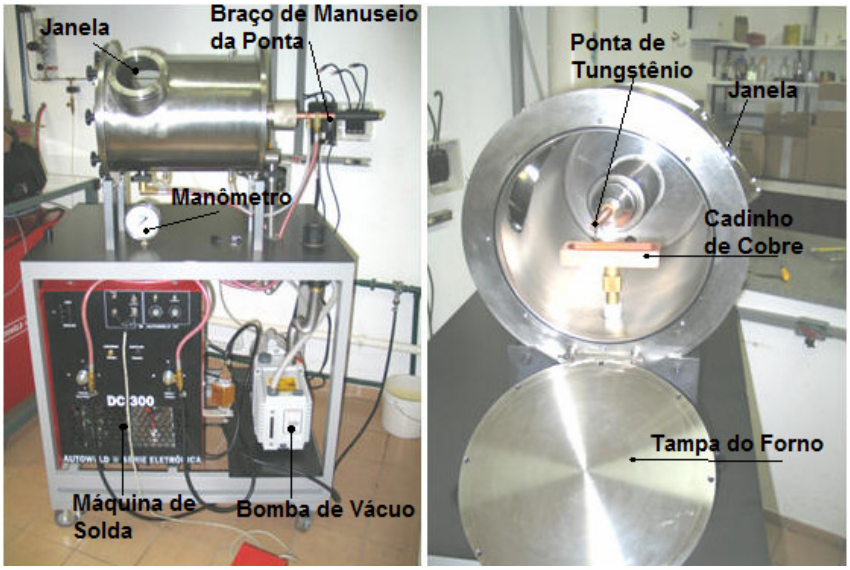


Figura 3.2. Forno a arco utilizado na fundição dos elementos Gd, Si e Ge

No processo de fundição os fragmentos de cada elemento foram depositados num cadinho horizontal, feito de cobre e refrigerado a água. Primeiramente depositaram-se os fragmentos menores e em seguida os maiores, para tentar minimizar ao máximo a perda de massa da liga resultante, pois na formação do arco voltaico os fragmentos menores (até 3 mm) tendem a ser expulsos do cadinho a altas temperaturas, fixando-se nas laterais do revestimento do forno.

Após fundir a liga, a mesma possui aparência de um “pequeno botão”, sendo também muito frágil sob determinado esforço mecânico (figura 3.3).

Figura 3.3. Liga magnetocalórica $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ usada para o estudo na forma de pó

Para se obter o pó da liga magnetocalórica, macerou-se a mesma com o auxílio de um almofariz de pequeno porte feito de porcelana (figura 3.4).

Figura 3.4. Tipo de almofariz utilizado para macerar a liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$

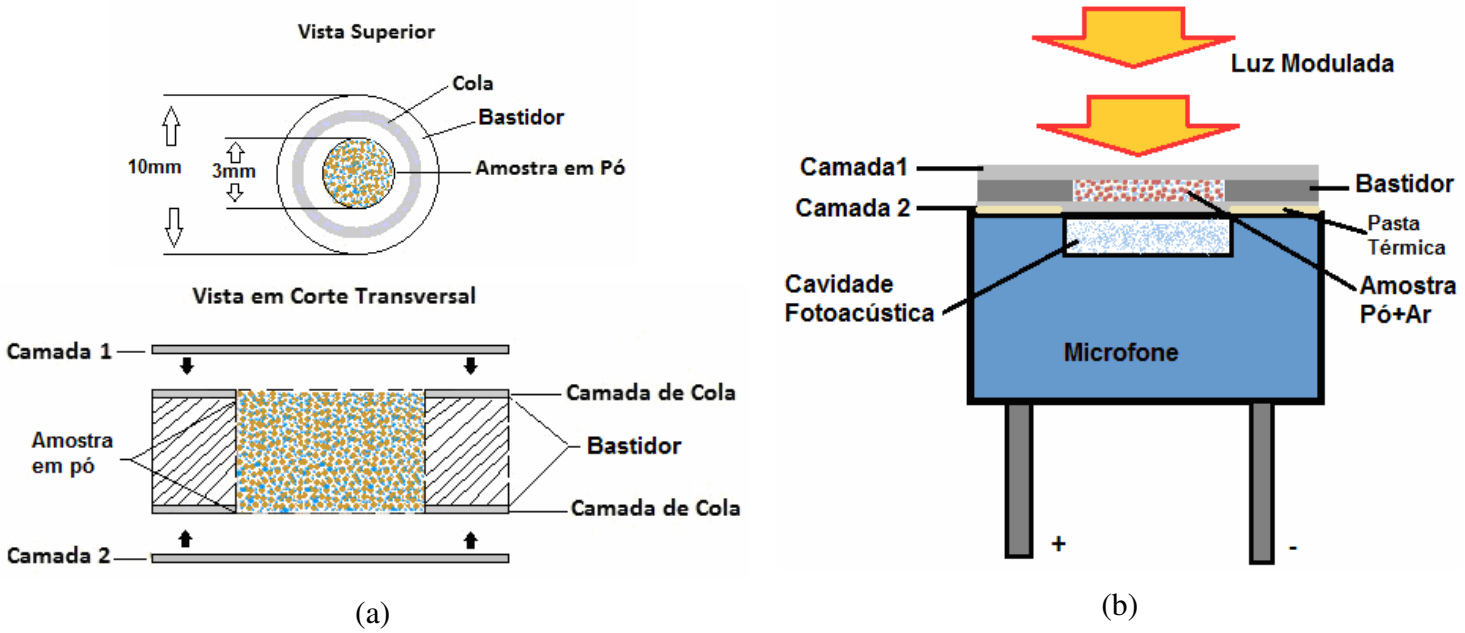
O pó resultante da maceração foi submetido aos mesmos processos de peneiramento e seleção descritos na seção anterior.

3.2.3. Confecção dos Bastidores Para Confinamento do Pó

Geralmente, a célula fotoacústica aberta é aplicada a materiais laminados, ou filmes finos, cujas propriedades térmicas são em sua maioria isotrópicas. Outra característica importante a se levar em conta é que as amostras estudadas pela técnica OPC vedam a cavidade da célula fotoacústica, garantindo dessa forma uma resposta condizente com os modelos teóricos desenvolvidos para essa configuração, ou seja, uma vez selada, não existirá extravasamento da pressão interna do gás.

Como o objetivo principal dessa dissertação é estudar materiais porosos, foi preciso criar uma maneira de distribuir o pó da mesma forma que uma amostra laminada. A idéia então foi criar um porta-amostra que confinasse o material na forma de pó, com um arranjo análogo a de um filme de espessura micrométrica, e ao mesmo tempo pudesse transmitir o calor gerado na superfície de incidência da luz para todo o volume, atravessando-o completamente, até atingir a região onde o sinal fotoacústico é gerado e captado pelo microfone.

Com base na figura 3.5 é possível descrever melhor cada constituinte desse bastidor proposto e projetado para armazenar amostras porosas. Por exemplo, as camadas 1 e 2 foram escolhidas com o propósito de gerar a absorção óptica na área de iluminação periódica (camada 1), considerando também que o calor produzido nessa camada pudesse ser totalmente ou quase que completamente transferido para a amostra na forma de pó, e depois para a cavidade da célula onde se encontra o microfone (camada 2).



(a) (b)

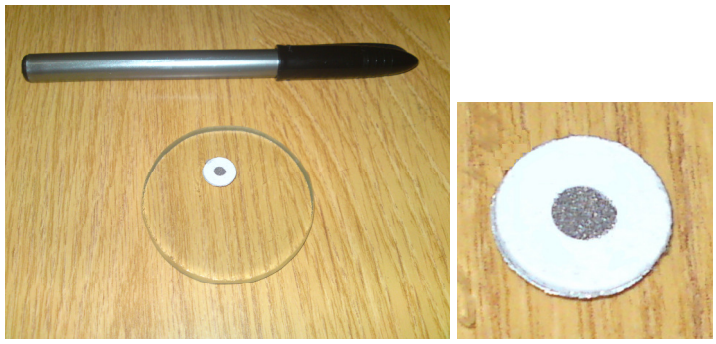
Figura 3.5. Bastidor para armazenar as amostras em pó. (a) Detalhes das camadas constituintes e (b) configuração da amostra sobre um microfone de eletreto comercial (OPC)

Com isso, os materiais que melhor se enquadram nestas características são os metais, principalmente os de melhor condutividade e difusividade térmicas como, o cobre ($k = 401$ $W.m^{-1}K^{-1}$ e $\alpha = 1{,}17\times10^{-4}$ m^2s^{-1}), o ouro ($k = 317$ $W.m^{-1}K^{-1}$ e $\alpha = 1{,}27\times10^{-4}$ m^2s^{-1}), a prata ($k = 429$ $W.m^{-1}K^{-1}$ e $\alpha = 1{,}73\times10^{-4}$ m^2s^{-1}), e o alumínio ($k = 238$ $W.m^{-1}K^{-1}$ e $\alpha = 9{,}32\times10^{-5}$ m^2s^{-1}). Por ter um custo muito inferior ao cobre, o ouro e a prata, e também pela praticidade de obtenção e manuseio, o alumínio foi designado para compor essas camadas de acoplamento térmico. Para as folhas de alumínio utilizadas, com espessura de aproximadamente 27 µm, a frequência de corte vale pouco mais que 40 kHz, garantido até esta frequência um comprimento de difusão térmica (μ_s) maior que as espessuras das lâminas de metal. Logo, para medidas em frequência até 400 Hz é certo que as camadas de alumínio são termicamente finas, onde μ_s mínimo vale cerca de 272 µm.

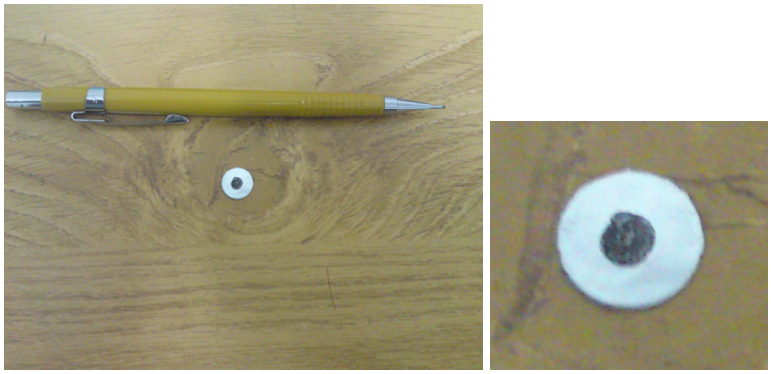
Já na escolha do material para compor o bastidor, considerou-se que o calor transferido da camada 1 para a amostra não escoasse para as laterais (radialmente: do centro do volume de pó para o bastidor). Para isso, filmes de PVC (295 µm de espessura) e de Mylar (150 µm de espessura) foram vazados com diâmetro externo de 10 mm e diâmetro interno de 3 mm. Para montagem e fixação das camadas 1 e 2 sobre os bastidores foi utilizada uma cola instantânea comercial da marca Loctite (Super Bonder Original 3 g). Em testes de aderência com os polímeros vazados e as folhas de alumínio não foi possível obter uma fixação apreciável ao manuseio.

Em novos testes de aderência, utilizando a mesma cola citada anteriormente, optou-se pelo papel cartolina de gramatura igual a 180 g/m^2 com espessura média de 185 µm, que conferiu ótima fixação às camadas metálicas e também apresentou ótimo isolamento térmico, principalmente durante as medidas. Os passos para a montagem dos bastidores estão detalhados nas figuras 3.6 (a, b e c);

(a)



(b)



(c)

Figura 3.6. Sequência de preparo dos bastidores com pó

Primeiramente é fixada a camada 2 ao papel cartão vazado (figura 3.6 a), em seguida, a cavidade cilíndrica foi preenchida com a amostra em pó (figura 3.6 b), e, finalmente (figura 3.6 c) a camada 1 é fixada e marcada levemente com uma cor escura para aumentar a absorção óptica nessa região.

A espessura total do bastidor preenchido com a camada de pó foi determinada a partir de medidas com um micrômetro da marca Mitutoyo (figura 3.7).

Figura 3.7. Micrômetro utilizado para medir a espessura dos bastidores

Sendo representada pela soma das medidas individuais de cada camada:

$$l_{Total} = l_1 + l_{C1} + l_B + l_{C2} + l_2 \tag{3.1}$$

Onde, l_1 e l_2 são as camadas de alumínio 1 e 2 respectivamente, l_{C1} e l_{C2} são as camadas de cola, e l_B é a espessura do bastidor. Logo, a espessura da camada de pó (l_S) foi obtida da soma das espessuras das camadas de cola e da espessura da camada do bastidor (equação 3.2);

$$l_S = l_{C1} + l_B + l_{C2} \tag{3.2}$$

Portanto, podemos obter o valor de l_S medindo a espessura total e depois subtrair da medida as camadas 1 e 2;

$$\boxed{l_S = l_{Total} - (l_1 + l_2)} \tag{3.3}$$

3.3 Arranjo Experimental

Para medir as propriedades térmicas das amostras em pó a partir da técnica OPC com controle de temperatura, o seguinte arranjo foi montado:

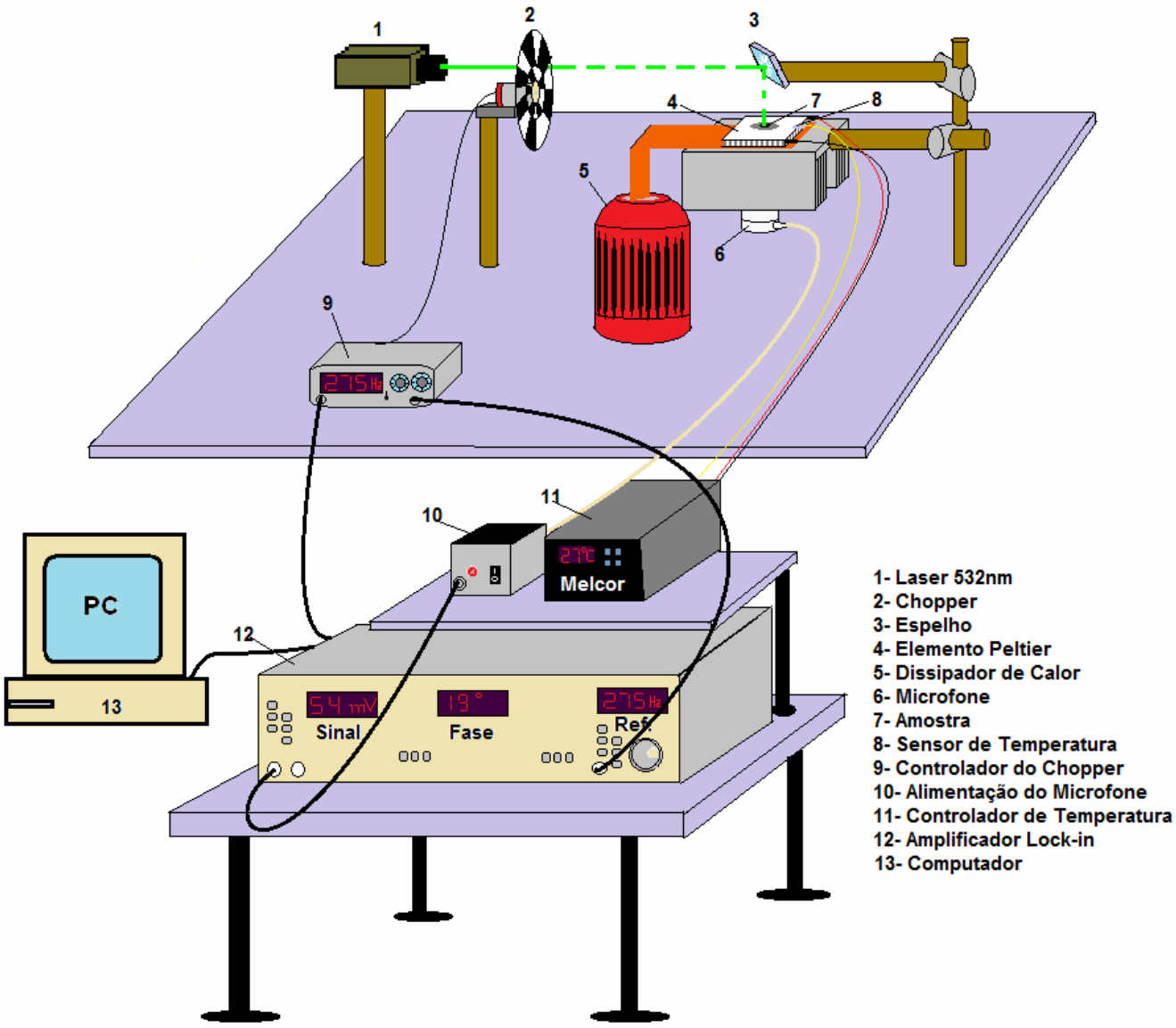


Figura 3.8. Configuração do experimento montado para estudar amostras em pó via técnica OPC com controle de temperatura

A fonte de calor foi obtida de um laser de diodo da marca B&W TEK, com comprimento de onda igual 532 nm e potência de aproximadamente 46 mW, onde o feixe foi modulado por um chopper da Standard Research Systems, modelo SR540.

A detecção do sinal fotoacústico foi feita a partir de um microfone de eletreto com alta sensibilidade da marca Sennheiser, modelo KE 4-211-2. O sinal captado pelo microfone era amplificado em sincronia com a modulação do feixe laser por um amplificador Lock-in modelo SR830, também da marca Standard Research Systems.

A aquisição do sinal foi realizada com o auxílio de um computador munido de um software particularmente desenvolvido no Labview em ambiente Windows pelo professor Dr. Nelson G. C. Astrath e o doutorando Nilson E. Solza Filho do G.E.F.F. - UEM para coletar e armazenar os dados de medidas com varredura em frequência.

A OPC com controle de temperatura foi desenvolvida e construída durante o mestrado do aluno Wesley Szpack [7] e os detalhes da montagem e dos componentes estão muito bem detalhados na sua dissertação de mestrado, a qual propôs estudar a transição de defase de materiais magnetocalóricos pela construção de um aparato "magnetoacústico" (figura 3.9).

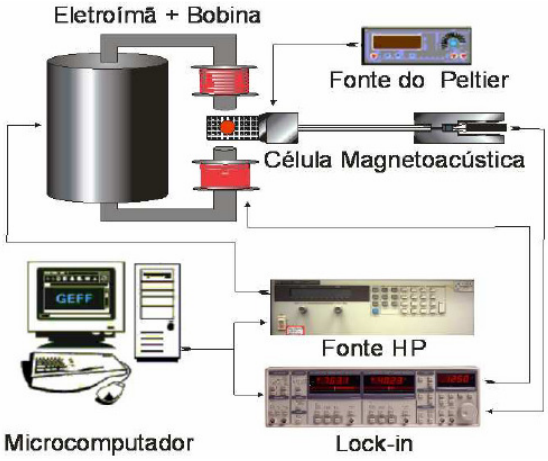
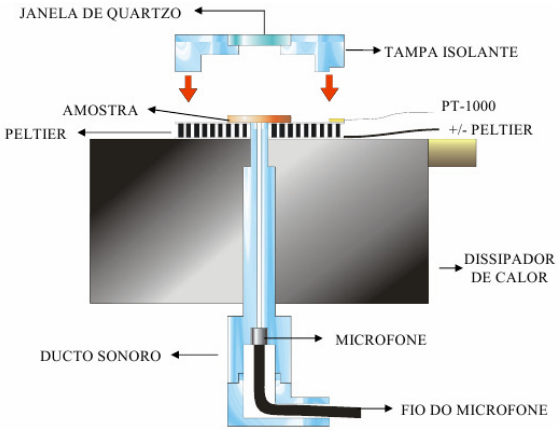


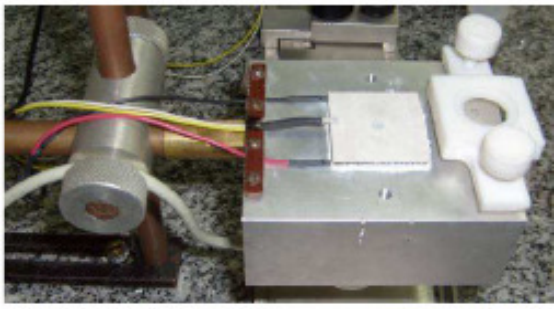
Figura 3.9. Arranjo do aparato magnetoacústico proposto para estudar transições de fase em materiais magnetocalóricos [7]

Esse aparato é capaz de detectar transições de fase magnéticas a partir das ondas de pressão geradas no efeito magnetocalórico, ao se aplicar um campo modulado numa amostra que apresente tal efeito. A excitação térmica se dá pela aplicação periódica do campo magnético.

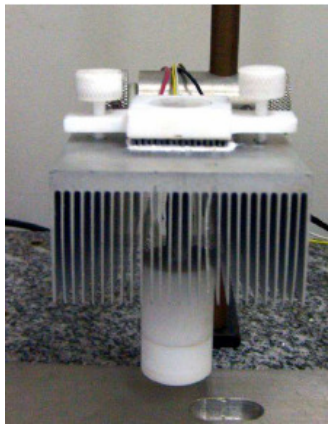
Junto ao aparato foi construída a célula fotoacústica aberta com variação de temperatura, também para estudar as propriedades térmicas de materiais magnetocalóricos, porém com excitação térmica feita por radiação óptica (figura 3.10).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.10.(a) Projeto da Célula fotoacústica aberta com variação de temperatura (b e c) Célula depois de ser montada [7]

O controle de temperatura foi obtido a partir de uma pastilha termoelétrica da Melcor Thermal Solutions, modelo SH 1.0-125-06 que funciona pelo efeito Peltier, onde uma tensão elétrica aplicada a um circuito fechado contendo dois materiais semicondutores distintos associados em série é capaz de gerar um gradiente de temperatura. Tipicamente, essas pastilhas termoelétricas são compostas por vários elementos semicondutores com portadores de carga positiva e negativa, tipo-p e tipo-n respectivamente, distribuídos em pares, aonde cada elemento conduzirá a corrente elétrica de forma diferente.

Quando uma corrente elétrica contínua percorre esses pares de elementos tipo-p e tipo-n o sentido do movimento dos portadores de carga origina um gradiente de temperatura entre as placas. O calor é transmitido da camada fria para a camada quente da pastilha. Se o sentido da corrente for invertido, a transferência de calor também se inverterá, aquecendo a camada fria ao invés de resfriá-la.

A alimentação do elemento Peltier é feita por um controlador de temperatura também da marca Melcor Thermal Solutions, modelo MTTC-1410, que varia a temperatura do elemento via PWM (Pulse Width Modulation). É possível selecionar 4 valores para a tensão de saída (3, 7, 12 e 14 V) e a corrente máxima de saída é de 10 A. O intervalo de temperatura controlável vai de -100ºC a 200ºC, com estabilidade de 0,1ºC durante 24 horas. O controle da temperatura é feito pela leitura de um sensor Pt-1000.

3.4 Referências

1. A. Rosencwaig; “Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy”. John Wiley & Sons, New York, (1980).
2. A. C. Bento; “Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes”. Dissertação (mestrado) apresentada ao IFGW-UNICAMP (1987).
3. D. T. Dias; “Caracterização Óptica e Térmica de Materiais Poliméricos via Métodos Fototérmicos”. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, (2005).
4. J. H. Lienhard IV and J. H. Lienhard V; “A Heat Transfer Textbook”. Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 3: 10 – 69 (2008).
5. C Meist, A K Froment and D Moulinier; “Determination of Gadolinium Thermal Conductivity Using Experimentally Measured Values of Thermal Diffusivity”. J. Phys. D: Appl. Phys. 26 560-562 (1993).
6. W. Jr. Nascimento; “Preparação e Caracterização Físico-Mecânica, Microestrutural e Térmica de Compósitos á Base de Nióbio e Hidroxiapatita”. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, (2005)
7. W. Szpak; “Desenvolvimento de um Sistema Magnetoacústico para o Estudo de Transição de Fase em Materiais Magnetocalóricos”. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2009).

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1. Ordem de Apresentação dos Resultados

Neste capítulo a apresentação dos resultados está dividida em duas partes, onde, a primeira se refere às análises e aos dados experimentais da aplicação da técnica OPC para materiais em pó, bem como as medidas de variação de temperatura para a liga magnetocalórica.

Na segunda parte são apresentadas as simulações do comportamento do sinal fotoacústico para alguns materiais, e comparadas com os casos experimentais. As simulações de tais curvas de sinal por frequência foram feitas a partir dos resultados do modelo teórico proposto no apêndice A.

4.2. Materiais em Pó

Os métodos de análise para os regimes térmicos e determinação da difusividade térmica se basearam no modelo R-G [1, 2] e também no modelo da OPC [3, 4] respectivamente.

O intervalo de frequência varrido para todas as amostras nas medidas utilizando a OPC com controle de temperatura foi de 10 Hz a 400 Hz a 25 ºC, sendo que, os ajustes dos parâmetros térmicos ocorreram nas regiões que mais se enquadravam nos modelos citados acima. As únicas amostras para as quais se variou a temperatura foram para os pós da liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88.}$

4.2.1. Pó de Aço 316L

Existem inúmeras aplicações para os pós de aço inox, sendo que muitas delas estão relacionadas à metalurgia do pó, na qual é possível construir estruturas complexas com propriedades físicas interessantes a partir da conformação por meio de prensas e processos de sinterização (figura 4.1). Por exemplo, uma aplicação do pó de aço inox é na produção de filtros industriais (figura 4.2) empregados na fabricação de sistemas de separação sólido-gás, sólido-líquido ou gás-líquido, como purgadores, difusores, atenuadores e borbulhadores. Seus principais usuários são indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, alimentícias, automotivas e mecânicas. Eles são colocados numa matriz, no formato do filtro a ser produzido, e compactado numa prensa mecânica ou hidráulica. Em seguida, são aquecidos ou sinterizados em um forno a vácuo a uma temperatura próxima a 1.300 ºC, equivalente a três quartos da temperatura de fusão da liga metálica.

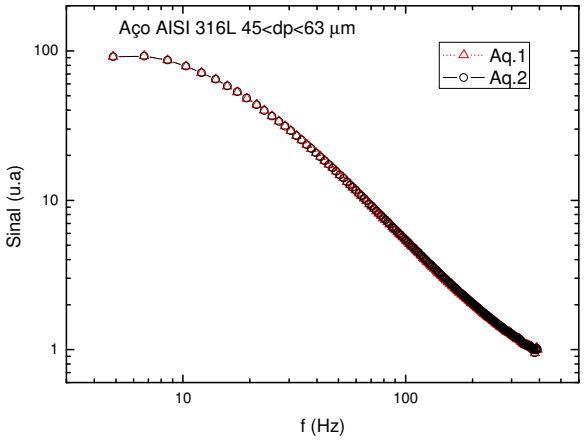
Figura 4.1. Estruturas metálicas obtidas pela metalurgia do pó [5]

(a) (b)

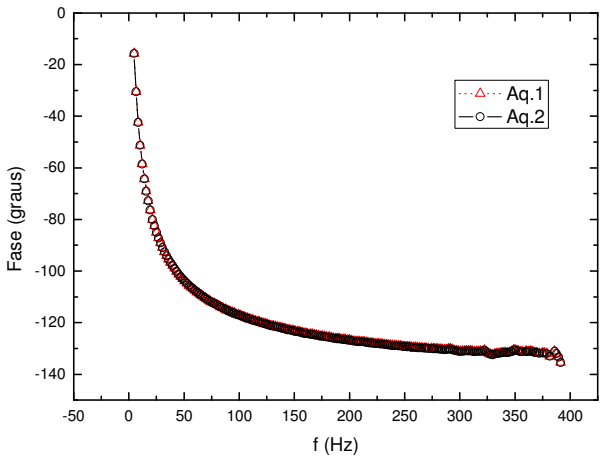
Figura 4.2. (a) Discos porosos feitos da sinterização do pó de aço inox são usados em vários equipamentos das indústrias químicas e siderúrgicas. (b) Filtros corta-chamas: uso em maçaricos [6]

Com base neste exemplo e em outras aplicações envolvendo trocas de calor é que vem o interesse em determinar a difusividade térmica efetiva da mistura pó mais ar.

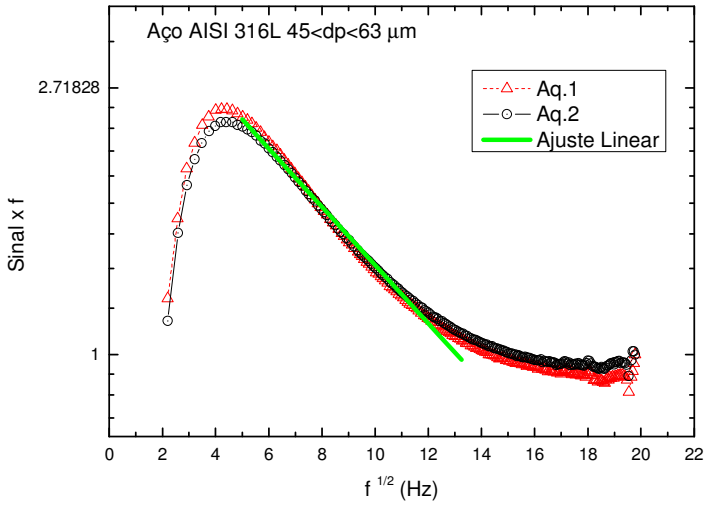
As curvas de aquisição realizadas para as amostras de pó de aço 316 L estão ilustradas nas figuras 4.3 (a, b e c), onde, para o mesmo bastidor contendo pó de aço foram realizadas duas aquisições sobre as mesmas condições físicas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3. (a) Curvas de aquisição para a amostra de pó de aço 316 L com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal, e (c) curvas geradas para tentar linearizar o sinal em frequência considerando-se o modelo teórico para a OPC

M. Rombouts [7] e colaboradores fizeram um estudo das condutividades térmicas efetivas de pós metálicos como, cobre, aço inox e ferro utilizando a técnica fotopiroelétrica (figura 4.4) . A técnica é quase semelhante a que é proposta neste trabalho com o uso da OPC, diferindo-se apenas na forma de detecção das flutuações térmicas sentidas pela amostra, onde o sensor é um filme pirelétrico.

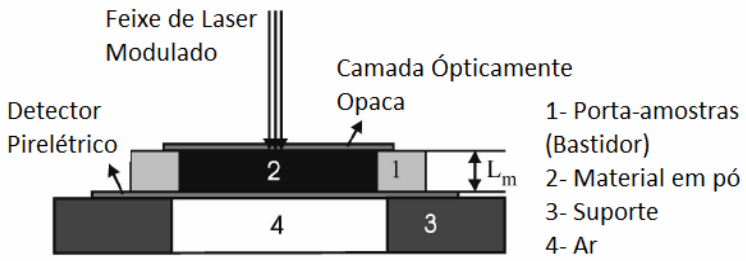


Figura 4.4. Técnica fotopiroelétrica para medir a difusividade térmica de pós metálicos [7]

No trabalho de Rombouts foram determinadas as condutividades térmicas efetivas para tamanhos e formatos diferentes de grãos.

A tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para condutividade térmica pela técnica fotopiroelétrica:

Tabela 4.1. Características dos pós metálicos e condutividade térmica efetiva [7]

Material	Intervalos de Tamanho $(d_{10}-d_{50}-d_{90})$ (μm)	Formato	Densidade Relativa ϕ	Condutividade Térmica (W/m K)
1. Aço-Inoxidável 316L	22–26–34	Esférico	0.54	0.156±0.004
2. Aço-Inoxidável 316L	30–36–58	Esférico	0.60	0.186±0.002
3. Aço-Inoxidável 316L	37–42–61	Esférico	0.59	0.186±0.003
4. Aço-Inoxidável 316L	51–57–85	Esférico	0.60	0.157±0.002
5. Ferro	27–44–63	irregular	0.33	0.1135±0.0007
6. Ferro	27–58–72	irregular	0.47	0.166±0.003
			0.34	0.111±0.005
7. Cobre	5–10.5–21	Esférico	0.37	0.078±0.006
8. Cobre	11–30–52	Esférico	0.52	0.19±0.02

A relação para o cálculo da condutividade efetiva foi $k_{ef} = \alpha_{ef}.\rho_{re}.C$, em que, α_{ef} é a difusividade térmica efetiva, ρ_{re} é a densidade relativa do volume de pó, e C é a capacidade térmica. As características dos bastidores com o pó de aço inox e as propriedades térmicas ajustadas através da teoria para a OPC estão organizadas na tabela 4.2:

Tabela 4.2. Características e parâmetros térmicos efetivos para a amostra de pó de aço 316L

Material	*Tamanho de Grão (μm)*	*Espessura da Camada de pó (μm)*	*Difusividade* (m^2s^{-1})
Aço AISI 316 L	$45 < dp < 63$	$l_S = 382 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 3{,}46 \times 10^{-5} \pm 0{,}09$

A determinação da difusividade foi possível mediante o uso da relação $\alpha_{ef} = \frac{\pi . l_S^2}{b^2}$. Comparando-se o valor da difusividade térmica efetiva com o valor da tabela 3.1 para um volume homogêneo de aço AISI 316 L ($\alpha = 3{,}48 \times 10^{-6}\,m^2s^{-1}$ e $k = 13.40$ $W.m^{-1}.K^{-1}$), notou-se que o valor obtido para essa grandeza, no caso do aço inox 316 L em pó mais o ar é cerca de 10 vezes maior.

No capítulo 1 desta dissertação foi discutido o modelo proposto por Argento e Bouvard [8], que estudaram o comportamento não linear da condutividade térmica em função do aumento da densidade de compactação para esferas rígidas e elásticas.

Além desta constatação teórica, foi demonstrado experimentalmente por Elderi Nogueira [9] que a difusividade térmica de pastilhas metálicas, como o ferro com alto grau de porosidade tiveram variações não lineares em função da pressão de compactação. Os resultados experimentais para o comportamento da difusividade térmica de pastilhas de ferro porosas compactadas a diferentes pressões são apresentados na sua tese de doutorado (figura 4.5). As pressões aplicadas na compactação do pó de ferro para produzir as pastilhas porosas foram de: 4, 10 e 22 MPa. A varredura em frequência ocorreu num intervalo de 4 a 180 Hz. Foi relatado pelo próprio autor que as amostras com grau de compactação menor do que 10 MPa apresentaram grande obstáculo para a aquisição de sinal via OPC, devido ao vazamento de pressão da célula por conta da alta porosidade das amostras.

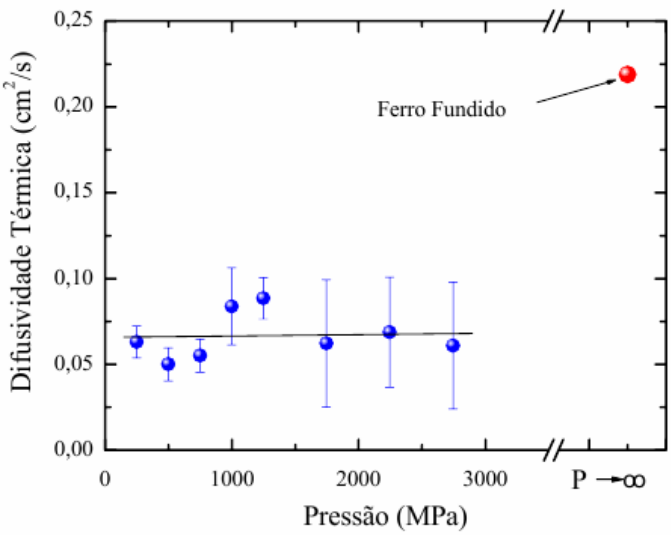


Figura 4.5. Variação da difusividade térmica das pastilhas porosas de ferro em função da pressão de compactação [9]

A técnica de utilizar bastidores com três camadas (capítulo 3 seção 3.2.3) para estudar amostras porosas também teve como objetivo garantir a vedação da célula OPC, e evitar os mesmo problemas de extravasamento de pressão enfrentados por Elderi. Depois de comprovada a mudanças da difusividade térmica de pós compactados e sinterizados, neste trabalho o interesse se voltou para o estudo dessas propriedades em volumes pequenos de pós não compactados devido a sua enorme aplicação em diversas áreas.

4.2.2. Cal Virgem e Cimento Portland

Como já foi comentado na seção 3.2.1, as amostras de cal e cimento chamam atenção por serem materiais exaustivamente estudados, principalmente na área de engenharia de materiais e civil. Devido às suas propriedades especiais ao passarem por determinada hidratação. Materiais como o óxido de cálcio (cal virgem) e o cimento Portland se tornam elementos ditos aglomerantes, ou seja, são capazes de unir e sustentar cargas de peso altíssimas.

A cal virgem ou cal viva é formada pela decomposição térmica do carbonato de cálcio, CaO_3. Além de sua ampla aplicação em edificações, o óxido de cálcio é usado para produzir hidróxido de cálcio como base barata para o tratamento de solos ácidos, e na metalurgia extrativa para produzir escórias contendo as impurezas (especialmente areia) presentes nos minérios de metais.

O cimento é um material cerâmico, constituído de clínquer que é o principal composto dos cimentos portland, com base no silicato tricálcico ($(CaO)_3SiO_2$) e silicato dicálcico ($(CaO)_2SiO_2$). Estes dois elementos, quando misturados com água se transformam em ótimos ligantes, estando diretamente relacionados com a resistência mecânica do material após a hidratação. Os gráficos das figuras 4.6 e 4.7 mostram a dependência do sinal fotoacústico para a amostra em pó de óxido de cálcio e de cimento portland respectivamente.

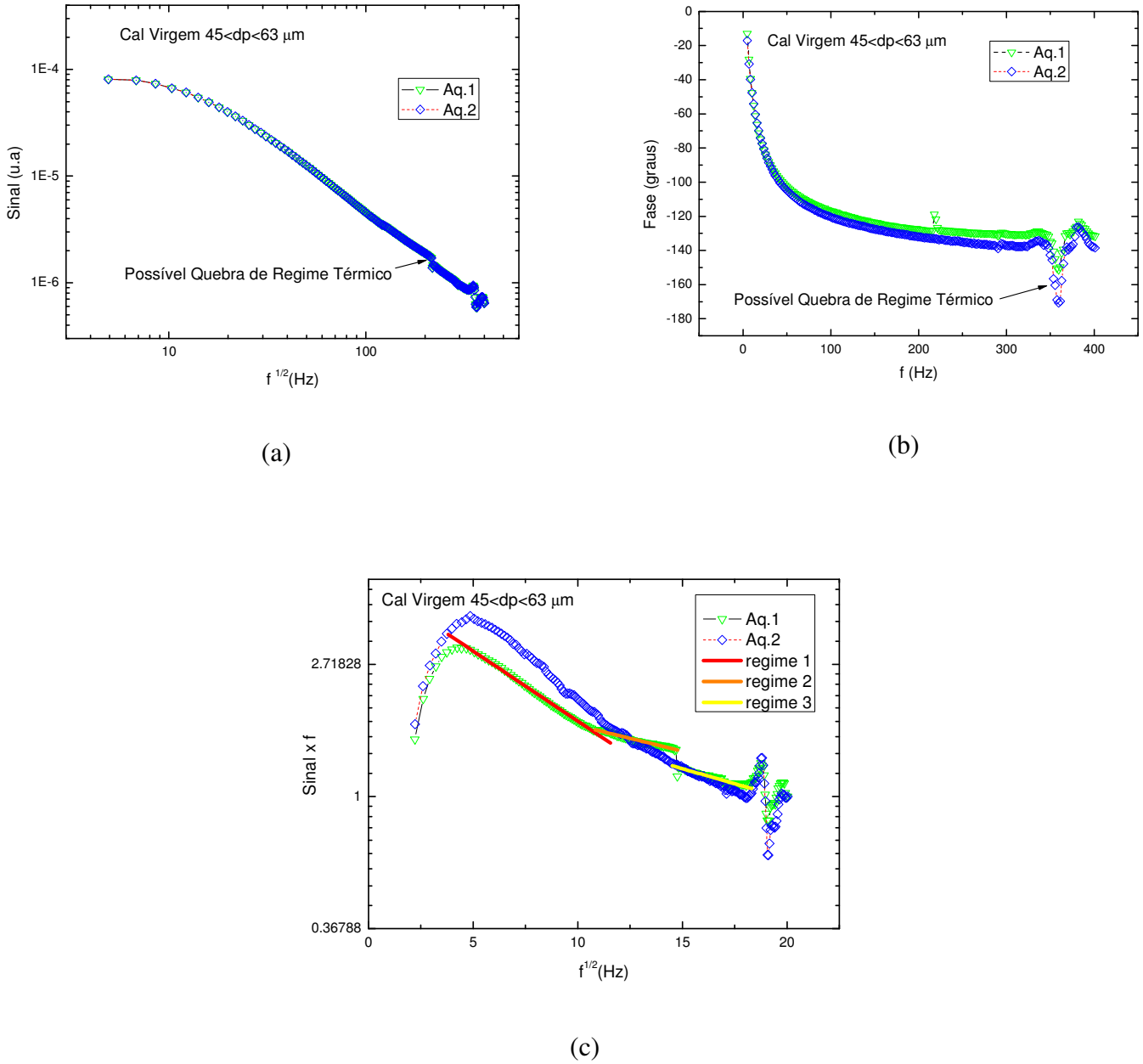
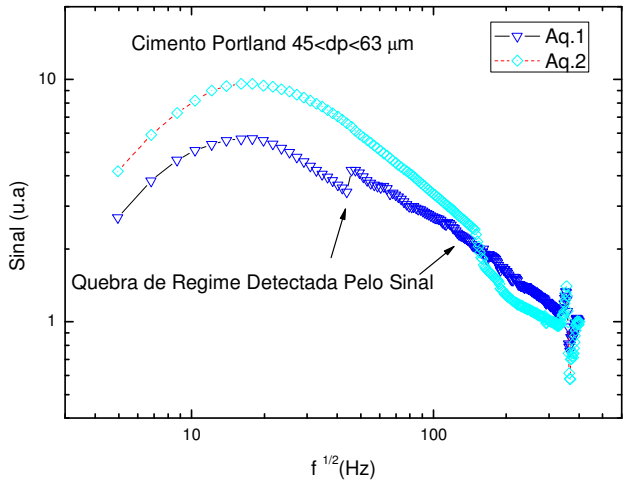
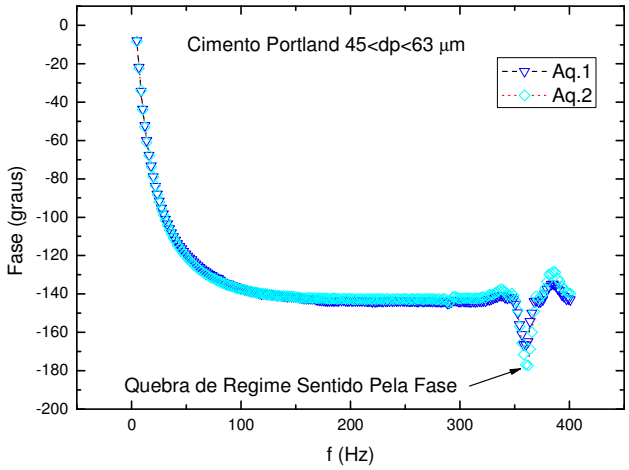


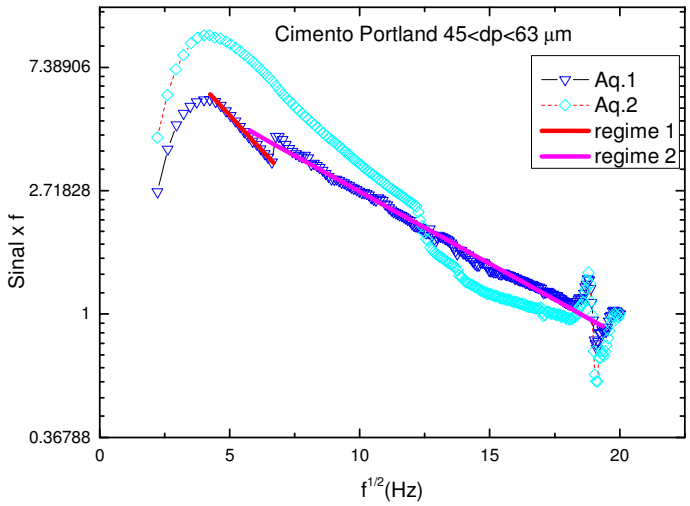
Figura 4.6. (a) Curvas de resposta para a amostra de cal virgem com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) Tentativa de linearização do sinal em frequência



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7 (a) Curvas de resposta para a amostra de cimento portland com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência

As propriedades determinadas para os bastidores contendo cal, e cimento portland estão dispostas na tabela 4.3:

Tabela 4.3. Propriedades e determinação de parâmetros térmicos efetivos dos bastidores preenchidos com pó de óxido de cálcio e cimento portland

Material	*Tamanho de Grão (μm)*	*Espessura da Camada de pó (μm)*	*Difusividade* $(m^2 s^{-1})$
Cal (CaO)	$45 < dp < 63$	$l_S = 391 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 4{,}29 \times 10^{-5} \pm 0.16$
Cimento Portland	$45 < dp < 63$	$l_S = 465 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 3{,}48 \times 10^{-5} \pm 0{,}09$

Das figuras 4.6 e 4.7 é possível notar que para as amostras de cal e cimento as aquisições do sinal apresentaram certa quebra de regime térmico em alguns pontos em frequência. Para essas quebras foi suposto que durante o processo de confecção dos bastidores alguns fatores, como a formação de camadas levemente compactadas associadas a alta umidade do ar e impurezas nas amostras tenham causado tal efeito. Em virtude disso, os parâmetros da tabela 4.3 representam uma média geral ajustados no intervalo de frequência varrido.

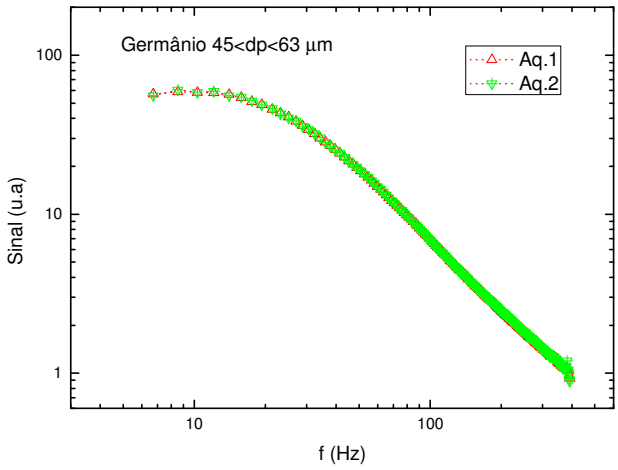
4.2.3. Pó de Germânio e Silício

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como os transistores de germânio abriu portas a inúmeras aplicações tecnológicas. Entre as décadas de 1950 e 1970, a eletrônica era a principal fomentadora da demanda de germânio, até ocorrer a substituição pelo silício com propriedades elétricas melhores. Hoje as aplicações do germânio se distribuem também na produção de fibras ópticas, equipamentos de visão noturna e como catalisadores na polimerização de plásticos.

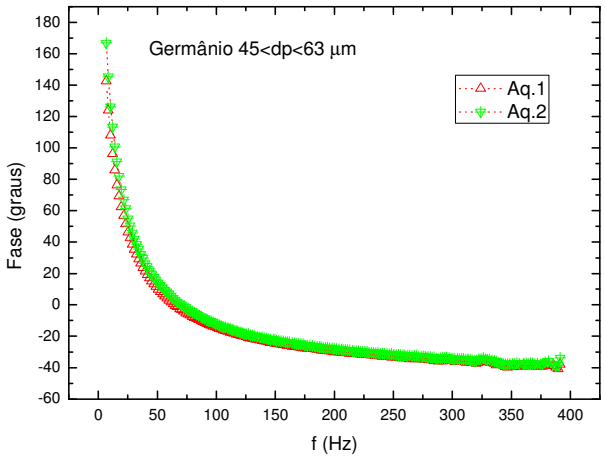
O silício possui propriedades intermediárias entre o carbono e o germânio, e é utilizado para a produção de ligas metálicas, na preparação de silicones, na indústria cerâmica, e por ser um semicondutor muito abundante adquire interesse especial na indústria eletrônica e microeletrônica, como material principal na produção de transistores para chips, e fotocélulas.

Portanto, ocorreu o interesse em caracterizá-los termicamente na forma de pó, além de serem constituintes da liga magnetocalórica estudada mais adiante neste capítulo.

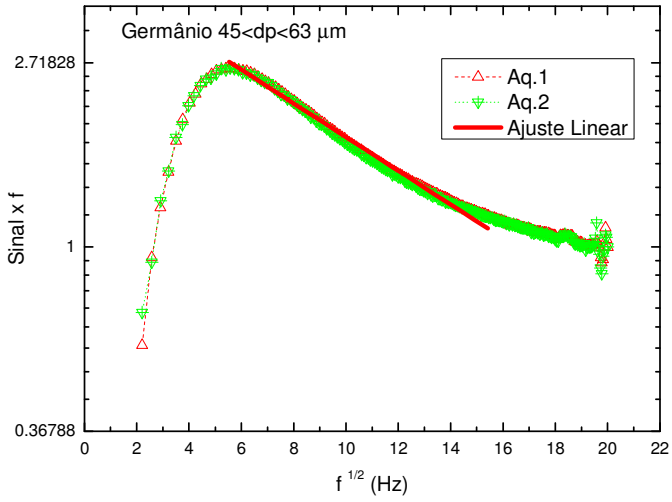
Os resultados para as aquisições com o pó de germânio e silício estão nas figuras 4.8 e 4.9;



(a)

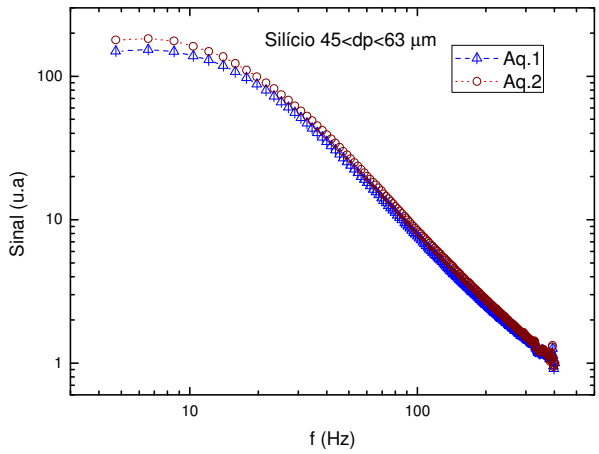


(b)

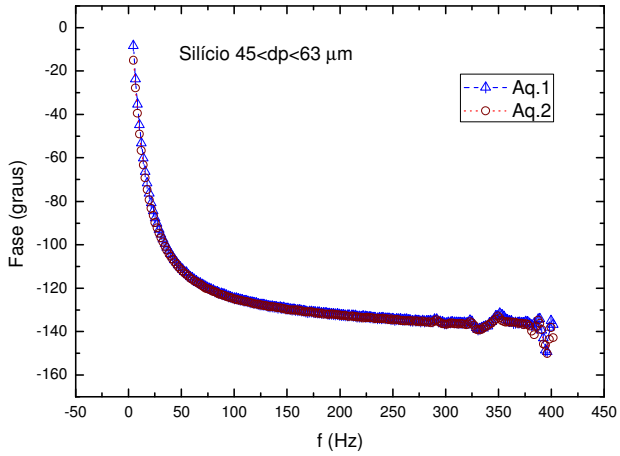


(c)

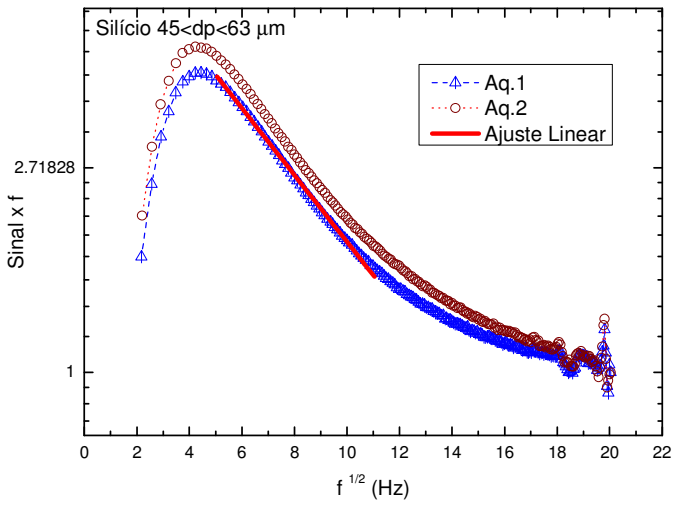
Figura 4.8. (a) Curvas de resposta para a amostra de germânio, com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9. (a) Curvas de resposta para a amostra de silício, com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência

Os valores das propriedades térmicas ajustados pelas curvas das figuras 4.8 c e 4.9 c podem ser visualizados na tabela 4.4:

Tabela 4.4. Propriedades e determinação de parâmetros térmicos efetivos dos bastidores preenchidos com pó de germânio e pó de silício

Material	*Tamanho de Grão (μm)*	*Espessura da Camada de pó (μm)*	*Difusividade* $(m^2 s^{-1})$
Germânio	$45 < dp < 63$	$l_S = 397 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 5{,}84 \times 10^{-5} \pm 0{,}17$
Silício	$45 < dp < 63$	$l_S = 353 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 1{,}63 \times 10^{-5} \pm 0{,}06$

Para o bastidor com pó de germânio, o valor para a difusividade térmica sofreu uma variação de 1,5 vezes menor que o valor do mesmo material na forma de bulk apresentado na tabela 3.1 ($\alpha = 3{,}47 \times 10^{-5}\ m^2 s^{-1}$). No valor da difusividade térmica dos bastidores contendo pó de silício, a variação foi de aproximadamente 5,5 vezes maior em comparação com um volume do material homogêneo ($\alpha = 8{,}92 \times 10^{-5}\ m^2 s^{-1}$).

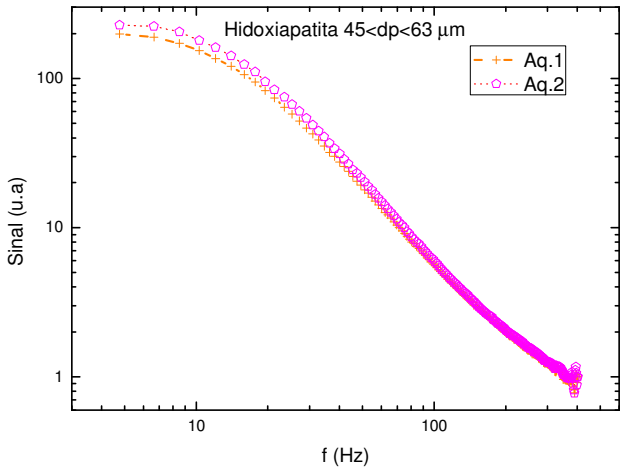
Durante a análise dessas discrepâncias entre os valores da difusividade térmica para amostras em pó e em bulk sem poros notou-se que para materiais com difusividade alta como o silício e o germânio a contribuição do volume de ar dentro dos bastidores para a difusividade de calor parece não afetar tanto a condução pela fase sólida como ocorreu no caso do aço inox 316 L, com difusividade menor.

4.2.4. Hidroxiapatita e Pentóxido de Nióbio

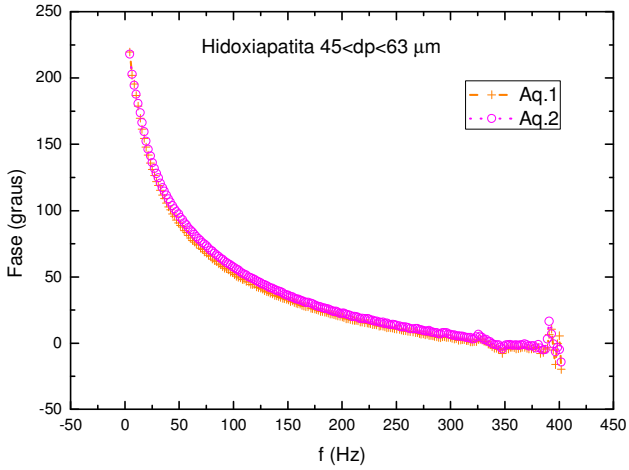
Os grãos do pó de hidroxiapatita possuem uma forma irregular, podendo algumas vezes ser visível a olho nu. Entretanto, tal irregularidade não foi obstáculo para a aquisição do sinal, fato este que está evidente na figura 4.10.

O pó de pentóxido de nióbio com exceção da amostra BH ($dp < 25$ μm) foi o único com distribuição dos tamanhos de grão menor do que 25 μm. Para este caso, percebeu-se que o comportamento do sinal e da fase em frequência difere em comparação com as demais curvas obtidas para as amostras com distribuição granulométrica entre 45 e 63 μm (figura 4.11).

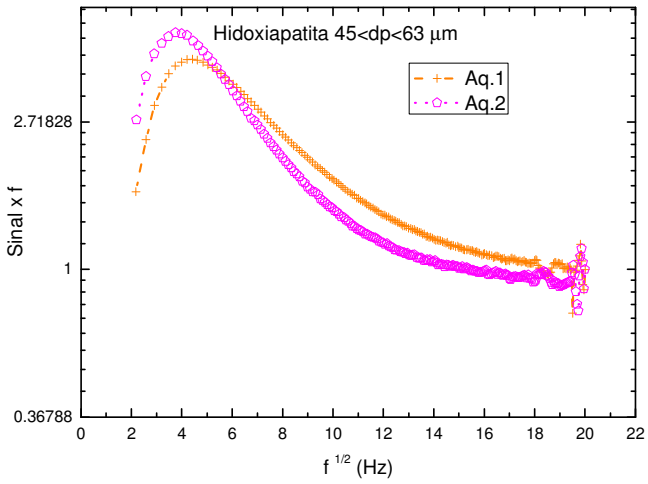
Como a produção de compósitos biocompatíveis envolve a mistura desses dois materiais com porcentagens diversas, então, também foi feita uma análise da mistura em pó de 10% de hidroxiapatita e 90% de pentóxido de nióbio (figura 4.12).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10. (a) Curvas de resposta para a amostra de hidroxiapatita, com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência

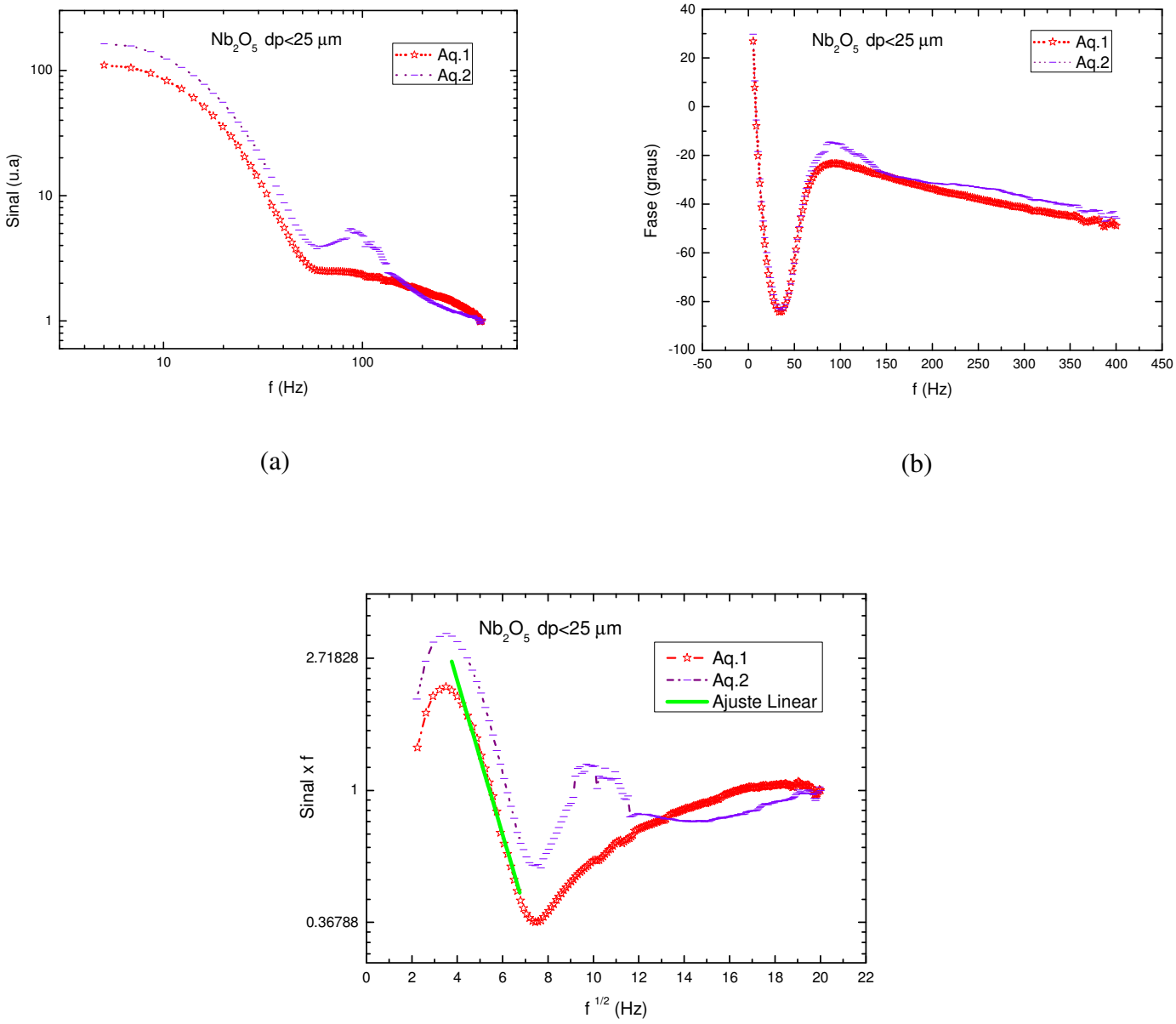


Figura 4.11. (a) Curvas de resposta para a amostra de pentóxido de nióbio, com tamanhos de grãos menores do que 25 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência

Supõe-se que, o comportamento observado para o sinal fotoacústico do pó de pentóxido de nióbio esteja relacionado ao aumento da densidade devido à granulometria menor que 25 µm. Pela característica da curva na tentativa de linearização, a partir da teoria para a OPC foi possível notar uma contribuição parecida com a do efeito termoelástico para frequências acima de 50 Hz. Outra suposição para essa contribuição análoga a do efeito

termoelástico pode ser devido ao aumento do valor de Knudsen, pois, à medida que diminui o tamanho de grão, a dimensão dos poros pode estar diminuindo também, e quando o caminho livre médio da molécula de ar se torna muito maior do que o tamanho do poro, os modelos de difusão térmica considerando a condutividade da fase fluida não podem ser aplicados [10].

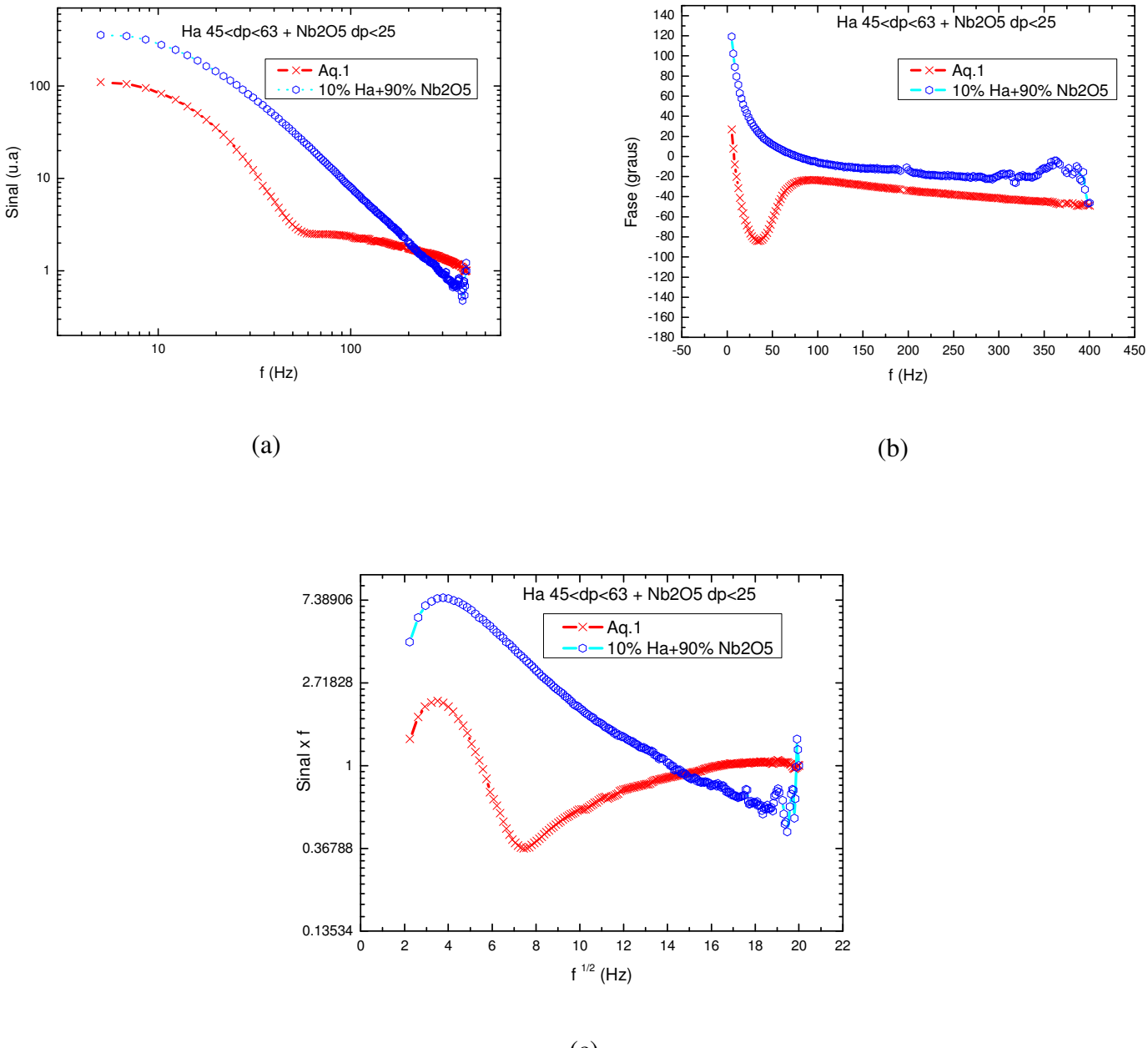


Figura 4.12. (a) Curvas de resposta para a amostra de hidroxiapatita misturada com pentóxido de nióbio, com tamanhos de grãos menores do que 25 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em frequência

Da figura 4.12 podemos observar que, para a mistura de pó de hidroxiapatita (45<dp<63 μm) com o pó de pentóxido de nióbio (dp<25 μm) a dependência do sinal fotoacústico adquire novamente as características observadas nas aquisições das amostras com granulometria entre 45 e 63 micrômetros. As propriedades obtidas para os bastidores das curvas mostradas nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão na tabela 4.5;

Tabela 4.5. *Propriedades e determinação de parâmetros térmicos efetivos dos bastidores preenchidos com pós de hidroxiapatita, pentóxido de nióbio e a mistura de ambos com as proporções indicadas abaixo*

Material	*Tamanho de Grão (μm)*	*Espessura da Camada de pó (μm)*	*Difusividade* (m^2s^{-1})
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$45 < dp < 63$	$l_S = 416 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 3{,}46 \times 10^{-5} \pm 0{,}11$
Nb_2O_5	$dp < 25$	$l_S = 359 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 1{,}15 \times 10^{-6} \pm 0{,}08$
10% $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ + 90% Nb_2O_5	$45 < dp < 63$ + $dp < 25$	$l_S = 325 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 8{,}75 \times 10^{-6} \pm 0{,}26$

4.2.5. Pó de Sílica (SiO_2)

A sílica pode ser encontrada sob várias formas diferentes, possuindo 17 formas cristalinas, entre elas, o quartzo, o topázio e a ametista. O dióxido de silício é o principal composto da areia, que é a matéria prima para o vidro, utilizada na produção de janelas, copos, garrafas e muitos outros objetos. Também é o principal componente na fabricação da fibra óptica e do cimento Portland. A sílica é um aditivo comum na produção de alimentos, usada principalmente como um agente de fluidez em alimentos em pó, ou para absorver água em aplicações higroscópicas. Filmes finos de sílica crescidos em placas de silício através de métodos de oxidação térmica são muito uteis em microeletrônica, agindo como isolantes eletrônicos com alta estabilidade química. Em aplicações elétricas, eles podem proteger o silício, armazenar carga, e barrar a passagem de corrente. A estrutura molecular local no vidro de sílica pura possui geometria tetraédrica, com os átomos de oxigênio ao redor do átomo de silício (figura 4.13 a). A diferença entre a fase vítrea e a fase cristalina está na forma de conexão dessas estruturas tetraédricas. O vidro de sílica é constituído de uma rede

desordenada de tetraedros (figura 4.13 b). Embora não exista uma ordenação periódica dos mesmos ao longo de todo o volume do vidro, é possível encontrar uma distribuição relativamente ordenada em torno das ligações de SiO. Um exemplo desses ordenamentos é encontrado no trabalho de Elliot (1991) [11], onde, para algumas direções preferenciais da rede vítrea ocorre a formação de anéis compostos geralmente por 6 tetraedros.

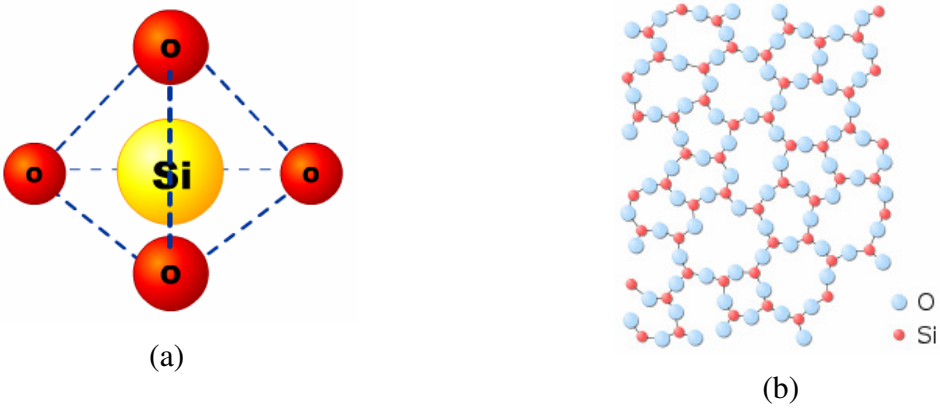
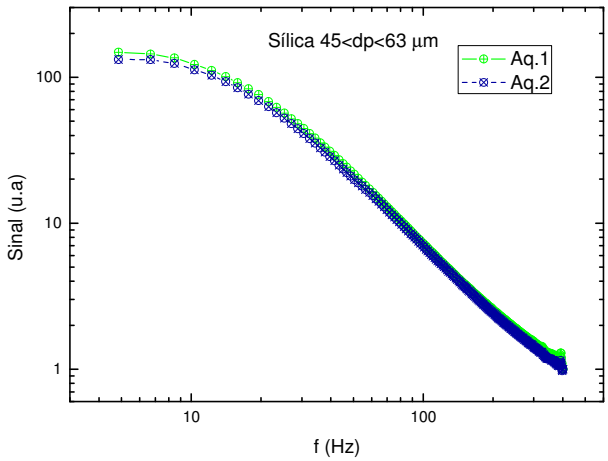


Figura 4.13. (a) Estrutura tetraédrica da sílica (SiO_4). (b) Estrutura amorfa bidimensional da rede de sílica vítrea (SiO_2) [12]

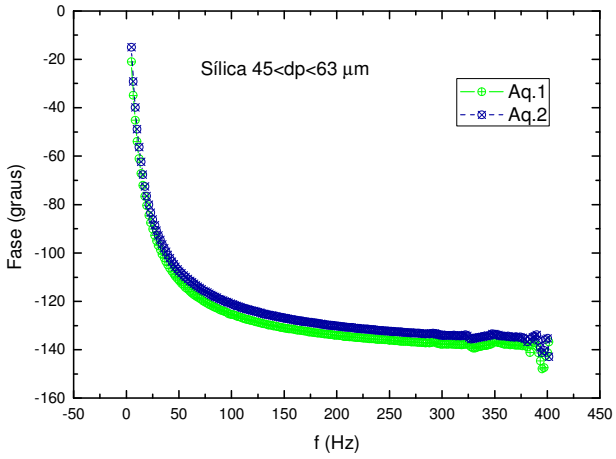
O dióxido de silício é formado a partir da exposição do silício com o oxigênio (ou o ar). Uma camada muito fina (aproximadamente 1 nm) é formada na superfície do volume de silício, quando o mesmo é exposto ao ar. Formas alternativas de obtenção da sílica também envolvem altas temperaturas para crescer camadas bem controladas no silício, como por exemplo, em temperaturas entre 600 ºC e 1200 ºC, usando a chamada oxidação seca ou molhada, com oxigênio (O_2) ou água (H_2O) respectivamente [13]. Os resultados para o pó de sílica obtidos nas medidas com a OPC estão resumidos nas figuras 4.14 (a, b, e c), e as características mais a difusividade térmica estão organizadas na tabela 4.6:

Tabela 4.6. Propriedades e determinação de parâmetros térmicos efetivos dos bastidores preenchidos com pó de sílica

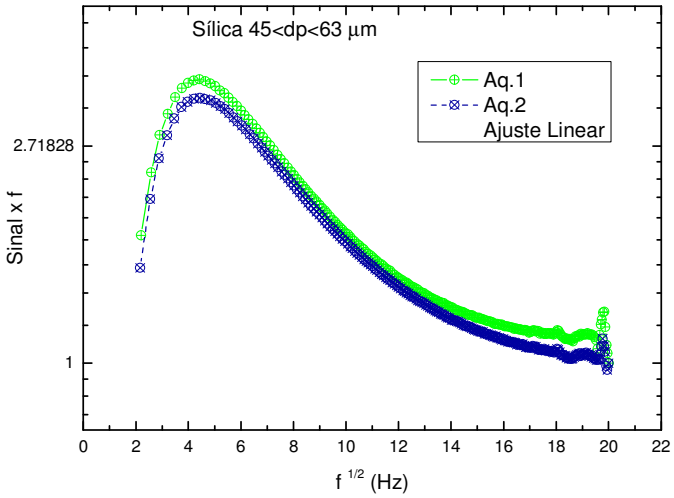
Material	*Tamanho de Grão* (μm)	*Espessura da Camada de pó* (μm)	*Difusividade* ($m^2 s^{-1}$)
Sílica	$45 < dp < 63$	$l_s = 360 \pm 1$	$\alpha_{ef} = 7{,}52 \times 10^{-3} \pm 0{,}34$



(a)



(b)



(c)

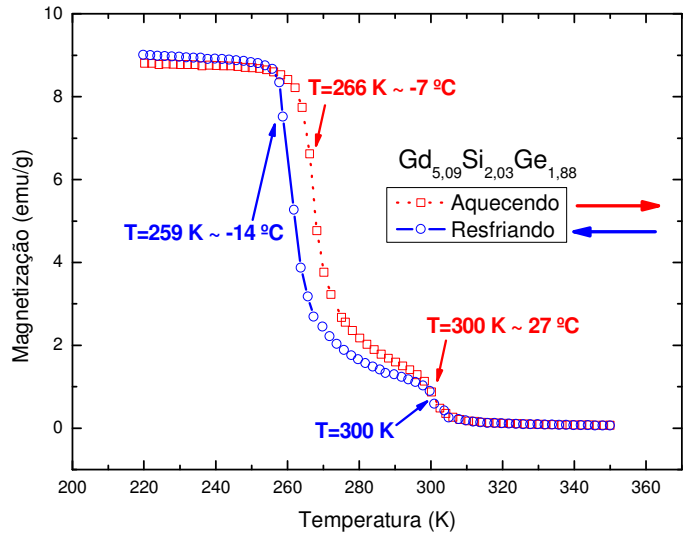
Figura 4.14. (a) Curvas de resposta para a amostra de sílica, com tamanhos de grãos entre 45 e 63 micrômetros. (b) Fase do sinal fotoacústico, e (c) tentativa de linearização do sinal em freqüência

4.3. Resultados Para a Liga $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$: Amostra BH

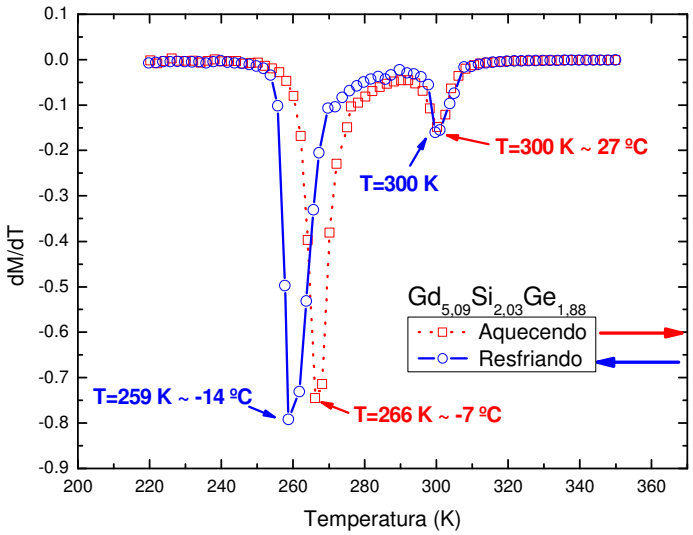
Antes de apresentar os resultados com variação de temperatura a partir da técnica OPC para o pó de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ é necessário comentar algumas técnicas existentes para a caracterização de materiais magnetocalóricos. Esta liga foi escolhida simplesmente por ser a única em mãos cuja obtenção da mesma na forma de pó foi fácil através da maceração.

A primeira técnica envolvendo uma detecção acústica do EMC foi proposta por W. Otowski, C. Glorieux, R. Hofman e J. Thoen [14], onde o método era muito parecido com o efeito fotoacústico, sendo a excitação térmica originada por um campo magnético com variação periódica. A principal vantagem desta técnica estava na detecção do EMC sem utilizar um sensor de temperatura em contato com a amostra (como um termopar). A técnica de detecção acústica do EMC, assim como no efeito fotoacústico utiliza um microfone que geralmente se encontra afastado da amostra permitindo detectar pequenas variações de temperatura num intervalo de tempo relativamente pequeno. As medidas foram feitas para uma amostra de gadolínio com 99,9% de pureza ao redor de sua temperatura de Curie ($T_C = 20{,}9$ ºC). Foram obtidas várias curvas para algumas amplitudes de campo magnético constante em função da temperatura.

Outra forma de estudar o EMC em amostras magnetocalóricas é a partir das medidas de magnetização em função da temperatura. Para a liga de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ foram realizadas medidas de SQUID no laboratório de física da Universidade Estadual de Campinas (IFGW-UNICAMP), onde duas curvas de magnetização foram obtidas em função da temperatura, sendo uma curva a de aquecimento e a outra de resfriamento (figura 4.15). Na curva da figura 4.15-a foi possível determinar as temperaturas de transições de fase magnéticas tanto aquecendo a amostra como resfriando a mesma. Quando a amostra foi aquecida desde 220 K até 350 K, a temperatura de transição de primeira ordem foi de aproximadamente 266 K (cerca de -7 ºC), e a de segunda ordem ocorreu a 300 K (27 ºC). Já, para o resfriamento no mesmo intervalo de temperatura, a transição de primeira ordem ocorreu a 259 K (-14 ºC), e a de segunda ordem foi praticamente igual a temperatura obtida no processo de aquecimento (300 K). Também foi possível notar certa histerese térmica na transição de fase magnética de primeira ordem, que é uma característica dos processos de resfriamento e aquecimento para materiais magnetocalóricos.



(a)

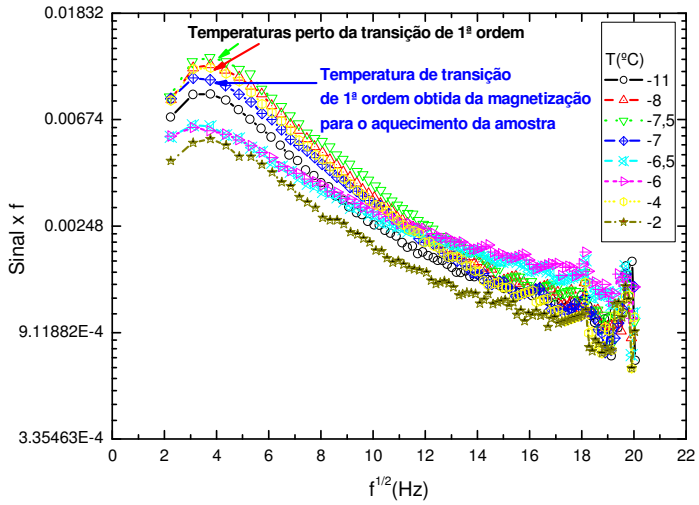


(b)

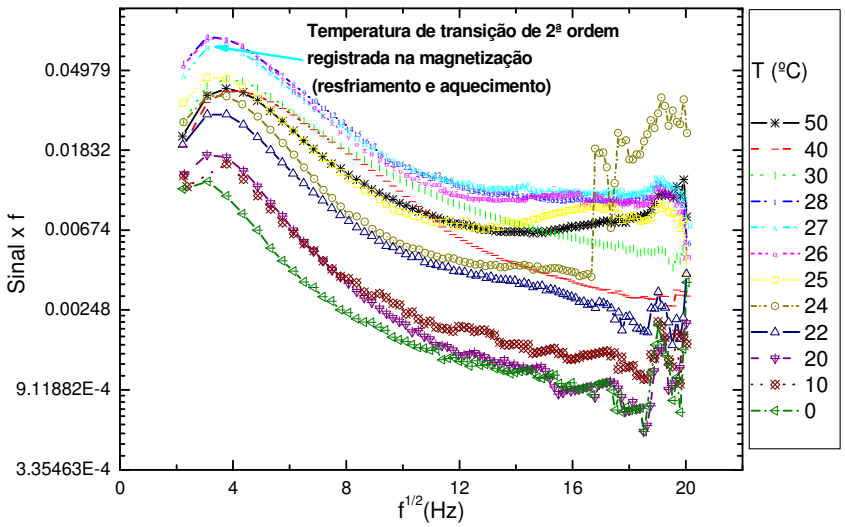
Figura 4.15. (a) Magnetização em função das temperaturas de aquecimento e resfriamento da amostra sólida de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$. (b) Derivada da magnetização em função da temperatura

Derivando as curvas de magnetização em função das temperaturas de aquecimento e resfriamento (figura 4.15-b) foi possível identificar com mais clareza os pontos de transição de fase de primeira e de segunda ordem, bem como a histerese térmica associada à transição de primeira ordem.

Na primeira etapa das medidas utilizando a OPC com controle de temperatura foram feitas varreduras em frequência para os bastidores contendo pó de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$ com granulometria entre $45 < dp < 63$ µm visando a identificação das temperaturas de transição de fase para cada intervalo. As varreduras em frequência para o aquecimento da amostra ocorreram no intervalo de -11 ºC até -2 ºC. Para o resfriamento o intervalo de temperatura foi de 50 ºC até 0 ºC. Os resultados para essas medidas estão ilustrados nas figuras abaixo;



(a)



(b)

Figura 4.16. Varredura com OPC para a amostra BH em pó $45 < dp < 63$*, (a) aquecimento (-11 a -2 ºC), e (b) resfriamento (50 a 0 ºC)*

As curvas das figuras 4.16-a e 4.16-b foram geradas considerando-se o modelo teórico da OPC para ajuste linear. Dessa forma foi possível analisar diretamente os valores da difusividade térmica para cada temperatura nos dois intervalos (aquecimento e resfriamento).

A espessura do bastidor preenchido com a amostra BH em pó ($45 < dp < 63$ µm) utilizado nas aquisições apresentadas nas figuras 4.16 (a e b) foi de 481 µm. Na figura 4.17 é mostrada a variação da difusividade em função da temperatura, tanto no aquecimento, como no resfriamento do pó de $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$.

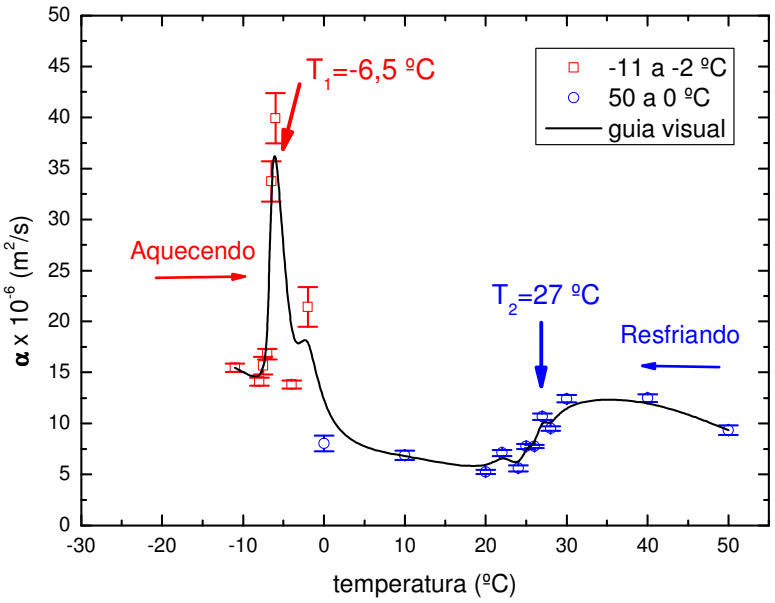


Figura 4.17. Dependência da difusividade térmica em função das temperaturas de aquecimento e resfriamento, para a amostra BH em pó ($Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$)

O fato das aquisições a temperaturas abaixo de 0 ºC serem limitadas a -11 ºC veio da dificuldade ocorrida com a umidade ao redor da célula fotoacústica para o sistema montado, onde a condensação de água na janela da OPC, ou diretamente sobre o bastidor prejudicava a passagem do feixe de laser, e consequentemente o efeito de excitação térmica via modulação óptica. A condensação de água também interferiu em alguns momentos na leitura do sensor pt-1000, causando falhas no controle de temperatura.

Uma conclusão parcial da análise das figuras 4.16 e 4.17 é que a técnica OPC com variação de temperatura foi capaz de detectar a transição de fase na amostra BH via sinal fotoacústico, e também via cálculo da difusividade térmica para cada temperatura varrida em frequência.

Na segunda e última etapa de medidas para a amostra BH foram realizadas aquisições em função da granulometria. Logo, foram preparados quatro bastidores, cada um contendo uma granulometria diferente, com grãos menores que 25 µm, indo até 63 µm. A varredura em frequência ocorreu de 5 Hz até 400 Hz, e a temperatura dos bastidores foi controlada a 25 ºC. As curvas obtidas para a variação de granulometria estão mostradas na figura 4.18.

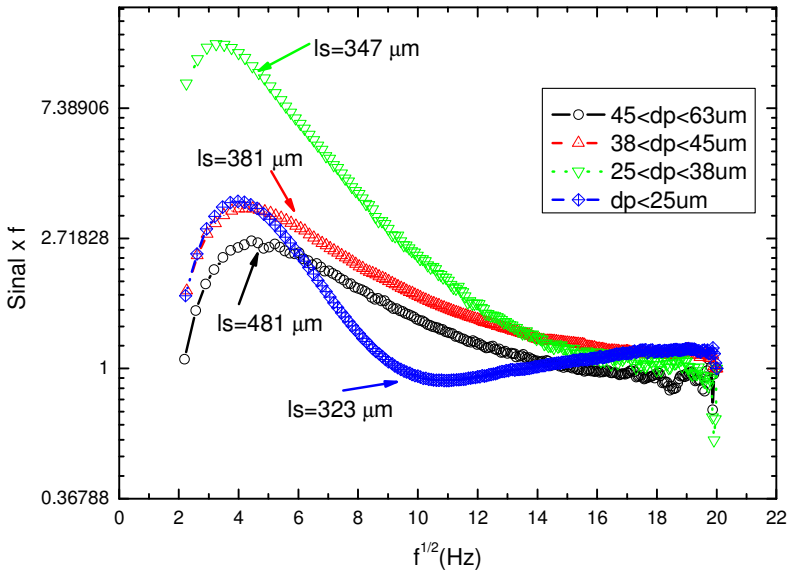


Figura 4.18. Dependência do ajuste linear para o sinal fotoacústico dos bastidores preenchidos com 4 intervalos granulométricos do pó da amostra BH

Na tabela 4.7 estão reunidas as características e as difusividades térmicas de cada um dos bastidores.

Tabela 4.7. Características dos bastidores com tamanhos de grãos diferentes

Bastidor (Amostra BH)	*Tamanho de Grão (µm)*	*Espessura da Camada de pó (µm)*	*Difusividade (m^2s^{-1})*
1	$45 < dp < 63$	$l_S = 481$	$\alpha_{ef} = 7{,}87\times10^{-6} \pm 0{,}21$
2	$38 < dp < 45$	$l_S = 381$	$\alpha_{ef} = 6{,}54\times10^{-6} \pm 0.16$
3	$25 < dp < 38$	$l_S = 347$	$\alpha_{ef} = 4{,}95\times10^{-6} \pm 0.14$
3	$dp < 25$	$l_S = 323$	$\alpha_{ef} = 3{,}77\times10^{-6} \pm 0{,}12$

Nas aquisições realizadas para os diferentes valores granulométricos do pó de BH foi possível notar que para o pó com tamanho de grão menor do que 25 µm ocorreram os mesmos efeitos observados para o pó de pentóxido de nióbio (seção 4.2.4), onde, para certa frequência de modulação óptica, a contribuição para o sinal fotoacústico parece ser devido ao efeito termoelástico do sistema.

A figura 4.19 apresenta a variação da difusividade térmica em função da distribuição dos tamanhos de grãos, calculadas a partir das curvas da figura 4.18;

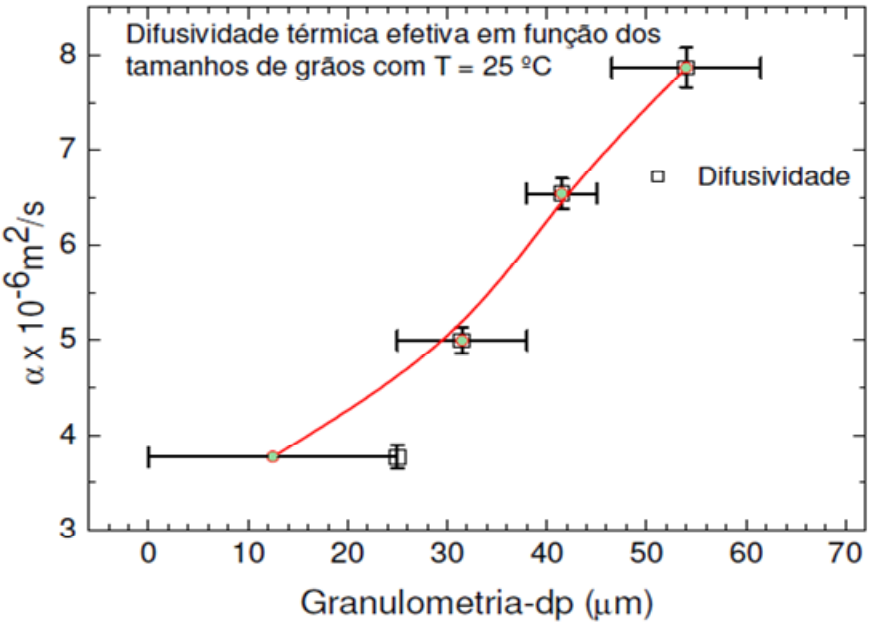


Figura 4.19. Difusividade térmica em função dos tamanhos de grãos do pó de BH

A maior dificuldade encontrada nestas aquisições com variação de granulometria foi tentar garantir que as camadas de pó depositadas dentro dos bastidores tivessem valores de espessuras bem próximos, pois tais valores influenciaram drasticamente nos resultados determinados para as difusividades térmicas, uma vez que $\alpha_S = \left(\pi . l_S^2 / b^2\right)$.

Uma hipótese para tentarmos explicar o aumento linear da difusividade térmica em função da granulometria pode ser feita baseada na quantidade de ar no interior dos bastidores, onde o aumento no tamanho dos grãos estaria contribuindo para a diminuição da densidade relativa, e ao mesmo tempo expandindo as dimensões dos poros, o que poderia dar mais liberdade para o fluxo de calor através da fase fluida da matriz porosa.

Portanto, com base na tabela 4.7 e na figura 4.19, a única conclusão que se pode chegar é que a difusividade térmica pode variar em função dos tamanhos de grãos que constituem o pó da amostra de BH, e também pela espessura dessa camada.

4.4. Resultados Para o Modelo Teórico Proposto.

O papel principal do modelo teórico desenvolvido foi dar inicio a uma análise mais quantitativa a respeito da técnica OPC aplicada a materiais na forma de pó.

Como se trata de um modelo inicial, que futuramente poderá ser aplicado no estudo das propriedades térmicas de materiais em pó, vale destacar que o mesmo não está finalizado.

O ponto de partida do modelo considera uma amostra de 3 camadas igual a geometria da figura 4.20:

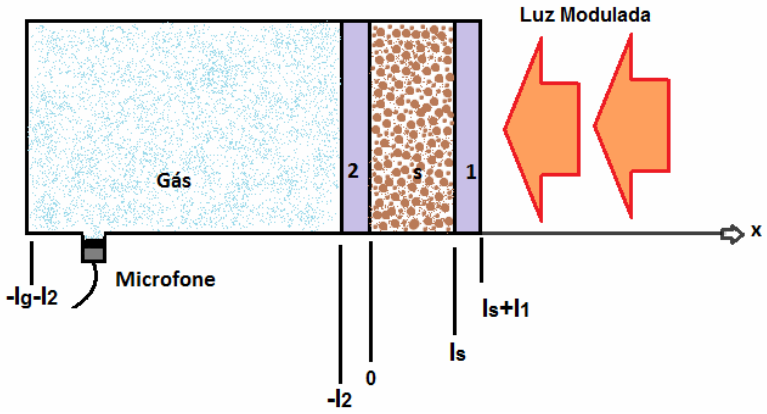


Figura 4.20. Geometria para a célula OPC considerada no modelo proposto.

Os detalhes gerais do desenvolvimento do modelo podem ser consultados no apêndice A desta dissertação. Logo, esta seção se concentra apenas na discussão e apresentação dos resultados.

Com isso, foi obtida para a dependência do sinal fotoacústico em função da frequência a seguinte expressão geral:

$$S_T = S_0 . A_g \tag{4.1}$$

Onde, $S_0 = \dfrac{\gamma . P_0}{2.\sqrt{2}.l_g . T_0 . a_g}$, em que γ é a razão entre os calores específicos do ar (c_P / c_V), P_0 é a pressão ambiente, l_g é a espessura da camada de ar dentro da célula fotoacústica, T_0 é a temperatura ambiente, e $a_g = \sqrt{\pi . f / \alpha_g}$.

O termo A_g é responsável pela geração do efeito fotoacústico na interface camada 2 e gás da célula, e é dado pela expressão abaixo:

$$A_g = \frac{-4e^{l_2(\sigma_2+\sigma_g)+l_S(2\sigma_1+\sigma_S)}(e^{l_1\sigma_1}-1)(1-\in_2+(1+\in_2)e^{l_1\sigma_1}\in_S \lambda_1}{((2e^{l_2(\sigma_2+\sigma_g)+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2-1)(\in_S-1)+e^{2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2-1)^2(\in_S-1)+$$
$$+2e^{2(l_1+l_S)\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)}(\in_2+1)(\in_S-1)+e^{2l_2\sigma_2+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2^2-1)(\in_S-1)-$$
$$-e^{2(l_1+l_S)\sigma_1+2l_2\sigma_2}(\in_2+1)^2(\in_S-1)^2-e^{2(l_1+l_S)\sigma_1}(\in_2^2-1)(\in_S-1)^2+$$
$$+2e^{2l_S\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)}(\in_2-1)(\in_S+1)+2e^{2l_1\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)+2l_S.(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2+1)(\in_S+1)+$$
$$+e^{2(l_1\sigma_1+l_2\sigma_2+l_S(\sigma_1+\sigma_S))}(\in_2+1)^2(\in_S+1)+e^{2l_1\sigma_1+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2^2-1)(\in_S+1)-$$
$$-e^{2l_S\sigma_1}(\in_2-1)^2(\in_S^2-1)-e^{2l_S\sigma_1+2l_2\sigma_2}(\in_2^2-1)(\in_S^2-1))\sigma_1^2)$$

Lembrando do capítulo 3, temos que: $\sigma_i = (1+j).a_i$, $a_i = \sqrt{\frac{\pi.f}{\alpha_i}}$, $\in_2 = \frac{k_g}{k_2}.\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_2}}$, e $\in_S = \frac{k_2}{k_S}.\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_S}}$.

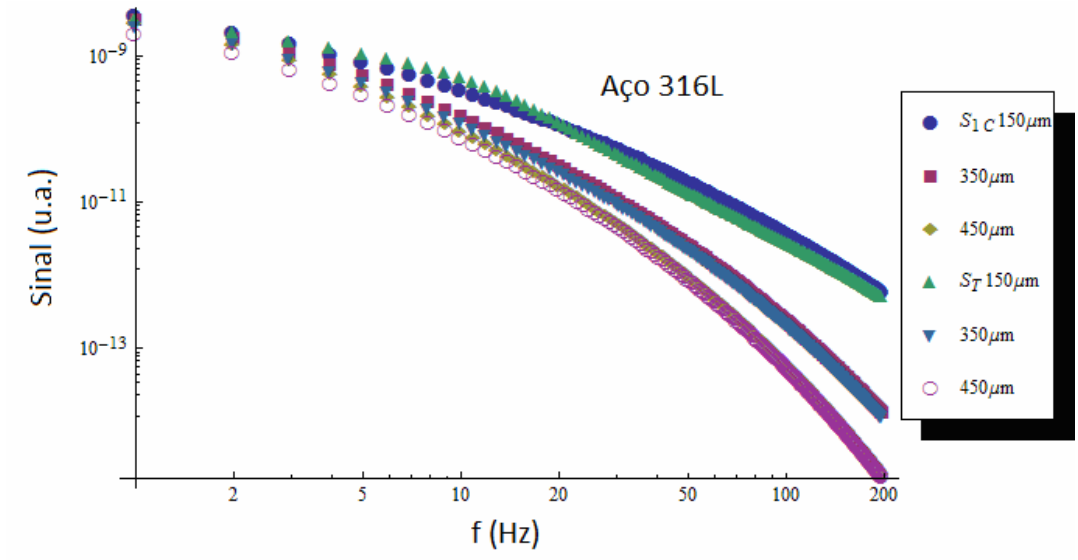
Onde, o indicie i representa o meio considerado, f é a frequência de modulação óptica, α_i e k_i são as difusividade e condutividade térmicas do meio, e $\lambda_1 = \frac{Q_0.\beta'}{4.k_1}$ (apêndice A).

As simulações a partir da equação 4.1 só puderam ser efetuadas para alguns materiais, para os quais foi possível utilizar as propriedades listadas na tabela 3.1 do capítulo 3. Estudados experimentalmente na seção 4.2, tais materiais são: O aço AISI 316 L, germânio, silício, e a sílica.

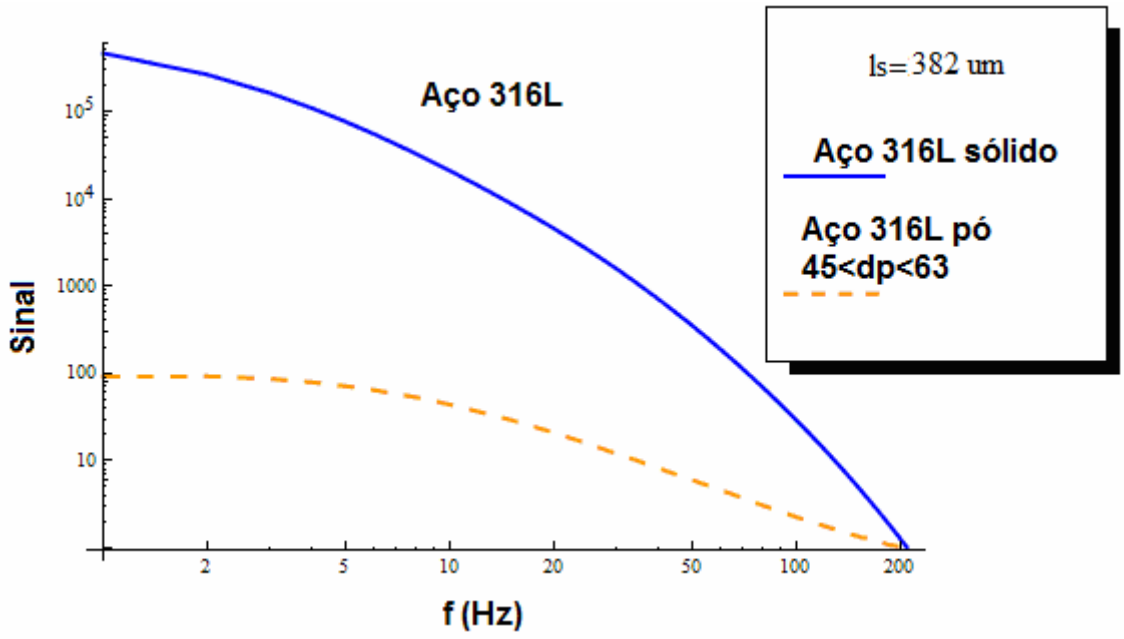
Primeiramente comparou-se a dependência do sinal fotoacústico considerando a influência das camadas 1 e 2, feitas do mesmo material e com as mesmas características físicas (espessura, propriedades térmicas, ópticas e etc.), tais camadas servem como acopladores térmicos para a transferência de calor da camada 1, que passa pela amostra até chegar na camada de gás dentro da célula.

As curvas simuladas com as propriedades de cada material estão apresentadas nas seções a seguir.

4.4.1 Simulações Para o Aço 316 L



(a)



(b)

Figura 4.21. (a) Simulações efetuadas para o aço 316 L comparando a influência das camadas 1 e 2 para o sinal fotoacústico com diferentes espessuras da amostra. (b) Comparação entre o modelo proposto (considerando uma amostra homogênea) e a aquisição para o pó de aço 316 L ($45 < dp < 63\,\mu m$) para uma espessura de 382 µm

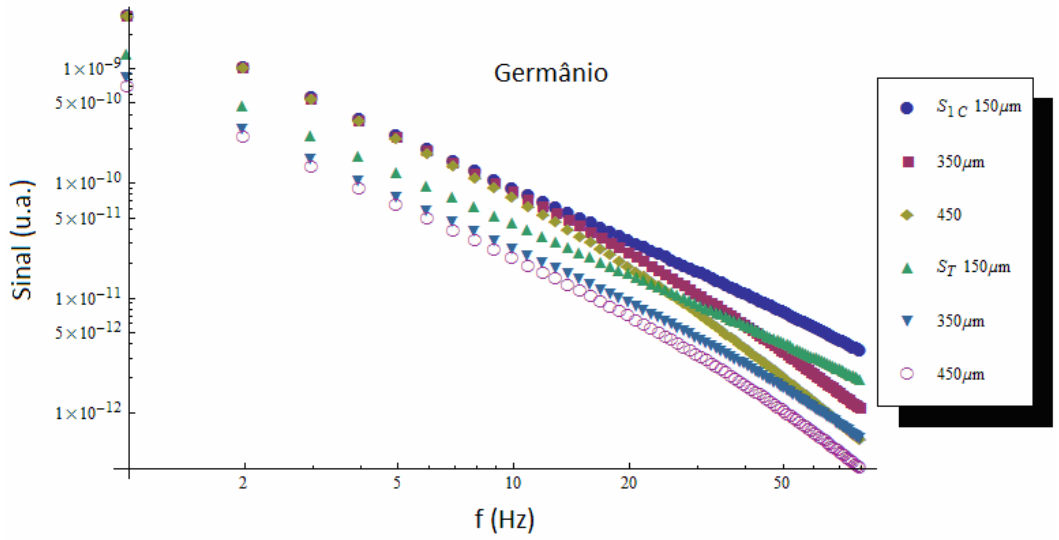
Os parâmetros utilizados na geração das curvas das figuras 4.21 (a e b) estão na tabela 4.8

Tabela 4.8. Parâmetros utilizados nas simulações do modelo teórico para a amostra de três camadas com aço 316 L entre as camadas 1 e 2

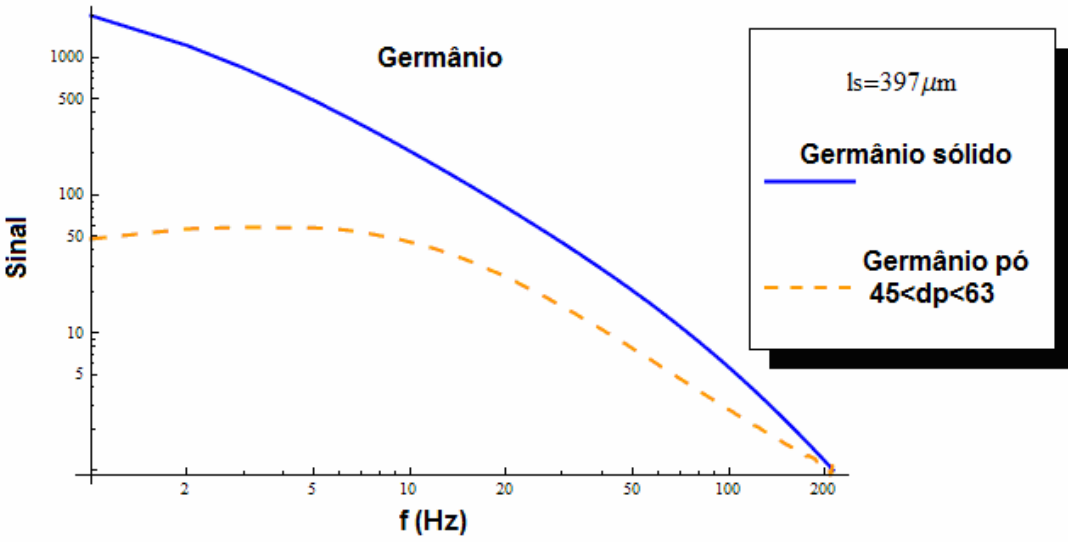
Material das Camadas (amostra homogênea)	*Condutividade Térmica* $(W.m^{-1}.K^{-1})$	*Difusividade* (m^2s^{-1})	*Espessura das Camadas (μm)*
1e 2-Alumínio	$k_{1,2} = 238$	$\alpha_{1,2} = 9{,}33\times10^{-5}$	$l_1 = l_2 = 30$
S-Aço 316L	$k_S = 13{,}4$	$\alpha_S = 3{,}48\times10^{-6}$	$150 \le l_S \le 450$

Além dos parâmetros associados à amostra de três camadas, também foram utilizadas as propriedades térmicas das camadas de gás externa e interna da célula fotoacústica, que no caso é o próprio ar, com $\alpha_g = \alpha_{ex} = 2{,}22\times10^{-5}$ m^2s^{-1} e $k_g = k_{ex} = 0{,}026$ $W.m^{-1}.K^{-1}$. A partir da figura 4.21-a notou-se que a influência das camadas 1 e 2 ocorreu apenas de forma a atenuar levemente a amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência para varias espessuras da amostra, pois na legenda temos que S_{1C} representa o caso limite para o qual as camadas 1 e 2 tendem a zero, onde a amostra de três camadas se reduz a uma camada de aço 316 L apenas, e as curvas de S_T em diante são para a amostra de 3 camadas. Dessa comparação podemos afirmar a principio que no modelo as camadas metálicas 1 e 2 estão exercendo suas funções de conduzir o calor pela amostra até a geração do sinal dentro da OPC, sem interferir significativamente na forma desse sinal. Na figura 4.21-b temos a comparação entre as curvas do modelo teórico e da aquisição para o bastidor com pó de aço 316 L respectivamente. È possível perceber que existe uma diferença grande na dependência em frequência das duas curvas. Essa diferença surge principalmente do fato de algumas considerações do modelo teórico não levarem em conta a eficiência de acoplamento térmico entre as interfaces camada-1/amostra, amostra/camada-2, e camada-2/gás da célula, pois em se tratando de meios diferentes, nem sempre a lei de Fourier para o fluxo de calor ($\Phi_i(x) = -k_i \nabla T_i(x)$) nessas interfaces será válida. Novamente, como é um modelo de partida, nada foi investigado a respeito da resistência térmica nessas conexões, e muito menos entre os grãos na camada de pó, o que é um fator crucial para meios porosos onde geralmente existem mais de uma fase (fluida e sólida) e também tipos diferentes de materiais dividindo a mesma região.

4.4.2. Simulações Para o Germânio e o Silício

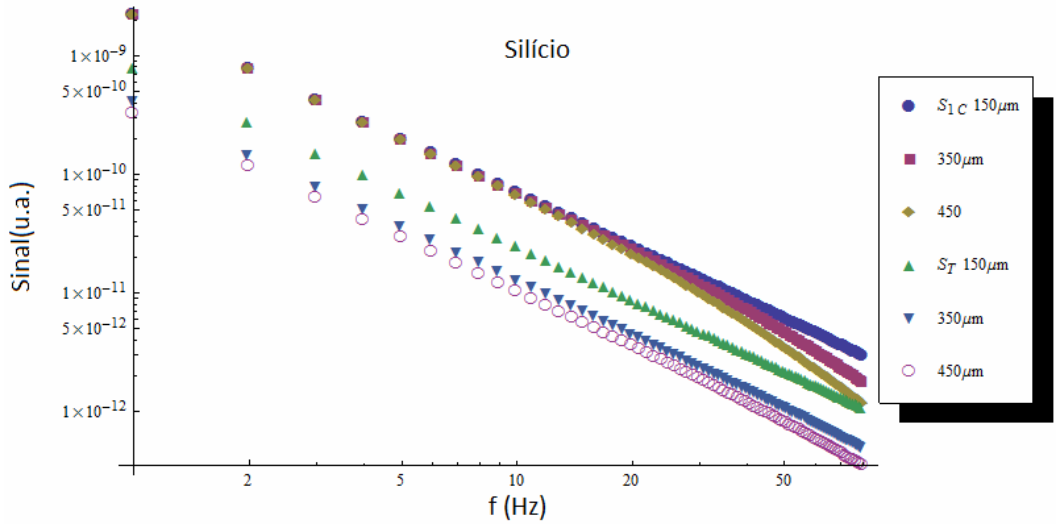


(a)

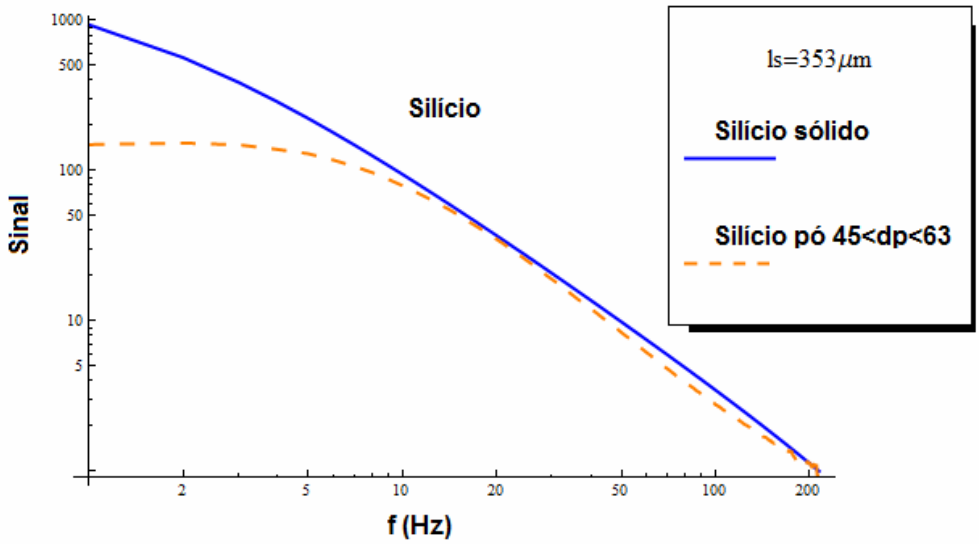


(b)

Figura 4.22. (a) Simulações efetuadas para o germânio comparando a influência das camadas 1 e 2 para o sinal fotoacústico com diferentes espessuras da amostra. (b) Comparação entre o modelo proposto (considerando uma amostra homogênea) e a aquisição para o pó de germânio ($45 < dp < 63\,\mu m$*) para uma espessura de 397 µm*



(a)



(b)

Figura 4.23. (a) Simulações efetuadas para o silício comparando a influência das camadas 1 e 2 para o sinal fotoacústico com diferentes espessuras da amostra. (b) Comparação entre o modelo proposto (considerando uma amostra homogênea) e a aquisição para o pó de silício ($45 < dp < 63\,\mu m$) para uma espessura de 353 µm

Para as simulações com o germânio e o silício pode-se observar com mais clareza que as camadas de contato térmico 1 e 2 afetam o sinal apenas com respeito a amplitude do mesmo (figura 4.22-a e 4.23-a), mas que, em função da frequência, os padrões de decrescimento e inclinações das curvas são praticamente os mesmos, tanto para a amostra de três camadas, como para a amostra de uma camada no regime termicamente grosso (quando $l_1 = l_2 \to 0$).

Nas figuras 4.22-b e 4.23-b a comparação entre o modelo teórico e a aquisição com pó de germânio e o pó de silício apresentaram boas aproximações para as frequências acima de 10 Hz, demonstrando que este modelo pode ser utilizado para descrever a variação do sinal fotoacústico para materiais em pó com alta difusividade térmica. Os parâmetros para simular as curvas da amostra germânio e silício foram (tabela 4.9):

Tabela 4.9. Parâmetros utilizados nas simulações do modelo teórico para a amostra de três camadas primeiramente com germânio e posteriormente com silício

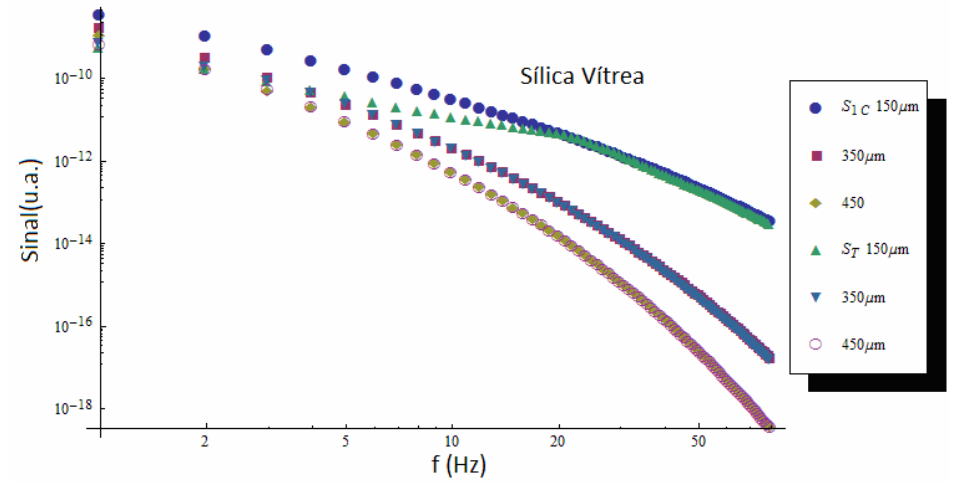
Material das Camadas (amostra homogênea)	*Condutividade Térmica* $(W.m^{-1}.K^{-1})$	*Difusividade* (m^2s^{-1})	*Espessura das Camadas* (μm)
1e 2-Alumínio	$k_{1,2} = 238$	$\alpha_{1,2} = 9{,}33\times10^{-5}$	$l_1 = l_2 = 30$
S-Germânio	$k_S = 59{,}9$	$\alpha_S = 3{,}47\times10^{-5}$	$150 \le l_S \le 450$
S-Silício	$k_S = 148$	$\alpha_S = 8{,}92\times10^{-5}$	$150 \le l_S \le 450$

4.4.3. Simulações Para a Sílica Vítrea

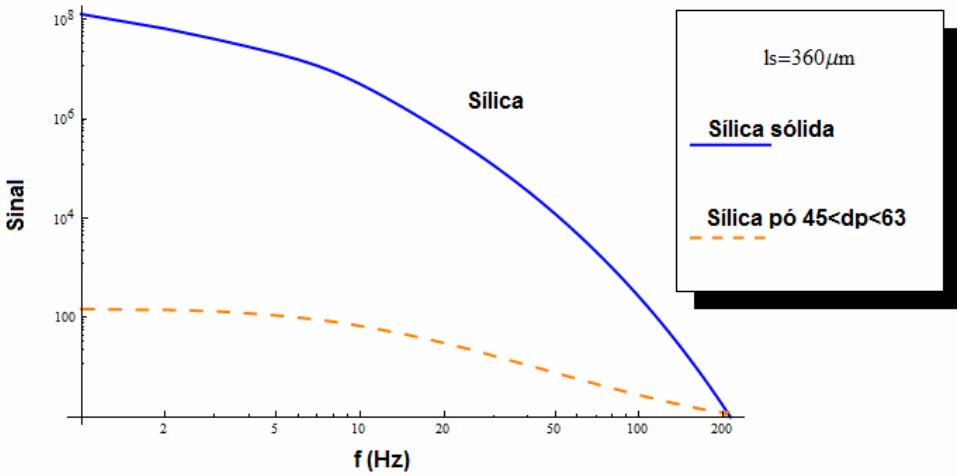
Nas simulações das curvas das figuras 4.24 (a e b) para a sílica vítrea foram utilizados os parâmetros da tabela abaixo:

Tabela 4.10. Parâmetros utilizados nas simulações do modelo teórico para a amostra de três camadas com sílica vítrea entre as camadas 1 e 2

Material das Camadas (amostra homogênea)	*Condutividade Térmica* $(W.m^{-1}.K^{-1})$	*Difusividade* (m^2s^{-1})	*Espessura das Camadas* (μm)
1e 2-Alumínio	$k_{1,2} = 238$	$\alpha_{1,2} = 9{,}33\times10^{-5}$	$l_1 = l_2 = 30$
S- Sílica Vítrea	$k_S = 1{,}4$	$\alpha_S = 8{,}7\times10^{-6}$	$150 \le l_S \le 450$



(a)



(b)

Figura 4.24. (a) Simulações efetuadas para o sílica vítrea comparando a influência das camadas 1 e 2 para o sinal fotoacústico. (b) Comparação entre o modelo proposto (considerando uma amostra homogênea) e a aquisição para o pó de sílica ($45 < dp < 63\,\mu m$) para uma espessura de 360 µm

Dos resultados das simulações para a sílica vítrea (figura 4.24-a) foi possível notar que para algumas espessuras da amostra de três camadas como 150 µm (curva com triângulos verdes) houve mudança de regime térmico a uma frequência de 25 Hz. Para as demais espessuras a dependência do sinal fotoacústico em frequência permaneceu o mesmo. Novamente, da figura 4.24-b, na comparação entre o comportamento do sinal fotoacústico simulado no modelo e o da aquisição para o pó de sílica notou-se que eles são muito distintos, onde cada um apresentou regimes térmicos diferentes em intervalos de frequência também diferentes.

4.5. Referências

1. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment". Science, 190: 556-557 (1975).
2. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Theory of the Photoacoustic Effect With Solids". Journal of Applied Physics, 47(1): 64 (1976).
3. Da Silva M D, Bandeira I N, Miranda L C M; "Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector". J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 1476 (1987).
4. Perondi L F, Miranda L C M; "Minimal-Volume Photoacoustic Cell Measurement of Thermal Difusivity: Effect of the Thermoelastic Sample Bending". J. Appl. Phys. 62 2955 (1987).
5. http://www.posmetalicos.com.br/sinterizados.php
6. http://www.recompo.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=94&Ite
7. M. Rombouts and L. Froyen, A. V. Gussarov, E. H. Bentefour and C. Glorieux; " Photopyroelectric Measurement of Thermal Conductivity of Metallic Powders"; Journal of Applied Physics, 97, 024905 (2004)
8. C. Argento and D. Bouvard; "Modeling the Effective Thermal Conductivity of Random Packing of Spheres through Densification". J. Heat Mass Transfer. 39: 1343-1350 (1996).
9. E. Nogueira da Silva; "Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos". Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2005).
10. M. Kaviany; "Principle of Heat Transfer in Porous Media". Springer, New York, 2: 119.
11. Elliot, S.R.; "Medium-range structural order in covalent amorphous solids". *Nature* 354 (1991).
12. Wikipedia, the Free Encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide#cite_ref-27 (Acessado em 16/01/2011)
13. Sunggyu Lee; *Encyclopedia of chemical processing*. CRC Press (2006).
14. W. Otowski, C. Gloreux, R. Hofman, J. Thoen; "New acoustic detection technique for a magnetocaloric effect". Thermochimica Acta, 218, 123-133 (1993).

CAPÍTULO 5

Conclusão e Perspectiva

Neste trabalho foram desenvolvidas e apresentadas três estratégias para o estudo de propriedades térmicas de materiais em pó através da OPC, sendo duas técnicas experimentais e uma técnica considerando um modelo teórico introdutório.

A primeira estratégia se baseou na adaptação da célula fotoacústica aberta para estudar as propriedades térmicas de materiais na forma de pó in natura. Essa adaptação ocorreu diretamente sobre a amostra, pois normalmente a OPC é aplicada no estudo de materiais não porosos, como filmes finos e pastilhas homogêneas que garantem a vedação da célula fotoacústica. A confecção de bastidores preenchidos com o pó dos materiais analisados demonstrou possuir enorme funcionalidade quanto à vedação da câmara acústica, e também nos processos de transferência de calor para as amostras não homogêneas e para o interior da célula, o que garantiu a plena leitura do sinal fotoacústico pelo microfone. Dessa forma, pôde-se determinar para alguns materiais a difusividade térmica efetiva para um sistema de pó mais ar. Com isso, ficou provado que a técnica OPC não se limita apenas em aplicações com amostras homogêneas e sem poros.

A adaptação da OPC com um sistema Peltier que pudesse variar a temperatura das amostras em pó dentro dos bastidores rendeu resultados muito importantes, principalmente na obtenção da difusividade térmica em função da temperatura da amostra magnetocalórica BH ($Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$) em pó ($45 < dp < 63$ μm). Esta segunda técnica experimental pode ser melhorada futuramente, e estendida para estudar as transições de fase magnéticas e estruturais em outros materiais que apresentam o EMC. A investigação das transições de fase de 1ª e 2ª ordem da amostra BH via difusividade térmica apresentou grande concordância com outras técnicas convencionais encontradas na literatura como medidas através da magnetização e também pela técnica magnetoacústica, onde a transição de 1ª ordem ocorreu a 266 K para o aquecimento, e a transição de 2ª ordem ocorreu a 300 K tanto no aquecimento como no resfriamento da amostra.

A análise do efeito granulométrico sobre a difusividade térmica para o pó de BH também se mostrou muito interessante, na qual foi possível observar um crescimento linear da difusividade térmica conforme o aumento da distribuição dos tamanhos dos grãos. Esse resultado é extremamente importante quando se pretende maximizar a eficiência de sistemas que façam trocas de calor em intervalos de tempo relativamente curtos (como em processos transientes). Por exemplo, em trocadores de calor para sistemas de refrigeração e condicionamento de ar, ou então em casos mais específicos como o da técnica de sinterização seletiva a laser (do inglês SLS: Selective Laser Sintering). Nesse processo, uma fina camada de pó é depositada sobre uma base inerte e um feixe laser varre a superfície da camada sintetizando ou levando ao estado de fusão os grãos irradiados pelo laser. A repetição deste processo sobre várias camadas de pó sobrepostas é aplicada na construção de estruturas tridimensionais como ocorre nas impressoras 3D. Devido às condições térmicas não uniformes nesses processos com o pó é necessário produzir altos gradientes de temperatura no material, demandando quantidades maiores de energia para transformar seu estado termodinâmico. Logo, o estudo das propriedades térmicas de materiais em pó com granulometria variável é importante também no que se refere à produção de equipamentos dimensionados para consumir menos energia em processos como os que foram descritos acima.

Os resultados obtidos do modelo teórico podem ser úteis, a priori, para estudar amostras não porosas de três camadas. Ainda assim, nas simulações das curvas para vários materiais foi possível a investigação de regimes térmicos para diferentes espessuras das amostras. A comparação entre as curvas simuladas pelo modelo e as curvas obtidas na aquisição via OPC para os materiais em pó deixou claro que o modelo está um tanto quanto distante de descrever a dependência do sinal fotoacústico com a frequência para amostras em pó com baixa difusividade térmica como o aço 316 L e a sílica. No entanto, como se trata de um modelo de partida, futuramente algumas considerações teóricas que não foram levadas em conta poderão ser adicionadas na tentativa de refinar as simulações. Uma dessas considerações poderia ser encarar a camada de pó como uma associação de resistências térmicas em paralelo relacionadas com as características dos grãos que constituem o pó.

Portanto, a perspectiva futura para as técnicas apresentadas nesta dissertação seria estender o estudo da difusividade térmica de amostras em pó para caracterizar materiais como alimentos, fármacos, reagentes químicos, materiais de construção e outros tipos de amostras (gasosas, líquidas, pastosas e sólidas).

Apêndice A

Modelo de Difusão Térmica Para Amostra de 3 Camadas

A.1. Introdução

Neste apêndice é apresentado de forma detalhada o desenvolvimento teórico para futuramente ser aplicado no estudo de diversos materiais, sejam eles na forma de pó, fluido, pastoso, gás e etc.

Aqui vale lembrar desde já que, o modelo a ser apresentado não é completo, pois as considerações feitas ao desenvolvê-lo podem não ser válidas na maioria dos casos de propagação de calor por difusão térmica.

Portanto, a idéia principal do modelo teórico proposto neste trabalho é a principio estudar a dependência do sinal fotoacústico para uma amostra de três camadas, em que as curvas teóricas serão comparadas com as curvas de sinal por frequência obtida experimentalmente pela técnica OPC adaptada para materiais em pó.

A.2. Modelo de Difusão Térmica Para Amostra de Três Camadas

O modelo proposto para estudar materiais em pó usando uma célula fotoacústica aberta (OPC) consiste em uma amostra de três camadas, possuindo a configuração da figura A.1.

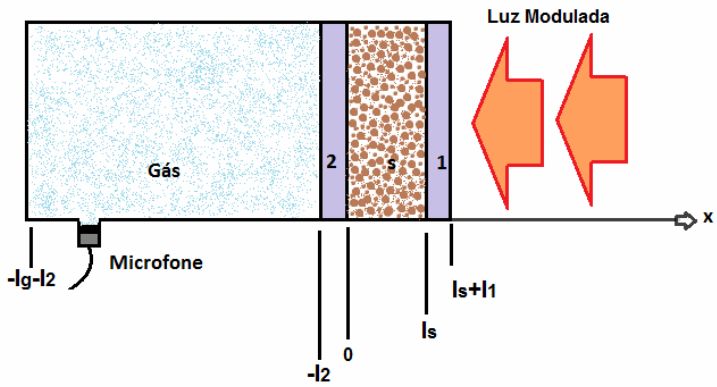


Figura A.1. Geometria unidimensional para a célula OPC com uma amostra de três camadas.

As camadas 1 e 2 são constituídas pelo mesmo material, no caso, qualquer metal com alta condutividade térmica como o cobre, o alumínio, a prata ou até mesmo o ouro. A camada s é a amostra na forma de pó em estudo.

Portanto, as camadas 1 e 2 servirão de contato térmico, onde o calor produzido na superfície da camada 1 poderá se propagar até a camada 2 passando pela amostra, e por

fim gerar o efeito fotoacústico no gás interno da célula fotoacústica, na camada de ar adjacente à camada 2.

Com isso teremos cinco equações de difusão para o calor, sendo o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio o seguinte:

Gás externo

$$\frac{\partial^2 T_{ex}}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_{ex}} \frac{\partial T_{ex}}{\partial t} = 0 \qquad l_s + l_1 < x < \infty \qquad \text{(A.1)}$$

Camada 1

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\beta' Q_0}{2k_1}\left(1 + e^{j\omega t}\right) \qquad l_s < x < l_s + l_1 \qquad \text{(A.2)}$$

Amostra

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = 0 \qquad 0 < x < l_s \qquad \text{(A.3)}$$

Camada 2

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = 0 \qquad -l_2 < x < 0 \qquad \text{(A.4)}$$

Gás da célula

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \qquad -l_g - l_2 < x < -l_2 \qquad \text{(A.5)}$$

Como é possível observar, apenas a equação A.2 para a camada 1 possui termo de fonte, que é dado pelo calor gerado na absorção óptica por essa superfície, independentemente de como ocorre o processo de absorção da luz [1]. Para os demais meios (gás externo, amostra, camada 2 e gás da célula) foi suposto que a possibilidade de geração de calor é nula. Logo, as soluções para as equações A.1, A3, A.4 e A.5 podem ser do tipo $T_i(x,t) = X_i(x)e^{j\omega t}$:

Com $$i = \begin{cases} ex = Gás - Externo \\ 1 = Camada - 1 \\ s = Amostra \\ 2 = Camada - 2 \\ g = Gás - Célula \end{cases}$$

Logo,

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i}\frac{\partial T_i}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial^2 [X_i(x)e^{j\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i}\frac{\partial [X_i(x)e^{j\omega t}]}{\partial t} = 0$$

$$\rightarrow \quad e^{j\omega t}\left[\frac{d^2 X_i(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha_i}.X_i(x)\right] = 0$$

A equação característica é $r_i^2 - \sigma_i^2 = 0$ em que: $\boxed{\sigma_i^2 = \frac{j\omega}{\alpha_i}}$.

Portanto, a solução para $X_i(x)$ será:

$$\boxed{X_i(x) = A_i e^{\sigma_i x} + B_i e^{-\sigma_i x}}$$

Para cada meio onde não existe termo fonte na equação de difusão do calor, a dependência em x é dada por:

Gás-externo
$X_{ex}(x) = A_{ex}e^{\sigma_{ex}x} + B_{ex}e^{-\sigma_{ex}x}$ $\qquad l_s + l_1 < x < \infty$

Amostra
$X_s(x) = A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x}$ $\qquad 0 < x < l_s$

Camada 2
$X_2(x) = A_2 e^{\sigma_2 x} + B_2 e^{-\sigma_2 x}$ $\qquad -l_2 < x < 0$

Gás da célula
$X_g(x) = A_g e^{\sigma_g x} + B_g e^{-\sigma_g x}$ $\qquad -l_g - l_2 < x < -l_2$

Para a camada 1 existe o termo fonte $\frac{\beta' Q_0}{2k_1}\left(1 + e^{j\omega t}\right)$, em que β' é uma constante adimensional, Q_0 é a quantidade de calo gerada na camada de incidência, e k_1 é a condutividade térmica da camada 1.

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\beta' Q_0}{2k_1}\left(1 + e^{j\omega t}\right)$$

Devido ao termo fonte não é possível a priori propor uma solução do tipo $T_i(x,t) = X_i(x)e^{j\omega t}$ [2] como fizemos para as outras equações. No entanto, manipulando algebricamente:

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\beta' Q_0}{2k_1} + \frac{\beta' Q_0}{2k_1}e^{j\omega t} \rightarrow \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\beta' Q_0}{2k_1} - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\beta' Q_0}{2k_1}e^{j\omega t}$$

Visto que:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\frac{\beta' Q_0 x^2}{4.k_1}\right] = \frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{\beta' Q_0 x^2}{4.k_1}\right) = \frac{\beta' Q_0}{2.k_1}$$

e

$$\frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\beta' Q_0 x^2}{4.k_1}\right) = 0$$

Então,

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\frac{\beta' Q_0 x^2}{4.k_1}\right] - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\beta' Q_0 x^2}{4.k_1}\right) = \frac{\beta' Q_0}{2k_1} e^{j\omega t}$$

Definindo $\lambda_1 = \frac{\beta' Q_0}{4.k_1}$ ficamos com:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}[T_1 - \lambda_1 . x^2] - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial}{\partial t}[T_1 - \lambda_1 x^2] = 2.\lambda_1 . e^{j\omega t}$$

De posse dessa equação, podemos fazer:

$$\varphi_1(x,t) = T_1 - \lambda_1 . x^2$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = 2\lambda_1 e^{j\omega t} \tag{A.6}$$

Dessa forma podemos proceder propondo uma solução do tipo $\varphi_1(x,t) = X_1(x)e^{j\omega t}$, obtendo:

$$\frac{\partial^2 [X_1 . e^{j\omega t}]}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1}\frac{\partial [X_1 . e^{j\omega t}]}{\partial t} = 2\lambda_1 e^{j\omega t}$$

$$e^{j\omega t}\left[\frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha_1}\frac{X_1}{\partial t}\right] = 2\lambda_1 e^{j\omega t}$$

$$\frac{d^2 X_1}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha_1}\frac{X_1}{\partial t} = 2\lambda_1 \tag{A.7}$$

A solução para A.7 poderá ser igual $X_1(x) = X_H + X_P$, ou seja, é a soma de duas soluções, uma homogênea (X_H), quando a equação diferencial é igual a zero, e a outra solução é particular (X_P), quando a equação não é nula.

Com isso, a solução para o termo homogêneo é,

$$\frac{d^2 X_H}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha_1}\frac{X_H}{\partial t} = 0$$

$$\frac{d^2X_H}{dx^2} - \sigma_1^2 \frac{X_H}{\partial t} = 0$$

Com

$$\sigma_1^2 = \frac{j\omega}{\alpha_1}$$

Onde a equação característica é $r_H^2 - \sigma_1^2 = 0$, Logo:

$$X_H(x) = A_1 e^{\sigma_1 x} + B_1 e^{-\sigma_1 x}$$

Para o termo particular é aplicado o método dos coeficientes a determinar, com X_P sendo da seguinte forma:

$$X_P = C_1 \lambda_1$$

Derivando uma vez em relação a x temos que, $\frac{dX_P}{dx} = 0$, e substituindo na equação A.7 calculamos C_1,

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}[C_1.\lambda_1]\right) - \sigma_1^2[C_1\lambda_1] = 2\lambda_1 \rightarrow \boxed{C_1 = -\frac{2}{\sigma_1^2}}$$

Assim, a solução geral para $\varphi_1(x,t)$ é:

$$\boxed{\varphi_1(x,t) = \left[A_1 e^{\sigma_1 x} + B_1 e^{-\sigma_1 x} - \frac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2} \right] e^{j\omega t}}$$

Para verificarmos se de fato a solução acima satisfaz a equação diferencial A.6 fazemos,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sigma_1 . \left[A_1 . e^{\sigma_1 x} - B_1 . e^{-\sigma_1 . x} \right] e^{j.\omega.t},$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \sigma_1^2 \left[A_1 . e^{\sigma_1 x} + B_1 . e^{-\sigma_1 . x} \right] e^{j.\omega.t},$$

e

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = j\omega . \left[A_1 . e^{\sigma_1 x} - B_1 . e^{-\sigma_1 . x} - \frac{2\lambda_1}{\sigma_1^2} \right] . e^{j.\omega.t}.$$

Substituindo na equação A.6 obtemos:

$$\sigma_1^2 \left[A_1 . e^{\sigma_1 x} + B_1 . e^{-\sigma_1 . x} \right] e^{j.\omega.t} - \frac{j.\omega}{\alpha_1} \left[A_1 . e^{\sigma_1 x} - B_1 . e^{-\sigma_1 . x} - \frac{2\lambda_1}{\sigma_1^2} \right] . e^{j.\omega.t} = 2\lambda_1 . e^{j.\omega.t}$$

Lembrando que $\sigma_1^2 = \frac{j\omega}{\alpha_1}$ então,

$$\sigma_1^2\left[A_1.e^{\sigma_1 x}+B_1.e^{-\sigma_1.x}\right]e^{j.\omega.t}-\sigma_1^2\left[A_1.e^{\sigma_1 x}-B_1.e^{-\sigma_1.x}-\frac{2\lambda_1}{\sigma_1^2}\right].e^{j.\omega.t}=2\lambda_1.e^{j.\omega.t},$$

$$\sigma_1^2\left[A_1.e^{\sigma_1 x}+B_1.e^{-\sigma_1.x}-A_1.e^{\sigma_1 x}-B_1.e^{-\sigma_1.x}+\frac{2\lambda_1}{\sigma_1^2}\right].e^{j.\omega.t}=2\lambda_1.e^{j.\omega.t}$$

Resta apenas $\frac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2}.\sigma_1^2.e^{j.\omega.t}=2.\lambda_1.e^{j.\omega.t}$ resultando na igualdade $2.\lambda_1=2.\lambda_1$, provando que a solução calculada para $\varphi_1(x,t)$ satisfaz a equação A.6. Substituindo na relação $\varphi_1(x,t)=T_1-\lambda_1.x^2$, conseguimos obter $T_1(x,t)$.

$$\boxed{T_1(x,t)=\left[A_1.e^{\sigma_1.x}+B_1.e^{-\sigma_1.x}-\frac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2}\right].e^{j.\omega.t}+\lambda_1.x^2}$$

Finalmente, as expressões para as temperaturas $T_i(x,t)$ são:

Gás externo

$$T_{ex}(x,t)=u_{ex}+v_{ex}.x+\left[A_{ex}.e^{\sigma_{ex}.x}+B_{ex}.e^{-\sigma_{ex}.x}\right]e^{j.\omega.t} \qquad l_s+l_1<x<\infty$$

Camada 1

$$T_1(x,t)=u_1+v_1.x+\lambda_1.x^2+\left[A_1.e^{\sigma_1.x}+B_1.e^{-\sigma_1.x}-\frac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2}\right].e^{j.\omega.t} \qquad l_s<x<l_s+l_1$$

Amostra

$$T_S(x,t)=u_S+v_S.x+\left[A_S.e^{\sigma_S.x}+B_S.e^{-\sigma_S.x}\right]e^{j.\omega.t} \qquad 0<x<l_s$$

Camada 2

$$T_2(x,t)=u_2+v_2.x+\left[A_2.e^{\sigma_2.x}+B_2.e^{-\sigma_2.x}\right]e^{j.\omega.t} \qquad -l_2<x<0$$

Gás da célula

$$T_g(x,t)=u_g+v_g.x+\left[A_g.e^{\sigma_g.x}+B_g.e^{-\sigma_g.x}\right]e^{j.\omega.t} \qquad -l_g-l_2<x<-l_2$$

As expressões acima são compostas de duas classes diferentes de termos, sendo alguns deles os que descrevem uma variação na temperatura independente do tempo (componentes D.C.), e os demais possuem uma parte temporal oscilatória $e^{j.\omega.t}$ (componentes A.C.).

A intenção é calcular os coeficientes para as temperaturas em cada região aplicando as condições de contorno e continuidade apropriadas para o modelo. Com isso, consideram-se apenas os termos com dependência no tempo, já que o sinal fotoacústico se origina da incidência periódica de radiação, segundo o modelo R-G [3].

Tabela A.1. Condições de Contorno e Regularidade.

Continuidade da Temperatura	*Condições de Regularidade*	*Continuidade do Fluxo de Calor*
$\begin{cases} T_{ex}(l_S + l_1) = T_1(l_S + l_1), \\ T_1(l_S) = T_S(l_S), \\ T_S(0) = T_2(0), \\ T_2(-l_2) = T_g(-l_2). \end{cases}$	$\begin{cases} T_{ex}(\infty) = 0, \\ T_g(-\infty) = 0. \end{cases}$	$\begin{cases} \Phi_{ex}(l_S + l_1) = T_1(l_S + l_1), \\ \Phi_1(l_S) = T_S(l_S), \\ \Phi_S(0) = T_2(0), \\ \Phi_2(-l_2) = T_g(-l_2). \end{cases}$

Sendo o fluxo de calo dado pela lei de Fourier $\Phi_i(x) = -k_i \nabla T_i(x)$ que, para uma dimensão fica $\Phi_i(x) = -k_i \frac{dT_i}{dx}$, onde, k_i é a condutividade para cada meio. Após aplicar as condições de regularidade da tabela A.1, teremos que $A_{ex} = 0$ e $B_g = 0$, e a partir das condições de contorno obtemos o sistema de equações abaixo:

$$\begin{cases} A_1.e^{\sigma_1.(l_S+l_1)} - B_1.e^{-\sigma_1.(l_S+l_1)} + \in_3 .B_{ex}.e^{-\sigma_{ex}.(l_S+l_1)} = 0 \\ A_S.e^{\sigma_S.l_S} - B_S.e^{-\sigma_S.l_S} - \in_1 .A_1.e^{\sigma_1.l_S} + \in_1 .B_1.e^{-\sigma_1.l_S} = 0 \\ \in_S .A_2 - \in_S .B_2 - A_S + B_S = 0 \\ \in_2 A_g.e^{-\sigma_g.l_2} - A_2.e^{-\sigma_2.l_2} + B_2.e^{\sigma_2.l_2} = 0 \\ A_1.e^{\sigma_1.(l_S+l_1)} + B_1.e^{-\sigma_1.(l_S+l_1)} - B_{ex}.e^{-\sigma_{ex}(l_S+l_1)} = \dfrac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2} \\ A_S.e^{\sigma_S.l_S} + B_S.e^{-\sigma_S.l_S} - A_1.e^{\sigma_1.l_S} - B_1.e^{-\sigma_1.l_S} = -\dfrac{2.\lambda_1}{\sigma_1^2} \\ A_2 + B_2 - A_S - B_S = 0 \\ A_g.e^{-\sigma_g.l_2} - A_2.e^{-\sigma_2.l_2} - B_2.e^{\sigma_2.l_2} = 0 \end{cases}$$

Em que, $\in_1 = \frac{k_1.a_1}{k_S.a_S}$, $\in_2 = \frac{k_g.a_g}{k_2.a_2}$, $\in_3 = \frac{k_{ex}.a_{ex}}{k_1.a_1}$ e $\in_S = \frac{k_2.a_2}{k_S.a_S}$ são as razões das efusividades de cada meio, $\left(\in_{i,n} = \frac{k_i.\alpha_i^{-1/2}}{k_n.\alpha_n^{-1/2}} \right)$, com i e n representando cada meio considerado neste modelo teórico. Como o material metálico da camada 1 e o material da camada 2 é o mesmo e o gás da célula é igual o gás externo, então, podemos assumir que:

$$\in_1 = \in_S$$

$$\in_2 = \in_3$$

A partir disso, podemos escrever o sistema de equações na forma matricial, como segue:

$$\underset{\mathbf{a}}{\begin{bmatrix} e^{-\sigma_g.l_2} & -e^{-\sigma_2.l_2} & -e^{\sigma_2.l_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\sigma_S.l_S} & e^{-\sigma_S.l_S} & -e^{\sigma_1.l_S} & -e^{-\sigma_1.l_S} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{\sigma_1.(l_S+l_1)} & e^{-\sigma_1.(l_S+l_1)} & e^{-\sigma_{ex}.(l_S+l_1)} \\ \in_2 .e^{-\sigma_g.l_2} & -e^{-\sigma_2.l_2} & e^{\sigma_2.l_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \in_S & -\in_S & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\sigma_S.l_S} & -e^{-\sigma_S.l_S} & -\in_S .e^{\sigma_1.l_S} & \in_S .e^{-\sigma_1.l_S} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{\sigma_1.(l_S+l_1)} & -e^{\sigma_1.(l_S+l_1)} & \in_2 .e^{-\sigma_{ex}.(l_S+l_1)} \end{bmatrix}} \times \underset{\mathbf{c}}{\begin{bmatrix} A_g \\ A_2 \\ B_2 \\ A_S \\ B_S \\ A_1 \\ B_1 \\ B_{ex} \end{bmatrix}} = \underset{\mathbf{X}}{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -2.\lambda_1/\sigma_1^2 \\ 2.\lambda_1/\sigma_1^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}}$$

Com o auxílio do software Mathematica 7.0 da Wolfran Research [4] se calculou a matriz inversa de **a**, digitando as linhas de comando a seguir:

a.c = X

ai = Inverse[a]

I = a^{-1}a

c.I = cid → cid = ai.X

Ag **= cid [[1]],**

O coeficiente **Ag** é o primeiro termo do produto **ai.X**, tendo a seguinte forma:

$$\begin{aligned} A_g = \frac{-4e^{l_2(\sigma_2+\sigma_g)+l_S(2\sigma_1+\sigma_S)}(e^{l_1\sigma_1}-1)(1-\in_2+(1+\in_2)e^{l_1\sigma_1}\in_S \lambda_1}{} \\ ((2e^{l_2(\sigma_2+\sigma_g)+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2-1)(\in_S-1)+e^{2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2-1)^2(\in_S-1)+ \\ +2e^{2(l_1+l_S)\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)}(\in_2+1)(\in_S-1)+e^{2l_2\sigma_2+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2^2-1)(\in_S-1)- \\ -e^{2(l_1+l_S)\sigma_1+2l_2\sigma_2}(\in_2+1)^2(\in_S-1)^2-e^{2(l_1+l_S)\sigma_1}(\in_2^2-1)(\in_S-1)^2+ \\ +2e^{2l_S\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)}(\in_2-1)(\in_S+1)+2e^{2l_1\sigma_1+l_2(\sigma_2+\sigma_g)+2l_S.(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2+1)(\in_S+1)+ \\ +e^{2(l_1\sigma_1+l_2\sigma_2+l_S(\sigma_1+\sigma_S))}(\in_2+1)^2(\in_S+1)+e^{2l_1\sigma_1+2l_S(\sigma_1+\sigma_S)}(\in_2^2-1)(\in_S+1)- \\ -e^{2l_S\sigma_1}(\in_2-1)^2(\in_S^2-1)-e^{2l_S\sigma_1+2l_2\sigma_2}(\in_2^2-1)(\in_S^2-1))\sigma_1^2) \end{aligned}$$

Substituindo na solução para a temperatura do gás dentro da célula temos que:

$$\boxed{T_g(x,t) = u_g + v_g.x + A_g.e^{\sigma_g.x}.e^{j.\omega.t}}$$

Como só a parte temporal é responsável por gerar o efeito fotoacústico ficamos com:

$$\boxed{T_g(x,t) = A_g.e^{\sigma_g.x}.e^{j.\omega.t}}$$

A média espacial para a temperatura do gás pode ser determinada fazendo,

$$\overline{T}_g(t) = \frac{1}{L}\int_0^L T_{gA.C.}(x,t)dx$$

Com L sendo o período de integração espacial, ou seja, do modelo RG [3, 5 e 6] e respeitando a geometria do sistema apresentado na figura A.1, $L = -2\pi\mu_g$, portanto:

$$\overline{T}_g(t) = -\frac{A_g}{2\pi\mu_g}\int_0^{-2\pi\mu_g} e^{\sigma_g.x+j.\omega.t}dx$$

$$\overline{T}_g(t) = -\frac{A_g}{2\pi\mu_g\sigma_g}.e^{j.\omega.t}\left[e^{-2.\pi.\mu_g.\sigma_g} - 1\right]$$

Como $e^{-2.\pi} << 1$ logo,

$$\overline{T}_g(t) \approx \frac{A_g.e^{j.\omega.t}}{2\pi\mu_g\sigma_g} \rightarrow \overline{T}_g(t) \approx \frac{A_g.e^{j.\omega.t}}{2\pi\mu_g(1+j)a_g}$$

E recordando que $a_g = 1/\mu_g$, obtemos:

$$\overline{T}_g(t) \approx \frac{A_g.e^{j.\omega.t}}{2\pi(1+j)} \rightarrow \boxed{\overline{T}_g(t) = \frac{A_g.(1-j).e^{j.\omega.t}}{4\pi}}$$

Da fórmula de Euler, $e^{\pm j\tau} = \cos(\tau) \pm j.sen(\tau)$, temos que:

$$e^{-\frac{\pi}{4}j} = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j.sen\left(\frac{\pi}{4}\right) \rightarrow e^{-\frac{\pi}{4}j} = \frac{\sqrt{2}}{2} - j.\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$e^{-\frac{\pi}{4}j} = \frac{\sqrt{2}}{2}(1-j)$$

Multiplicando a ultima expressão por $2/\sqrt{2}$ temos:

$$\frac{2}{\sqrt{2}}e^{-\frac{\pi}{4}j} = (1-j)$$

Substituindo na expressão para a variação média da temperatura chegamos a:

$$\boxed{\overline{T}_g(t) = \frac{A_g.e^{j\left(\omega.t-\frac{\pi}{4}\right)}}{2\sqrt{2}\pi}}$$

Podemos agora estimar a variação de pressão dentro da célula fotoacústica. Aplicando a lei do gás ideal,

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\overline{T}(t)}{T_0} = \frac{\mu_g A_g}{\sqrt{2}T_0} e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}$$

Onde, T_0 é a temperatura nas paredes da célula, que normalmente se iguala a temperatura ambiente, ou do ar externo.

Considerando que o gás dentro da célula se expanda e se comprima adiabaticamente, conforme a variação de pressão entre 0 e $-2\pi\mu_g$, então podemos aplicar a lei do gás adiabático, $PV^{\gamma} = Cons\tan te$. Com P sendo a pressão, V o volume de gás e γ a razão entre os calores específicos c_p / c_v.

Portanto a variação de pressão será:

$$\frac{d\left[PV^{\gamma}\right]}{dt} = \frac{d\left[Cons\tan te\right]}{dt} \rightarrow \frac{dP}{dt}.V^{\gamma} + P\gamma V^{\gamma-1}\delta V(t) = 0$$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P\gamma V^{\gamma-1}\delta V(t)}{V^{\gamma}} \rightarrow \frac{dP}{dt} = -\frac{P_0\gamma\delta V(t)}{V_0} \rightarrow \delta P(t) = -\frac{P_0\gamma\delta x(t)}{(-l_g)}$$

Ou

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \mu_g A_g}{\sqrt{2}.T_0.l_g} .e^{j.\left(\omega.t - \frac{\pi}{4}\right)}$$

Como $\mu_g = \frac{1}{a_g}$ então ficamos com:

$$\boxed{\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 A_g}{\sqrt{2}.T_0.l_g.a_g} .e^{j.\left(\omega.t - \frac{\pi}{4}\right)}}$$

Na realidade, a variação de pressão que ocorre na cavidade acústica, $\Delta P(t)$, é dada pela parte real de $\delta P(t)$. Logo, o calculo do quadrado do módulo de $\delta P(t)$ foi feito também com auxilio do software Mathematica 7.0, onde a expressão geral para o sinal fotoacústico (S_T) é dada pela parte não temporal de $\left|\delta P\right|^2$:

$$\boxed{S_T = S_0.A_g(f)}$$

Onde, $S_0 = \frac{\gamma.P_0}{2.\sqrt{2}.l_g.T_0.a_g}$.

A.3. Referências

1. D. P. Almond and P. M. Patel; “Photothermal Science and Techniques”. Chapman & Hall (1996).
2. Velasco, D. S.; “Modelo Teórico para a Técnica de Dois Feixes Aplicado a Amostras de Duas Camadas”. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2006).
3. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment". Science, 190: 556-557 (1975).
4. http://www.wolfram.com/ (Acessado em 16/01/2011)
5. A. Rosencwaig and A. Gersho; "Theory of the Photoacoustic Effect With Solids". Journal of Applied Physics, 47(1): 64 (1976).
6. A. Rosencwaig; “Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy”. John Wiley & Sons, New York, (1980).