



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Mário Anselmo Pereira Neto

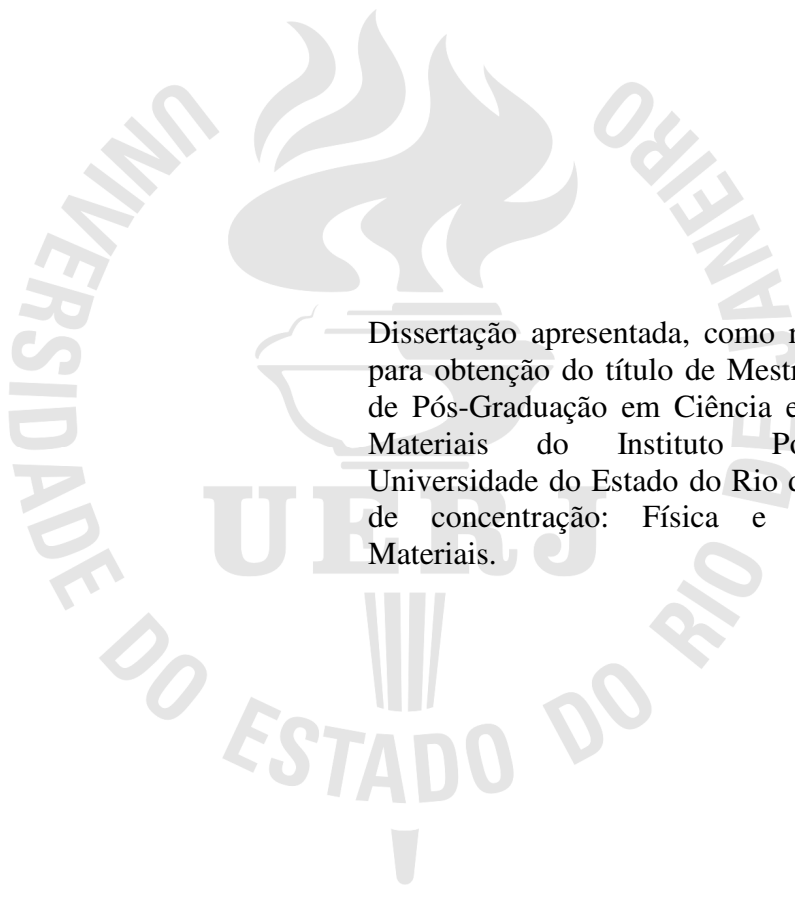
**Desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico utilizando dois  
microfones: aplicações em medidas de difusividade térmica**

Nova Friburgo

2011

Mário Anselmo Pereira Neto

**Desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico utilizando dois microfones:  
aplicações em medidas de difusividade térmica**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Norberto Cella

Nova Friburgo

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

P436 Pereira Neto, Mário Anselmo.  
Desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico  
utilizando dois microfones: aplicações em medidas de difusividade  
térmica / Mário Anselmo Pereira Neto. - 2011.  
96 f. : il.

Orientador: Norberto Cella.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Difusividade térmica – Teses. 2. Propriedades térmicas –  
Teses. 3. Calor – transmissão - Teses. 4. Acústica – Teses. I. Cella,  
Norberto. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto  
Politécnico. III. Título.

CDU 536.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Mário Anselmo Pereira Neto

**Desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico utilizando dois microfones:  
aplicações em medidas de difusividade térmica**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovado em 06 de setembro de 2011.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Norberto Cella (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Helion Vargas  
Laboratório de Ciências Físicas - UENF

---

Prof. Dr. Fernando Reizel Pereira  
Escola Superior de Desenho Industrial - UERJ

Nova Friburgo

2011

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força que me ajudou a superar as dificuldades do caminho e a sempre continuar caminhando.

Ao meu orientador, Prof. Norberto Cella, pela amizade, pelos conhecimentos transmitidos, pelo empenho e pela confiança durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais, Mário e Denise, pelo incentivo e pelo apoio incondicional.

A minha namorada, Marini, pelo apoio e pela paciência nos momentos de ausência.

Ao Prof. Fernando Reiszal, pela ajuda na construção do programa de interfaceamento do sistema utilizando a plataforma LabVIEW.

Ao Umberto e ao Jorge, técnicos da Oficina Mecânica do Instituto Politécnico, pelo bom trabalho na confecção da célula fotoacústica projetada e das amostras metálicas utilizadas ao longo do trabalho.

Ao Aluísio, técnico do Laboratório de Eletrônica do Instituto Politécnico, pelo apoio na confecção dos circuitos elétricos dos microfones e por tantas outras ajudas durante o tempo em que éramos vizinhos de laboratório.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo.

E, finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

PEREIRA NETO, Mário Anselmo. *Desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico utilizando dois microfones: aplicações em medidas de difusividade térmica*. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2011.

Neste trabalho, desenvolveu-se um sistema de detecção fotoacústico para medidas simultâneas e independentes dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, utilizando dois microfones e um único feixe de excitação. Utiliza-se a diferença de fase entre estes sinais para a determinação da difusividade térmica de materiais, com base na abordagem teórica da técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes (T2F). Na metodologia apresentada não há a necessidade de se alternar o feixe de excitação entre as faces da amostra. Esta característica torna mais rápido o procedimento de medida e simplifica o monitoramento automatizado de processos dinâmicos que afetam a difusividade térmica do material, como a cura de resinas poliméricas. É apresentado o procedimento utilizado para determinar a diferença entre as fases intrínsecas dos microfones e o método empregado para compensar tal diferença e, assim, obter a defasagem entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. O sistema de detecção desenvolvido é avaliado em medidas de difusividade térmica de amostras metálicas (aço inoxidável AISI 304 e aço SAE 1020) e poliméricas (polipropileno e polietileno de baixa densidade). Os resultados obtidos concordam de forma satisfatória com dados disponíveis na literatura. Finalmente, a aplicação do sistema proposto ao monitoramento de cura de amostras de resina epóxi indicou sua potencialidade de acompanhar, em tempo real, este tipo de processo dinâmico.

Palavras-chave: Caracterização de materiais. Fotoacústica. Técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes. Propriedades térmicas. Difusividade térmica. Instrumentação.

## ABSTRACT

In this work, a photoacoustic detection system was developed for simultaneous and independent measurements of both front and rear photoacoustic signals, using two microphones and a single beam illumination mode. The phase-lag between these signals is used in the determination of thermal diffusivity of materials, based on the theoretical approach of the Two-Beam Phase-Lag technique. In the experimental setup presented in this work there is no need to alternate the light beam between the sample surfaces. This feature provides faster measurements and simplify the automated monitoring of dynamic processes that affect the material thermal diffusivity, as crosslinking processes. The procedure to determine the difference between the intrinsic phases of the microphones is presented, as well as the method to compensate this difference and to obtain the phase-lag between front and rear photoacoustic signals. The developed detection system is tested in thermal diffusivity measurements of metallic (AISI 304 stainless steel and SAE 1020 steel) and polymeric (polypropylene and low-density polyethylene) samples. The results are in good agreement with the available literature values. Finally, the system here proposed is applied in studies of epoxy resin curing, which shows its potentiality for real-time monitoring of dynamic process.

Keywords: Materials characterization. Photoacoustics. Two-Beam Phase-Lag technique. Thermal properties. Thermal diffusivity. Instrumentation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema de uma célula fotoacústica convencional, com formato cilíndrico, vista em corte, operando no modo de iluminação dianteira ..... 16
- Figura 2 - Diagrama esquemático de uma típica bancada de experimentos fotoacústicos .. 18
- Figura 3 - Diagrama esquemático ilustrando os três principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica ..... 19
- Figura 4 - Configuração experimental utilizada na técnica T2F. No arranjo mostrado, a disposição dos obstáculos removíveis permite a detecção do sinal fotoacústico traseiro ..... 30
- Figura 5 - Dependência da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro com o parâmetro  $l_s a_s$ , prevista pelo modelo de Difusão Térmica (Eq. 33). Tal dependência, mostrada pela curva contínua, é comparada com a função identidade, mostrada pela curva tracejada ..... 32
- Figura 6 - Fotografia mostrando a célula fotoacústica construída ..... 33
- Figura 7 - (a) Desenho em perspectiva e (b) vista em corte da célula fotoacústica desenvolvida neste trabalho. Componentes: (1) microfone 1; (2) microfone 2; (3) plugue para microfone; (4) pino para vedação do canal de alívio de sobrepressão; (5) amostra; (6) janela transparente; (7) metade inferior do porta-amostra; (8) metade superior do porta-amostra; (9) câmara fotoacústica 1; (10) câmara fotoacústica 2; (11) fixador da janela e encaixe para fibra óptica; (12) metade inferior do corpo principal da célula; (13) metade superior do corpo principal da célula; (14) *o-ring* de vedação ..... 34
- Figura 8 - Modos de fixação da amostra utilizados neste trabalho: (a) modo de fixação 1, (b) modo de fixação 2 e (c) modo de fixação 3 ..... 36
- Figura 9 - Circuito elétrico utilizado com os microfones de eletreto comerciais ..... 38
- Figura 10 - Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados. É ilustrado um dos modos possíveis de iluminação, ou seja, pela câmara 2. Entretanto, o outro modo de iluminação, pela câmara 1, também é utilizado ..... 39
- Figura 11 - Interface gráfica da primeira versão do programa desenvolvido, para análise dos sinais em intervalos de frequência de modulação ..... 41
- Figura 12 - Interface gráfica da segunda versão do programa desenvolvido, para o monitoramento dos sinais ao longo do tempo, para uma frequência de modulação fixa ..... 42



Figura 13 - Preparação das amostras poliméricas para que o experimento respeitasse as condições de opacidade e absorção na superfície, requeridas pela abordagem teórica da técnica T2F .....	43
Figura 14 - Primeira configuração do conjunto utilizado para moldagem das amostras de sistema epóxi .....	44
Figura 15 - Segunda configuração do conjunto utilizado para moldagem das amostras de sistema epóxi .....	45
Figura 16 - Desenho ilustrando o posicionamento, no porta-amostra, da haste cilíndrica utilizada para a determinação da diferença entre as fases intrínsecas dos microfones 1 e 2 .....	48
Figura 17 - Diferença entre as fases intrínsecas dos microfones em função da frequência de modulação, utilizando-se os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2 .....	49
Figura 18 - Formas de onda dos sinais detectados pelo microfone 1 (linha azul) e pelo microfone 2 (linha laranja), para uma frequência de modulação de 45 Hz, utilizando-se a haste cilíndrica de aço no lugar da amostra .....	50
Figura 19 - Comparação entre a metade da diferença entre as medidas de $\Delta\phi$ nos modos de iluminação pela câmara 1 e 2, utilizando-se uma amostra de aço inoxidável AISI 304, e a diferença $\varepsilon_\phi$ , obtida utilizando-se a haste de aço e as câmaras acusticamente conectadas .....	52
Figura 20 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304, 375 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 1 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	54
Figura 21 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304, 375 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	56
Figura 22 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304, 375 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	56
Figura 23 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de aço SAE 1020, 540 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	58

Figura 24 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de aço SAE 1020, 540 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	59
Figura 25 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de polipropileno (PP), 187 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	61
Figura 26 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de polipropileno, 187 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	62
Figura 27 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	64
Figura 28 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada $l_s a_s$ , de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220 $\mu m$ de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2 .....	64
Figura 29 - Amplitude do sinal fotoacústico dianteiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13) .....	67
Figura 30 - Amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13) .....	67
Figura 31 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13) .....	68
Figura 32 - Amplitude do sinal fotoacústico dianteiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70) .....	72
Figura 33 - Amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70) .....	72
Figura 34 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70) .....	73

- Figura 35 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$  para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70) ..... 74
- Figura 36 - Difusividade térmica em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70). A frequência de modulação utilizada foi de 5 Hz ..... 75

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Material e espessura das amostras usadas em medidas de difusividade térmica 43
- Tabela 2 - Resina, endurecedor, razão mássica em partes de endurecedor para cada 100 partes de resina (phr), diâmetro e espessura média das amostras usadas nos testes de monitoramento de cura ..... 46
- Tabela 3 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de aço inoxidável AISI 304, 375  $\mu m$  de espessura, para os modos de fixação 1, 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $3,85 \times 10^{-6} m^2/s$ , com incerteza recomendada de 10 % (TOULOUKIAN *et al.*, 1973) ..... 57
- Tabela 4 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de aço SAE 1020, 540  $\mu m$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $1,36 \times 10^{-5} m^2/s$ , com incerteza recomendada de 10 % (CALLISTER JR., 2008) ..... 59
- Tabela 5 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de polipropileno (PP), 187  $\mu m$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $0,80 \times 10^{-7} m^2/s$ , com incerteza recomendada de 10 % (TOULOUKIAN *et al.*, 1973) ..... 62
- Tabela 6 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220  $\mu m$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $1,60 \times 10^{-7} m^2/s$ , com incerteza recomendada de 10 % (TOULOUKIAN *et al.*, 1973) ..... 65

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1	<b>A TÉCNICA FOTOACÚSTICA</b> .....	16
1.1	<b>Conceitos gerais</b> .....	16
1.2	<b>Mecanismos de geração do sinal fotoacústico</b> .....	19
1.3	<b>O modelo de Difusão Térmica (RG)</b> .....	20
1.4	<b>A técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes (T2F)</b> .....	29
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
2.1	<b>Desenvolvimento da célula fotoacústica</b> .....	33
2.1.1	<u>Projeto e construção</u> .....	33
2.1.2	<u>Modos de fixação das amostras</u> .....	35
2.1.3	<u>Sistema de detecção</u> .....	38
2.2	<b>Desenvolvimento do sistema de aquisição de dados</b> .....	39
2.3	<b>Amostras utilizadas</b> .....	42
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	47
3.1	<b>Caracterização da célula fotoacústica</b> .....	47
3.2	<b>Medidas de difusividade térmica</b> .....	53
3.2.1	<u>Aço inoxidável AISI 304</u> .....	54
3.2.2	<u>Aço SAE 1020</u> .....	58
3.2.3	<u>Polipropileno (PP)</u> .....	61
3.2.4	<u>Polietileno de baixa densidade (LDPE)</u> .....	63
3.3	<b>Monitoramento de cura de resinas epóxi</b> .....	66
3.3.1	<u>Monitoramento 1</u> .....	66
3.3.2	<u>Monitoramento 2</u> .....	70
4	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	77
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80
	<b>APÊNDICE A - Desenhos técnicos da célula fotoacústica desenvolvida</b> .....	83
	<b>APÊNDICE B - Diagramas de blocos dos programas de interfaceamento do sistema</b> .....	91

## INTRODUÇÃO

Atualmente uma grande variedade de técnicas de caracterização de materiais encontra-se disponível na literatura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1986), dando suporte ao desenvolvimento da ciência e da tecnologia em materiais. Tais técnicas podem ser entendidas como métodos de conhecer e quantificar determinada resposta (reação) de um material, quando este é submetido a um certo estímulo externo (ação) (CALLISTER JR., 2008). A análise destas respostas, com o apoio de ferramentas matemáticas e do conhecimento físico do fenômeno, geralmente proporciona a obtenção de propriedades específicas do material sob estudo, o que, por conseguinte, permite verificar se este é adequado ou não para uso em determinada aplicação prática.

Dentre as várias propriedades características dos materiais, uma importante classe é a das propriedades térmicas. Especificamente no que se refere a estudos de transferência de calor, destaca-se a propriedade *difusividade térmica*,  $\alpha$ , a qual expressa a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação a sua capacidade de armazená-la (INCROPERA; DEWITT, 2003). Assim, quanto mais elevado for o valor desta propriedade térmica, mais rapidamente o calor pode se difundir por um meio material, o que significa que um pulso de temperatura provocado em certo ponto deste meio, se faria sentir em menos tempo em outro ponto afastado por uma dada distância. Dentre as técnicas utilizadas para se determinar a difusividade térmica de um material, estão as baseadas no chamado *efeito fotoacústico* (ROSENCWAIG, 1980).

No efeito fotoacústico, uma amostra do material sob análise fica contida em uma célula hermeticamente fechada e é estimulada por um feixe de radiação eletromagnética, modulado em uma determinada frequência. Após a energia luminosa ser absorvida pela amostra, há uma desexcitação não radiativa, gerando fontes de calor dentro do material. Ao se difundir, parte deste calor atinge a superfície da amostra e aquece uma fina camada fronteira de ar, a qual expande-se momentaneamente e eleva a pressão no interior da célula. Devido ao fato da excitação ser modulada, durante o tempo sem incidência de radiação, a camada fronteira se resfria e se contrai, e a pressão na câmara volta ao seu valor de equilíbrio. Tal processo causa a formação de ondas de pressão, cujo sinal pode ser detectado por um microfone instalado na parede da célula. Esta é a explicação para o efeito fotoacústico, segundo o modelo de Difusão Térmica ou modelo RG, proposto por Rosencwaig e Gersho

(1976). Este efeito pode ser observado por inúmeras maneiras, além da detecção feita por microfones (técnicas fotoacústicas). Ou seja, sensores piro e piezoelétricos, dentre outros, podem ser utilizados para observar, em primeira instância, as variações de temperatura na amostra. Desta forma, o efeito fotoacústico pode ser denominado, de forma mais abrangente, como *efeito fototérmico* (técnicas fototérmicas), assim como ilustrado por Vargas e Miranda (1988, 2003).

A fotoacústica é uma técnica versátil por oferecer a possibilidade de estudo tanto de propriedades ópticas quanto térmicas. No que diz respeito ao estudo de propriedades térmicas, a técnica baseia-se no fato do sinal fotoacústico depender da difusão do calor dentro da amostra.

Esta difusão do calor pode ser detectada de dois modos distintos. O primeiro é aquele em que a detecção do calor difundido se dá no mesmo lado da face iluminada da amostra (iluminação dianteira). Neste caso, o sinal detectado é chamado de sinal fotoacústico dianteiro. O segundo é aquele em que a detecção do calor difundido se dá no lado oposto ao da face iluminada da amostra (iluminação traseira). Neste caso, o sinal detectado é chamado de sinal fotoacústico traseiro.

Tratando-se especificamente da determinação da difusividade térmica, duas classes principais de métodos fotoacústicos podem ser utilizadas (VARGAS; MIRANDA, 2003). Na primeira, analisa-se a variação do sinal fotoacústico traseiro em uma varredura da frequência de modulação, com respeito à atenuação da amplitude ou à mudança de fase do sinal gerado pela onda de calor que atravessa a espessura da amostra. Na segunda, analisa-se o tempo de difusão do calor nos dois modos de iluminação.

No que se refere a esta segunda classe de métodos fotoacústicos, encontram-se na literatura exemplos de alguns arranjos experimentais para a obtenção dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Em um trabalho publicado por Pessoa *et al.* (1986), foi apresentada a chamada técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes (T2F), na qual a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro é utilizada para se determinar a difusividade térmica da amostra. No arranjo utilizado por esta técnica, um feixe de luz de excitação é dividido em dois por um divisor de feixes, sendo em seguida os feixes resultantes direcionados para cada uma das faces dianteira e traseira da amostra, com a ajuda de espelhos. Entretanto, com o uso de obstáculos removíveis, permite-se que apenas um destes feixes incida sobre cada face da amostra de cada vez, proporcionando a aquisição alternada dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Em outro trabalho, publicado por Thomas, Isaac e Philip (1995), propôs-se que esta aquisição alternada dos sinais fosse alcançada com a

utilização de um único feixe de excitação e com o giro da célula fotoacústica de 180°, de forma a se alternar a face iluminada da amostra. Em ambos os métodos, a aquisição dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro ocorre, portanto, de forma independente, porém não simultânea, devido ao fato de se dispor de apenas uma única câmara fotoacústica, conectada a um único microfone e justaposta a apenas uma das faces da amostra. Isto torna necessária uma intervenção mecânica no aparato experimental para proporcionar a aquisição alternada dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Por outro lado, no trabalho de Krueger *et al.* (1987), apresenta-se uma configuração de célula em que ambas as faces da amostra permanecem inseridas em uma única câmara fotoacústica. Um único feixe de excitação incide sobre uma das faces da amostra e produz um sinal, captado por um único microfone, que é a mistura dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Isto proporciona, portanto, que a detecção destes sinais ocorra de forma simultânea, porém não independente, exigindo uma modelagem computacional complexa para realizar a separação dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um sistema de detecção fotoacústico para a aquisição simultânea e independente dos sinais dianteiro e traseiro, utilizando-se dois microfones e um único feixe de excitação. No sistema proposto, duas câmaras fotoacústicas e a amostra são justapostas de tal forma que cada face da amostra permanece voltada para uma das câmaras fotoacústicas. Uma vez iluminada uma das faces da amostra, os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro são captados de forma simultânea e independente por cada um dos microfones, acoplados a cada uma das câmaras. A mesma abordagem teórica da técnica T2F é utilizada para a determinação da difusividade térmica de materiais, sem a necessidade, entretanto, de se alternar a iluminação entre as faces da amostra para se obter a diferença de fase entre os sinais dianteiro e traseiro. Com isso, espera-se contribuir com um método mais rápido para medidas de difusividade térmica e que facilite a automação do monitoramento de processos dinâmicos em que esta propriedade térmica é afetada, como na cura de resinas poliméricas. Destaca-se que a proposta de tal sistema de detecção fotoacústico foi previamente discutida, com uma abordagem de modelagem computacional, no trabalho de Pereira Neto e Cella (2010).

Em relação à organização do presente texto, no capítulo 1, é realizada uma descrição mais detalhada sobre a técnica Fotoacústica, de forma a tornar mais clara a compreensão de conceitos básicos contidos no desenvolvimento deste trabalho. São apresentados os principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico, o modelo de Difusão Térmica (RG), os aspectos experimentais da técnica e o método de medida de difusividade térmica conhecido como T2F.



Em seguida, no capítulo 2, trata-se do desenvolvimento experimental envolvido no trabalho. É apresentado o projeto da célula fotoacústica desenvolvida, abordando-se suas características construtivas, os modos possíveis de fixação das amostras e detalhes de seu sistema de detecção. Além disso, apresentam-se o desenvolvimento do sistema de aquisição de dados e as amostras utilizadas nos experimentos.

No capítulo 3, são expostos e discutidos os resultados dos testes de aplicação do aparato proposto. Inicialmente, apresentam-se testes preliminares realizados no sentido de caracterizar a célula fotoacústica desenvolvida. Em seguida, o sistema é testado em medidas de difusividade térmica de algumas amostras, sendo os resultados experimentais comparados aos valores disponíveis na literatura para os mesmos materiais. Por fim, apresenta-se a aplicação do sistema ao monitoramento da cura de resinas epóxi.

Finalmente, no capítulo 4, com base nos resultados experimentais, são apresentadas as conclusões reunidas acerca do desempenho do sistema de detecção fotoacústico desenvolvido. Além disso, discutem-se sugestões para o aprimoramento do sistema, bem como são levantadas possibilidades para sua aplicação em trabalhos futuros.

# 1 A TÉCNICA FOTOACÚSTICA

## 1.1 Conceitos gerais

O princípio da técnica Fotoacústica foi descoberto acidentalmente por Alexander Graham Bell no final do século XIX, mas sua utilização ganhou grande impulso apenas a partir de meados da década de 1970, quando o efeito fotoacústico para amostras sólidas e líquidas foi sistematizado em modelos físico-matemáticos (ROSENCWAIG, 1980). Um dos principais modelos que descrevem o efeito fotoacústico foi proposto por Rosencwaig e Gersho (1976), e ficou conhecido como modelo RG ou modelo de Difusão Térmica. Segundo esta abordagem, a luz absorvida periodicamente pela amostra é total ou parcialmente convertida em calor por desexcitação não radiativa. Esta energia térmica modulada difunde-se para a camada fronteira de gás (Fig. 1), gerando seu aquecimento e resfriamento, e consequentemente sua dilatação e contração, também periódicos. Forma-se, portanto, uma espécie de pistão térmico sobre o restante da coluna de gás, o qual produz ondas de pressão que podem ser detectadas pelo microfone instalado na parede da célula, conforme pode ser visto na Fig. 1.

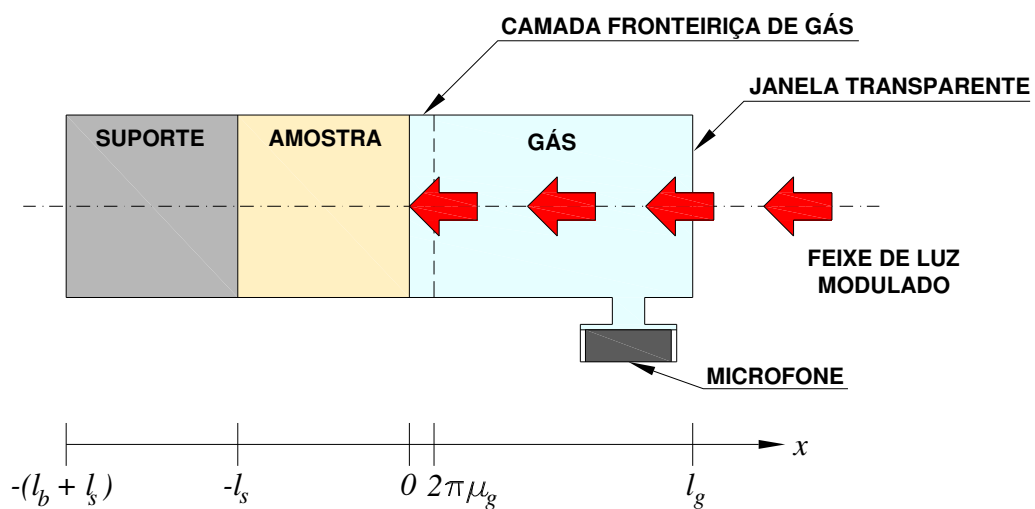


Figura 1 - Esquema de uma célula fotoacústica convencional, com formato cilíndrico, vista em corte, operando no modo de iluminação dianteira.

A partir da proposição do modelo RG e de outros modelos complementares do mecanismo de geração do sinal fotoacústico, a técnica, até então limitada a análises de gases, alcançou grande aplicabilidade em diversos ramos da ciência e da tecnologia, como em estudos de materiais de engenharia, análises de reações químicas, e pesquisas biológicas e medicinais, conforme mostrado em livros e artigos de revisão na literatura, como os de Rosencwaig (1980), Vargas e Miranda (1988, 2003), Mandelis e Hess (1996) e Talaat (2008).

Como o sinal obtido pela técnica fotoacústica depende diretamente da parcela da luz absorvida que é convertida em calor na amostra, e isto por sua vez varia com o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, uma de suas aplicações é a determinação de espectros ópticos de absorção e de excitação de materiais (TRONCONI *et al.*, 2004). Por outro lado, a técnica também pode ser utilizada para o estudo de processos complementares à desexcitação não radiativa na forma de calor, como por exemplo a fluorescência (MERKLE; POWELL, 1977). Além disso, o sinal fotoacústico também é fortemente dependente do processo de difusão do calor na amostra, o que permite o uso da técnica na determinação de propriedades térmicas, como a difusividade térmica (LEITE *et al.*, 1987; BENTO *et al.*, 1987), e no monitoramento de processos em que o sinal seja afetado pela variação destas propriedades, como as transições de fase (FLORIAN *et al.*, 1978; SIQUEIRA *et al.*, 1980; KORPIUN *et al.*, 1980; GUZZO, 2010). Finalmente, a profundidade da amostra a partir da qual o calor gerado ainda consegue atingir a interface amostra-gás (Fig. 1) de forma modulada depende da frequência de modulação da radiação eletromagnética. Assim, outra importante aplicação da técnica Fotoacústica é a análise não destrutiva de perfis de profundidade e a determinação de espessuras de camadas e filmes finos (ADAMS; KIRKBRIGHT, 1977).

Comparada a outras técnicas espectroscópicas, a Fotoacústica apresenta algumas vantagens. Entre elas, está o fato de sua resposta não ser afetada pela parcela de radiação transmitida ou dispersa pelo material sob estudo, já que o sinal depende apenas da energia absorvida e convertida em calor. Isto possibilita, por exemplo, a análise de amostras altamente transparentes (gases), difusas (pós), ou opacas (metais). Outra grande vantagem é o fato do detector da radiação eletromagnética ser a própria amostra, por se tratar de uma técnica de absorção. Desta forma, é possível o estímulo da amostra por uma larga faixa do espectro eletromagnético, sem a necessidade de trocas do sistema de detecção. Dentre algumas das limitações da técnica, destacam-se a necessidade de se usar uma fonte de radiação de intensidade razoável (pelo menos  $10\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) e de que a janela óptica da célula tenha boa transparência à radiação no comprimento de onda de interesse (ROSENCWAIG, 1980).

Do ponto de vista instrumental, a técnica Fotoacústica é uma técnica de bancada, possuindo uma montagem simples e flexível. Um arranjo típico é apresentado na Fig. 2.

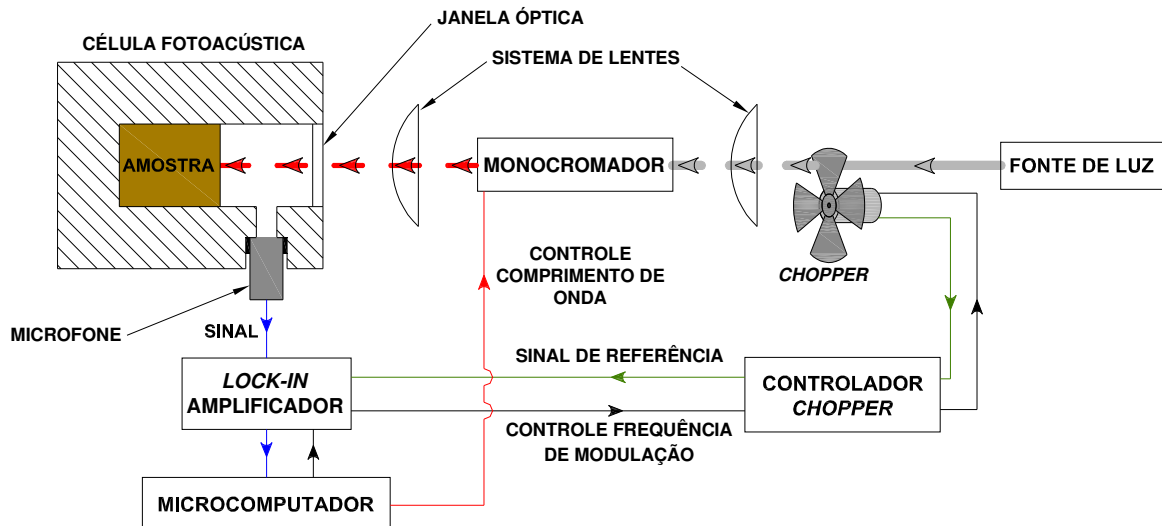


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma típica bancada de experimentos fotoacústicos.

Neste arranjo, a radiação eletromagnética emitida por uma fonte é modulada em determinada frequência por um modulador eletromecânico, também conhecido como *chopper*. Em seguida, o feixe modulado atravessa um monocromador, responsável pela seleção do comprimento de onda de interesse. Finalmente, este feixe, agora modulado e monocromático, é focalizado sobre a amostra contida na célula fotoacústica, passando através de uma janela transparente ao comprimento de onda utilizado. O sinal proveniente da estimulação da amostra pelos pulsos de luz é, então, captado pelo microfone acoplado à célula, sendo amplificado e medido por um amplificador *lock-in*. Para que a leitura do *lock-in* seja sincronizada com a frequência em que a amostra é estimulada, ele recebe um sinal de referência enviado pelo *chopper*. Para o registro e processamento dos dados lidos pelo *lock-in*, um microcomputador é utilizado. Este também é empregado para controlar a frequência de modulação do *chopper*, em conjunto com o *lock-in*, e para ajustar o monocromador de acordo com o comprimento de onda de interesse.

## 1.2 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Como o próprio nome sugere, o efeito fotoacústico consiste na produção de ondas de pressão em uma câmara fechada, como consequência da absorção periódica de luz pela amostra. Tal efeito pode ocorrer de acordo com diferentes mecanismos de geração, estando os principais deles ilustrados na Fig. 3.

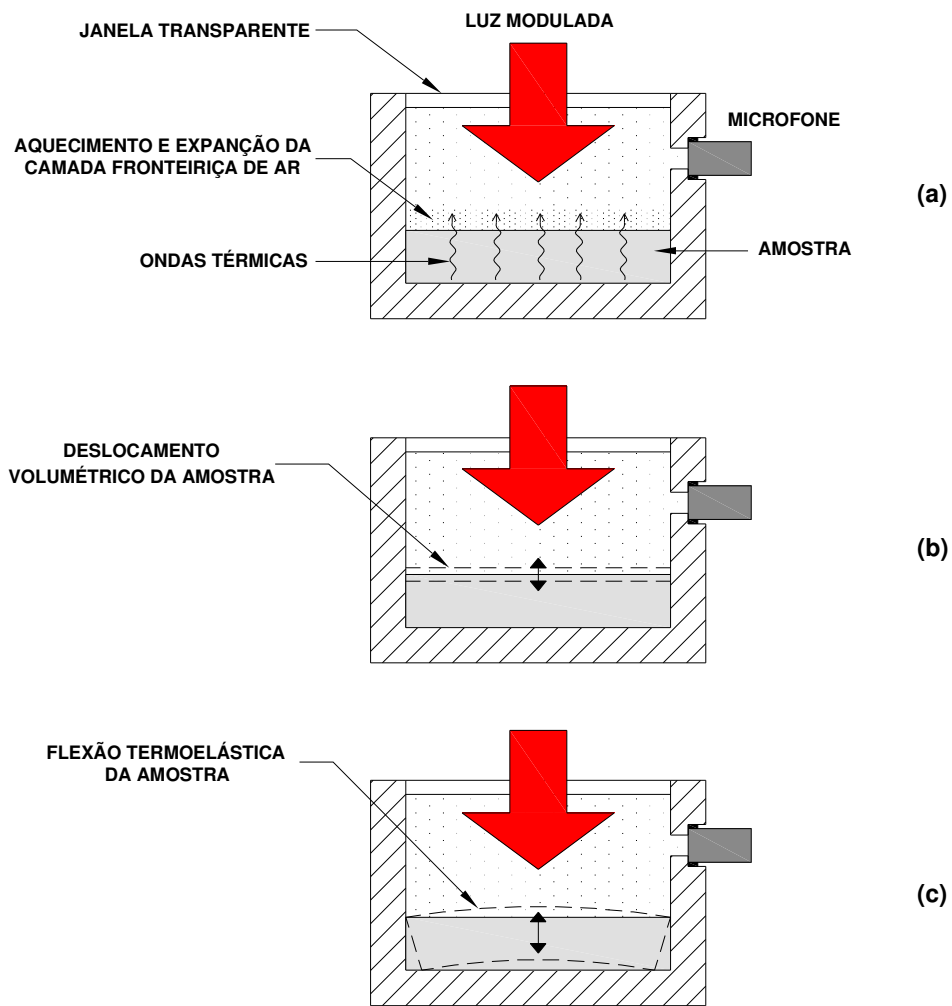


Figura 3 - Diagrama esquemático ilustrando os três principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica.

O primeiro mecanismo, ilustrado na Fig. 3a, é o de difusão térmica, também conhecido como pistão térmico. Este foi sistematizado no modelo de Difusão Térmica ou modelo RG por Rosencwaig e Gersho (1976), tendo sido apresentado na seção 1.1.

O segundo mecanismo, ilustrado na Fig. 3b, é o de expansão térmica, também chamado pistão mecânico. Nele, o aquecimento periódico, gerado pela desexcitação não radiativa nos pontos onde há absorção da radiação incidente, é a causa da expansão térmica da amostra como um todo. Esta expansão volumétrica modulada da amostra e o conseqüente deslocamento cíclico de sua superfície sobre a coluna de gás produzem, então, ondas de pressão no interior da célula fotoacústica, também na mesma frequência de modulação da excitação luminosa. Tal mecanismo foi sistematizado por McDonald e Wetsel (1978) no chamado modelo de Expansão Térmica ou MW2.

Finalmente, o terceiro mecanismo de produção do sinal fotoacústico, ilustrado na Fig. 3c, é o de flexão termoelástica. Basicamente, considera-se que um gradiente de temperatura forma-se na amostra, na sua direção longitudinal, devido à absorção não homogênea dos pulsos luminosos e à desexcitação não radiativa do material ao longo de sua espessura. Tal gradiente de temperatura, por sua vez, formado periodicamente, é responsável por uma expansão não uniforme da amostra, o que leva a uma flexão conforme a mostrada na Fig. 3.c. Esta flexão da amostra, sendo também modulada, desloca a coluna de gás e provoca ondas de pressão no interior da célula, na mesma frequência de modulação da radiação eletromagnética incidente. Este mecanismo foi descrito por Rousset, Lepoutre e Bertrand (1983) no chamado modelo de Flexão Termoelástica.

Apesar de a difusão térmica ser o mecanismo mais comumente considerado como responsável pela geração do sinal fotoacústico (BENTO *et al.*, 2002), de fato, na maioria das situações, outros mecanismos, como os descritos acima, também estão presentes simultaneamente. No entanto, dependendo das condições experimentais, como parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da amostra, pode-se em alguns casos fazer com que um dado mecanismo prevaleça sobre os demais. Isto possibilita a interpretação dos resultados a partir da escolha de um dado modelo que descreva corretamente o experimento.

A seguir, será descrito em detalhes o modelo de Difusão Térmica (RG), pois nele se baseia este trabalho.

### 1.3 O modelo de Difusão Térmica (RG)

Para a descrição do modelo de Difusão Térmica (RG), considera-se inicialmente a Fig. 1, que representa esquematicamente uma célula fotoacústica convencional, com formato

cilíndrico, operando no modo de iluminação dianteira. Nela, a amostra, de comprimento  $l_s$ , permanece por um lado apoiada sobre um material suporte, de comprimento  $l_b$ , e pelo outro em contato com uma coluna de gás, de comprimento  $l_g$ . É importante destacar que estes mesmos subscritos, provenientes, respectivamente, das iniciais de *sample*, *backing* e *gas*, serão usados neste texto para simbolizar outras grandezas relacionadas a estas mesmas regiões.

Por outro lado, o feixe de radiação eletromagnética modulado, utilizado para excitar a amostra, tem sua intensidade descrita por:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(\omega t)], \quad (1)$$

sendo  $I_0$  a intensidade máxima do feixe, dada em  $W/m^2$ ,  $\omega$  sua frequência angular de modulação definida pelo *chopper*, dada em  $rad/s$ , e  $t$  o tempo, dado em  $s$ .

**Hipótese I:** Supõe-se que a janela e o gás são transparentes à radiação eletromagnética incidente, e que a absorção ocorre somente na amostra.

Levando-se em consideração a hipótese I, a intensidade da radiação ao longo da região da amostra pode ser expressa empregando-se a Lei de Beer-Lambert (SWINEHART, 1962):

$$I(x, t) = e^{\beta x} I(t), \quad -l_s \leq x \leq 0, \quad (2)$$

em que  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica característico do material, dado em  $m^{-1}$ , e  $x$  é a variável espacial, dada em  $m$ .

Substituindo-se a Eq. (1) na Eq. (2), a intensidade de radiação ao longo da espessura da amostra pode ser reescrita como:

$$I(x, t) = \frac{1}{2} I_0 e^{\beta x} [1 + \cos(\omega t)], \quad -l_s \leq x \leq 0. \quad (3)$$

**Hipótese II:** Considera-se que a conversão de energia luminosa em energia térmica se dá de forma integral.

Para se obter a expressão para a fonte de calor na amostra, deve-se expressar a absorção da energia luminosa pelo material em termos de uma taxa volumétrica  $F$ , dada em  $W/m^3$ :

$$F(x, t) = \frac{dI(x, t)}{dx} = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} [1 + \cos(\omega t)], \quad -l_s \leq x \leq 0. \quad (4)$$

De modo a facilitar a manipulação algébrica ao longo do desenvolvimento do modelo, adota-se, a partir deste ponto, a chamada notação de fasores. Nesta notação, a parte oscilatória da Eq. (4), expressa por uma função cossenoidal, é substituída por um termo complexo na forma exponencial, de acordo com a relação de Euler:

$$e^{aj} = \cos(a) + j \cdot \sin(a), \quad (5)$$

em que  $j$  corresponde à unidade imaginária  $\sqrt{-1}$ . Como pode ser observado, a notação de fasores é utilizada apesar de a Eq. (4) não possuir a parte senoidal imaginária. Isto facilita os cálculos e a amplitude da componente oscilatória do sinal não é afetada. Portanto, a Eq. (4) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F(x, t) = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} [1 + e^{j\omega t}], \quad -l_s \leq x \leq 0. \quad (6)$$

Para a formulação do problema de difusão de calor na célula fotoacústica, destaca-se ainda o fato de que será tratado o campo de temperatura  $\theta(x, t)$ . Assume-se este como uma grandeza complexa, já que, assim como o termo fonte, a temperatura também será oscilatória e, portanto, deverá também incluir uma exponencial complexa em sua expressão. Pela mesma razão exposta no parágrafo anterior, apenas a parte real de  $\theta(x, t)$  possui significado físico, e é definida como uma diferença em relação à temperatura ambiente do laboratório, ou seja:

$$\text{Re}[\theta(x, t)] = T(x, t) - T_{amb}, \quad (7)$$



onde o operador  $\text{Re}[\ ]$  representa a parte real do argumento complexo,  $T$  a temperatura na célula e  $T_{amb}$  a temperatura ambiente do laboratório.

Neste ponto, faz-se necessário a consideração de outras hipóteses:

**Hipótese III:** As propriedades térmicas e ópticas da amostra não mudam com a variação de temperatura, intrínseca ao efeito fototérmico;

**Hipótese IV:** A difusão de calor é unidimensional, na direção de incidência da luz;

**Hipótese V:** A transferência de calor da amostra para o gás por convecção é desprezível;

**Hipótese VI:** A intensidade da radiação é uniforme ao longo da superfície da amostra;

**Hipótese VII:** O contato térmico entre as regiões do gás, da amostra e do suporte é perfeito.

Assim, a equação de difusão do calor (INCROPERA; DEWITT, 2003) pode ser escrita da seguinte forma para cada região da célula fotoacústica:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g, \quad (8a)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{F}{k_s}, \quad -l_s \leq x \leq 0, \quad (8b)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0, \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s. \quad (8c)$$

Nestas equações,  $\alpha$  e  $k$  representam, respectivamente, a difusividade térmica, dada em  $m^2/s$ , e a condutividade térmica, dada em  $W/mK$ , de cada região, e  $F$  a taxa volumétrica de geração de calor na amostra, dada pela Eq. (6). É importante notar que apenas a Eq. (8b) possui o termo de geração de calor, já que é assumido que apenas a amostra absorve a radiação e a converte em calor (hipóteses I e II).

Para a resolução do sistema de equações diferenciais, expresso pelas Eqs. (8), são consideradas as seguintes condições de contorno, que se referem a requisitos de continuidade do campo de temperatura e de fluxo de calor nas interfaces entre as regiões:

$$\theta_s(0,t) = \theta_g(0,t), \quad (9a)$$

$$\theta_b(-l_s,t) = \theta_s(-l_s,t), \quad (9b)$$

$$k_s \frac{\partial \theta_s(0,t)}{\partial x} = k_g \frac{\partial \theta_g(0,t)}{\partial x}, \quad (9c)$$

$$k_b \frac{\partial \theta_b(-l_s,t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \theta_s(-l_s,t)}{\partial x}. \quad (9d)$$

Como condição inicial, considera-se que no instante  $t=0$  s, toda a célula está à temperatura ambiente. Ou seja, da Eq. (7), tem-se:

$$\text{Re}[\theta(x,0)] = 0. \quad (10)$$

Após um curto período de tempo estabelece-se um estado estacionário periódico, para o qual outras duas condições de contorno assumem que as temperaturas nas extremidades da célula mantenham-se iguais à temperatura ambiente. Ou seja:

$$\text{Re}[\theta(l_g,t)] = 0, \quad (11a)$$

$$\text{Re}[\theta(-l_s-l_b,t)] = 0. \quad (11b)$$

Conforme mostrado por Rosencwaig e Gersho (1976), desprezando-se os transientes e supondo-se o sistema já em regime permanente, a solução geral do problema pode ser dada da seguinte forma:

$$\theta(x,t) = \frac{1}{l_b}(x+l_s+l_b)W_0 + We^{\sigma_b(x+l_s)}e^{j\omega t}, \quad -(l_b+l_s) \leq x \leq -l_s, \quad (12a)$$

$$\theta(x,t) = b_1 + b_2x + b_3e^{\beta x} + (Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\beta x})e^{j\omega t}, \quad -l_s \leq x \leq 0, \quad (12b)$$

$$\theta(x,t) = \left(1 - \frac{x}{l_g}\right)F_0 + \theta_0 e^{-\sigma_g x} e^{j\omega t}, \quad 0 \leq x \leq l_g. \quad (12c)$$

Nas Eqs. (12),  $\sigma$  denota o coeficiente complexo de difusão térmica:

$$\sigma = (1 + j)a, \quad (13)$$

sendo  $a$  o coeficiente de difusão térmica, dado por:

$$a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}, \quad (14)$$

onde  $f$  é a frequência de modulação definida pelo *chopper*.

O inverso do coeficiente de difusão térmica,  $a$ , conhecido como comprimento de difusão térmica,  $\mu$ , dado em  $m$ , é um importante parâmetro utilizado para a caracterização térmica da amostra em um experimento fotoacústico, e é expresso por:

$$\mu = \frac{1}{a} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}. \quad (15)$$

O comprimento de difusão térmica representa a distância que a onda de calor deve percorrer dentro do material para que a amplitude da oscilação de temperatura seja atenuada para um valor igual a  $1/e$  da amplitude original. Se a espessura da amostra,  $l_s$ , é menor do que o seu comprimento de difusão térmica, diz-se que a amostra está no regime termicamente fino. Por outro lado, se a espessura da amostra é maior do que o seu comprimento de difusão térmica, diz-se que a amostra está no regime termicamente grosso. Além disso, a frequência de modulação,  $f$ , que faz com que o comprimento de difusão térmica da amostra,  $\mu_s$ , seja exatamente igual a sua espessura,  $l_s$ , é dita *frequência característica* ou *frequência de corte*.

Nas Eqs. (12), os símbolos  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $F_0$  e  $W_0$  denotam constantes reais e  $U$ ,  $V$ ,  $E$ ,  $\theta_0$  e  $W$  denotam constantes complexas. Em especial, as constantes reais  $F_0$  e  $W_0$  representam as componentes não periódicas da solução, respectivamente na interface amostra-gás e na interface suporte-amostra. Por outro lado, as amplitudes das componentes oscilatórias da solução nestas mesmas posições são dadas, respectivamente, pelas constantes complexas

$\theta_0$  e  $W$ . As constantes  $b_3$  e  $E$  podem ser determinadas a partir da solução particular da Eq. (8b) e são dadas por:

$$b_3 = -\frac{I_0}{2k_s\beta}, \quad (16)$$

$$E = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}. \quad (17)$$

Para a determinação das demais constantes, as condições de contorno de continuidade de temperatura e de fluxo de calor nas interfaces (Eqs. (9)) são aplicadas separadamente às componentes não periódicas e às componentes periódicas das soluções. Com isto, obtêm-se dois sistemas de equações algébricas para as constantes reais e complexas:

$$F_0 = b_1 + b_3, \quad (18a)$$

$$W_0 = b_1 - b_2 l_s + b_3 e^{-\beta l_s}, \quad (18b)$$

$$-\frac{k_g}{l_g} F_0 = k_s b_2 + k_s \beta b_3, \quad (18c)$$

$$k_s b_2 + k_s b_3 \beta e^{-\beta l_s} = \frac{k_b}{l_b} W_0; \quad (18d)$$

$$\theta_0 = U + V - E, \quad (19a)$$

$$W = U e^{-\sigma_s l_s} + V e^{\sigma_s l_s} - E e^{-\beta l_s}, \quad (19b)$$

$$-k_g \theta_0 \sigma_g = k_s U \sigma_s - k_s V \sigma_s - k_s E \beta, \quad (19c)$$

$$k_s U \sigma_s e^{-\sigma_s l_s} - k_s V \sigma_s e^{\sigma_s l_s} - k_s \beta E e^{-\beta l_s} = k_b W \sigma_b. \quad (19d)$$

Para a obtenção do sinal fotoacústico dianteiro, interessa-se, em particular, pela amplitude da componente oscilatória da temperatura na interface amostra-gás, dada por  $\theta_0$ . A partir da solução do sistema formado pelas Eqs. (19),  $\theta_0$  é dado por:

$$\theta_0 = \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] E, \quad (20)$$

onde as constantes  $b$ ,  $g$  e  $r$  são dadas por:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad (21)$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}, \quad (22)$$

$$r = (1-j) \frac{\beta}{2a}. \quad (23)$$

Pela Eq. (12c) é possível mostrar que apenas uma fina camada fronteira do gás, de espessura igual a  $2\pi\mu_g$  (Fig. 1), é capaz de responder de forma modulada à oscilação de temperatura na interface amostra-gás. Deste modo, determina-se a amplitude média da temperatura nesta fina camada gasosa, considerando-se apenas a parte oscilatória da Eq. (12c):

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_0 e^{-\sigma_g x} e^{j\omega x} dx \cong \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta_0 e^{j(\omega t - \pi/4)}, \quad (24)$$

onde se utilizou a aproximação de que  $e^{-2\pi} \cong 0$ .

**Hipótese VIII:** O gás no interior da célula comporta-se como um gás ideal.

Devido ao aquecimento e resfriamento periódicos da camada fronteira de gás, esta também expande-se e contrai-se periodicamente, como um pistão térmico. A amplitude de variação de espessura  $\delta x$  desta camada pode ser estimada utilizando-se a lei dos Gases Ideais (hipótese VIII) e considerando-se como sua temperatura média a componente não periódica da temperatura na superfície da amostra, dada por  $T_0 = F_0 + T_{amb}$ .

**Hipótese IX:** Dado que a espessura da camada fronteira,  $2\pi\mu_g$ , é muito pequena em relação à espessura de toda a coluna de gás na célula, supõe-se que sua variação de volume ocorre à pressão constante,  $P_0$ .

Assim, pela lei dos Gases Ideais:

$$\frac{P_0 A (2\pi\mu_g)}{T_0} = \frac{P_0 A [2\pi\mu_g + \delta x(t)]}{T_0 + \bar{\theta}(t)} \rightarrow \delta x(t) = \frac{\theta_0 \mu_g}{\sqrt{2T_0}} e^{j(\omega t - \pi/4)}, \quad (25)$$

onde  $P_0$  é a pressão ambiente no interior da célula e  $A$  é a área da seção transversal da camada fronteira.

**Hipótese X:** A coluna de gás na célula responde à variação de volume da camada fronteira de forma adiabática.

Para uma transformação adiabática, a relação entre a pressão  $P$  e o volume  $V$  é dada por:

$$PV^\gamma = \text{constante}, \quad (26)$$

onde  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos do gás à pressão constante e a volume constante.

Utilizando-se a Eq. (26) em sua forma diferencial,

$$\delta(PV^\gamma) = 0, \quad (27)$$

pode-se determinar a variação de pressão sofrida pela coluna de gás, devido à ação do pistão térmico exercida pela camada fronteira:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V \rightarrow \delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t),$$

ou ainda:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta_0 \mu_g}{l_g T_0 \sqrt{2}} e^{j(\omega t - \pi/4)}. \quad (28)$$

Como  $\theta_0$  também é uma grandeza complexa, a variação de pressão  $\delta P$  também pode ser dada por:

$$\delta P(t) = \left| \frac{\gamma P_0 \theta_0 \mu_g}{l_g T_0 \sqrt{2}} \right| e^{j\phi_F} e^{j(\omega t - \pi/4)} = S_F e^{j\phi_F} e^{j(\omega t - \pi/4)}, \quad (29)$$

onde  $S_F$  e  $\phi_F$  são considerados, respectivamente, o módulo (ou amplitude) e a fase do sinal fotoacústico dianteiro.

#### 1.4 A técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes (T2F)

Basicamente, a técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes, também conhecida como T2F, consiste em um método fotoacústico para a determinação da difusividade térmica de materiais (PESSOA *et al.*, 1986). Ele baseia-se no modelo de Difusão Térmica e utiliza a informação sobre as fases dos sinais fotoacústicos devidos aos modos de iluminação dianteira e traseira. Ou seja, utilizando-se uma célula em que o material de suporte da amostra seja o próprio ar, são analisados os sinais gerados pela iluminação alternada das faces dianteira e traseira, de modo que a detecção dos sinais fotoacústicos se dá em duas etapas separadas. Tal configuração é ilustrada na Fig. 4.

É importante notar que as detecções dos sinais dianteiro e traseiro, apesar de independentes, não são feitas de forma simultânea. No arranjo convencional utilizado nesta técnica (PESSOA *et al.*, 1986), um feixe de luz é dividido em dois por um divisor de feixes, sendo em seguida os feixes resultantes direcionados para as superfícies dianteira e traseira da amostra, com a ajuda de espelhos. Entretanto, com o uso de obstáculos removíveis, permite-se que apenas um destes feixes incida sobre a amostra de cada vez, proporcionando assim a análise separada dos sinais dianteiro e traseiro.

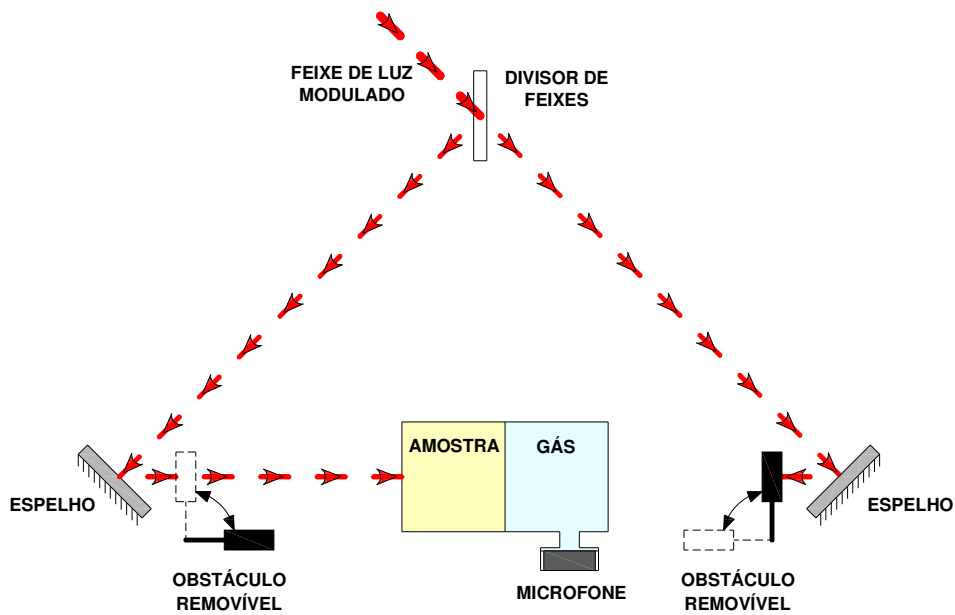


Figura 4 - Configuração experimental utilizada na técnica T2F. No arranjo mostrado, a disposição dos obstáculos removíveis permite a detecção do sinal fotoacústico traseiro.

Conforme mostrado na seção 1.3, o sinal fotoacústico devido ao modo de iluminação dianteira é dado pela Eq. (29). Por outro lado, para obter a expressão para o sinal devido ao modo de iluminação traseira, é necessário considerar a amplitude da oscilação de temperatura na interface suporte-amostra, dada por  $W$ . Esta pode ser obtida pela solução do sistema formado pelas Eqs. (19), e é expressa por:

$$W = \left( \frac{1-g}{g+1} e^{-\sigma_s l_s} + e^{\sigma_s l_s} \right) \left[ \frac{(1-b)(g+r)e^{-\sigma_s l_s} + (b-r)(g+1)e^{-\beta l_s}}{(1-b)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} + (b+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s}} \right] E + \left( \frac{g+r}{g+1} e^{-\sigma_s l_s} - e^{-\beta l_s} \right) E \quad (30)$$

Um procedimento análogo ao utilizado na seção 1.3, para obter o sinal fotoacústico dianteiro a partir da amplitude de oscilação de temperatura na interface amostra-gás,  $\theta_0$ , pode ser empregado para se obter o sinal fotoacústico traseiro a partir da amplitude de oscilação de temperatura na interface suporte-amostra,  $W$ :

$$\delta P(t) = \left| \frac{\gamma P_0 W \mu_g}{l_g T_0 \sqrt{2}} \right| e^{j\phi_R} e^{j(\omega t - \pi/4)} = S_R e^{j\phi_R} e^{j(\omega t - \pi/4)}, \quad (31)$$



onde  $S_R$  e  $\phi_R$  são considerados, respectivamente, o módulo (ou amplitude) e a fase do sinal fotoacústico traseiro.

Conforme mostrado por Pessoa *et al.* (1986), se a amostra respeita as condições de opacidade ( $\beta l_s \gg 1$ ) e absorção na superfície ( $\beta \gg a_s$ ), é possível simplificar as expressões para os sinais dianteiro e traseiro e obter expressões para a razão entre suas amplitudes ( $S_F/S_R$ ) e para a diferença entre suas fases ( $\Delta\phi_{PA} = \phi_F - \phi_R$ ), ou seja:

$$\frac{S_F}{S_R} = \frac{I_F}{I_R} \left[ \cosh^2(l_s a_s) - \operatorname{sen}^2(l_s a_s) \right]^{1/2}, \quad (32)$$

$$\tan(\Delta\phi_{PA}) = \tanh(l_s a_s) \tan(l_s a_s). \quad (33)$$

Observando-se a Eq. (32), fica claro que a determinação da difusividade térmica pela razão entre as amplitudes dos sinais ( $S_F/S_R$ ) depende da razão entre as intensidades de radiação absorvidas nas incidências dianteira e traseira ( $I_F/I_R$ ). Assim, tal método, proposto por Yasa e Amer (1979), requer um preciso monitoramento da potência de cada feixe e as mesmas condições de superfície de cada lado da amostra (PESSOA *et al.*, 1986).

Por outro lado, o método T2F, proposto por Pessoa *et al.* (1986), por utilizar a expressão para a diferença de fase entre os sinais, dada pela Eq. (33), não apresenta este tipo de problema. Isto possibilita que a difusividade térmica da amostra possa ser determinada a partir de uma única frequência de modulação, e torna a técnica T2F um método mais simples e acurado.

Na Fig. 5, é apresentada a dependência, prevista pelo modelo de Difusão Térmica, da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro com o parâmetro  $l_s a_s$ , dada pela Eq. (33).

Vê-se que, uma vez medida a diferença de fase  $\Delta\theta_{PA}$  entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, pode-se determinar o parâmetro  $l_s a_s$ . Este pode ser compreendido como uma espessura normalizada, por se tratar da razão entre a espessura da amostra e seu comprimento de difusão térmica, na frequência de modulação considerada ( $l_s a_s = l_s / \mu_s$ ). Chamando de  $Z$  o valor determinado para esta espessura normalizada, a difusividade térmica  $\alpha_s$  da amostra pode, finalmente, ser obtida por:

$$l_s a_s = Z \rightarrow l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} = Z \rightarrow \alpha_s = \pi f \left( \frac{l_s}{Z} \right)^2 \quad (34)$$

De acordo com Bento *et al.* (2002), embora o método T2F seja concebido para a análise de amostras opacas, bons resultados também foram alcançados com amostras transparentes, ao se forçar a absorção da radiação eletromagnética na superfície da amostra. Isto pode ser alcançado, por exemplo, aplicando-se uma fina camada de papel alumínio sobre ambas as superfícies da amostra, conforme mostrado por Pessoa *et al.* (1986), Leite *et al.* (1987) e Bento *et al.* (1987).

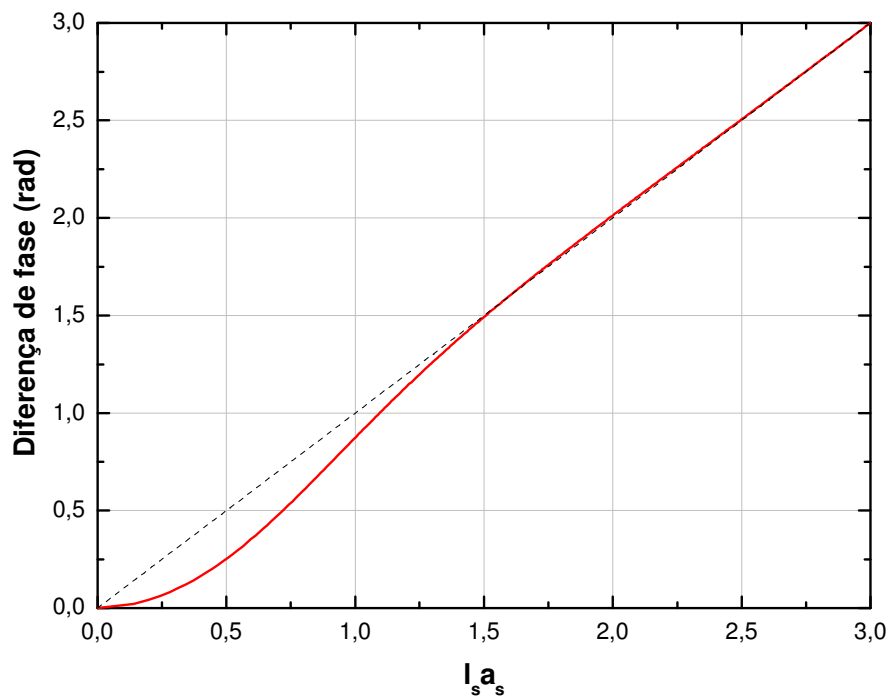


Figura 5 - Dependência da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro com o parâmetro  $l_s a_s$ , prevista pelo modelo de Difusão Térmica (Eq. 33). Tal dependência, mostrada pela curva contínua, é comparada com a função identidade, mostrada pela curva tracejada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Desenvolvimento da célula fotoacústica

#### 2.1.1 Projeto e construção

O projeto da célula fotoacústica desenvolvida neste trabalho (Fig. 6) teve como objetivo principal proporcionar a detecção simultânea e independente dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, utilizando dois microfones e um único feixe de excitação. Neste sentido, projetou-se uma célula bipartida, na qual cada uma das metades possui uma câmara fotoacústica conectada a um microfone. Cada uma das câmaras é fechada, por um lado, pela própria amostra, e pelo outro, por uma janela de vidro transparente. Peças rosqueáveis garantem a fixação das janelas de vidro e servem de encaixe para a cabeça da fibra óptica que faz a iluminação da amostra. A Fig. 7 apresenta um desenho em perspectiva e uma vista em corte da célula fotoacústica em questão. Maiores detalhes a respeito de seu projeto podem ser vistos no Apêndice A.

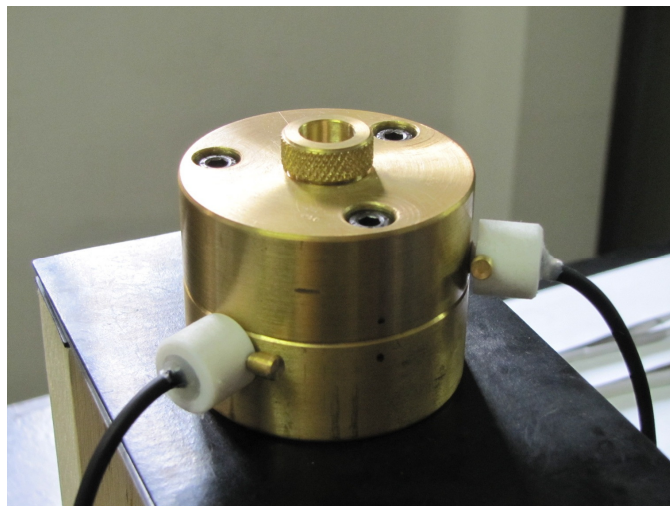


Figura 6 - Fotografia mostrando a célula fotoacústica construída.

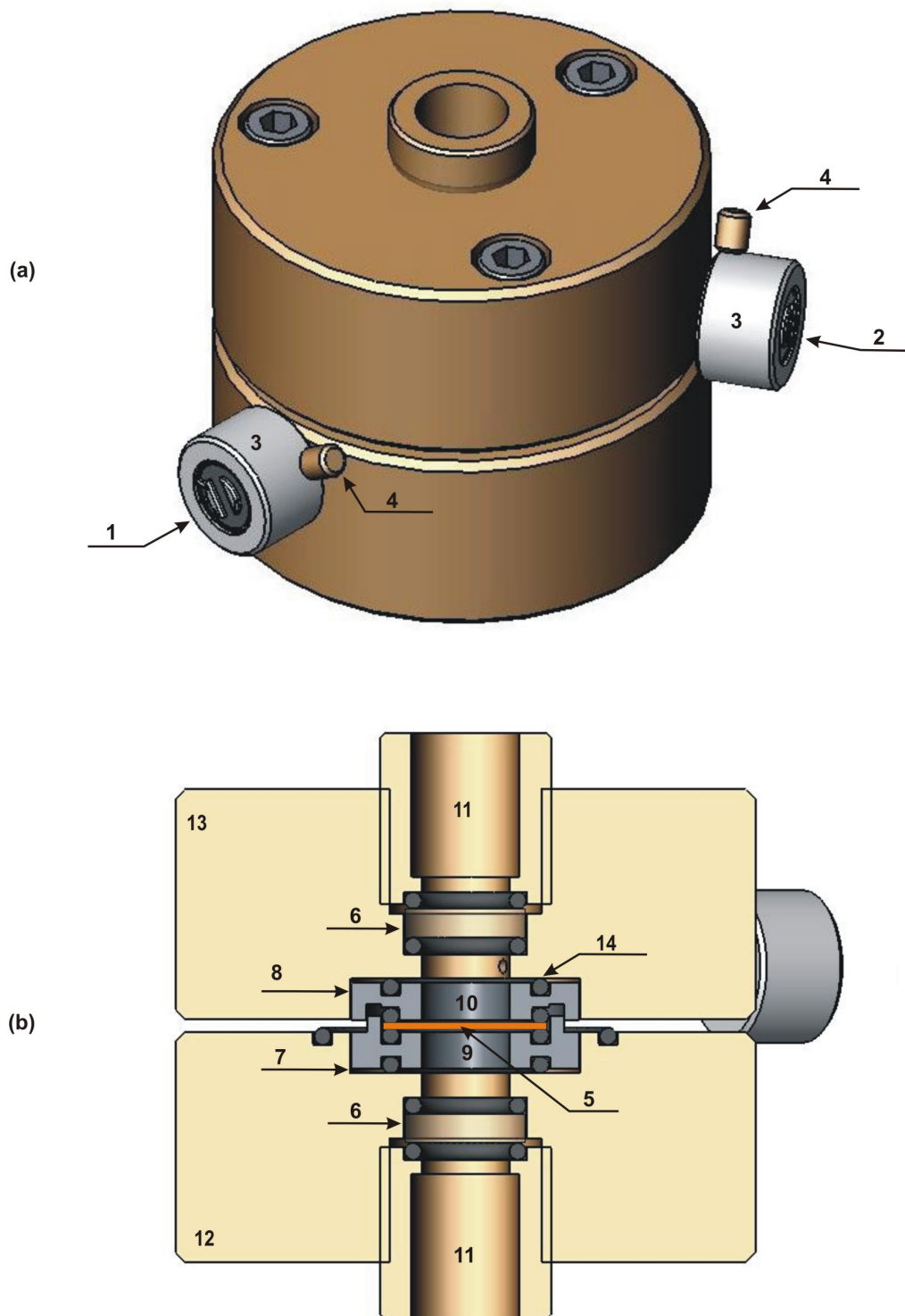


Figura 7 - (a) Desenho em perspectiva e (b) vista em corte da célula fotoacústica desenvolvida neste trabalho. Componentes: (1) microfone 1; (2) microfone 2; (3) plugue para microfone; (4) pino para vedação do canal de alívio de sobrepressão; (5) amostra; (6) janela transparente; (7) metade inferior do porta-amostra; (8) metade superior do porta-amostra; (9) câmara fotoacústica 1; (10) câmara fotoacústica 2; (11) fixador da janela e encaixe para fibra óptica; (12) metade inferior do corpo principal da célula; (13) metade superior do corpo principal da célula; (14) *o-ring* de vedação.

Os dois corpos principais da célula foram confeccionados em latão e são fixados entre si por três parafusos. Nestas peças, dutos de 1,5 *mm* de diâmetro, garantem a comunicação acústica entre as câmaras e os microfones. Estes, por sua vez, permanecem alojados em plugues de teflon, conectados aos corpos principais de latão.

Para permitir uma maior versatilidade da célula, a amostra não é encaixada diretamente entre as peças de latão, e sim em um porta-amostra composto por duas peças menores de aço inoxidável AISI 304. Desta forma, eventuais modificações das dimensões da amostra ou forma de fixação poderão ser feitas simplesmente a partir da confecção de um novo porta-amostra, sem a necessidade de modificar ou confeccionar novamente os corpos principais da célula. A vedação entre a amostra e o porta-amostra e entre o porta-amostra e o restante da célula é garantida por um sistema de *o-rings*, conforme ilustrado na Fig. 7.

É importante destacar ainda que cada câmara fotoacústica resulta do acoplamento entre uma das partes principais de latão e uma das metades do porta-amostra. Esta junção resulta em câmaras de 8 *mm* de comprimento por 9,2 *mm* de diâmetro. Embora o porta-amostra admita o encaixe de uma amostra com diâmetro de até 17 *mm*, a superfície exposta à radiação eletromagnética possui diâmetro de 9,2 *mm*, mesma dimensão da câmara fotoacústica.

Finalmente, é necessário esclarecer que embora a configuração da célula desenvolvida permita que a iluminação seja feita por qualquer uma das câmaras, esta característica não é um requisito fundamental para os experimentos realizados neste trabalho. Uma vez que se pretende realizar detecções simultâneas dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, apenas um feixe é necessário para a obtenção deste sinais. Como será visto no capítulo 3, as duas opções de iluminação serão utilizadas apenas para efeito de comparação de resultados e avaliação da célula. Além disso, conforme melhor descrito no capítulo 4, a possibilidade de se utilizar os dois canais de iluminação pode ser útil em outros tipos de experimentos a serem realizados no futuro, como o monitoramento da cura de resinas fotocuráveis.

### 2.1.2 Modos de fixação das amostras

Conforme mostrado por Charpentier, Lepoutre e Bertrand (1982), a forma como a amostra é fixada na célula pode desempenhar um importante papel na determinação da difusividade térmica por métodos fotoacústicos baseados no modelo de Difusão Térmica. Isto

porque, sob certas condições experimentais em que esta fixação é feita, pode-se favorecer a atuação do mecanismo de flexão termoelástica. As vibrações induzidas por este efeito podem então passar a dominar o sinal fotoacústico, especialmente no regime termicamente grosso da amostra, quando as oscilações de temperatura na sua face traseira já estão muito atenuadas. Desta forma, o artigo citado mostra que modos de fixar a amostra ineficazes no amortecimento de tais vibrações mecânicas podem levar a resultados equivocados da difusividade térmica, caso apenas o modelo de Difusão Térmica seja considerado pelo método utilizado.

A Fig. 8 apresenta alguns modos de fixação da amostra que foram utilizados neste trabalho. No capítulo 3, serão discutidas as situações em que cada um destes modos foram utilizados e seus respectivos efeitos sobre as medidas de difusividade térmica.

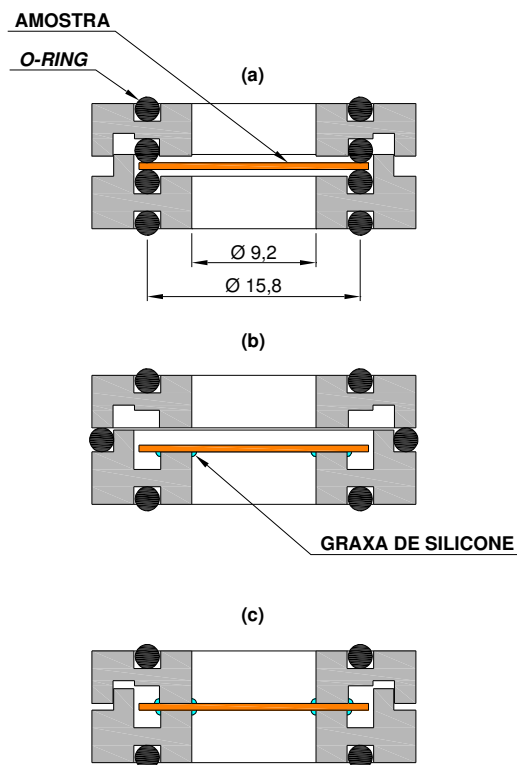


Figura 8 - Modos de fixação da amostra utilizados neste trabalho: (a) modo de fixação 1, (b) modo de fixação 2 e (c) modo de fixação 3.

O modo de fixação 1 (Fig. 8a) corresponde à forma original de fixar a amostra projetada para a célula e a que foi utilizada nos primeiros testes. Neste modo, a amostra é mantida pressionada entre dois *o-rings*, os quais a impõem uma restrição em um diâmetro de 15,8 mm.

Já o modo de fixação 2 (Fig. 8b) é, na verdade, uma adaptação utilizando-se o mesmo porta-amostra. Nesta configuração, não são utilizados *o-rings* para fixar a amostra, a qual é simplesmente apoiada sobre a parte inferior do porta-amostra, permanecendo aderida sobre uma fina camada de graxa de silicone. Para evitar que a amostra seja comprimida e para garantir a vedação da câmara superior, um *o-ring* de maior diâmetro é utilizado entre as duas metades do porta-amostra. É importante notar que tal configuração introduz uma certa assimetria entre as duas câmaras fotoacústicas, aumentando ligeiramente a profundidade da câmara superior, devido à espessura do *o-ring*, de 1,8 *mm*. Entretanto, mesmo para frequências de modulação bem mais altas do que as utilizadas neste trabalho, vê-se que este pequeno aumento da distância entre a amostra, que é a origem da perturbação sonora, e o duto do microfone é pouco significativo em relação ao comprimento da onda sonora. Considerando uma frequência de modulação ( $f$ ) de 1000 *Hz* e a velocidade do som no ar ( $c$ ) de 340 *m/s*, obtém-se o seguinte comprimento de onda ( $\lambda$ ):

$$\lambda f = c \rightarrow \lambda = \frac{c}{f} \rightarrow \lambda = \frac{340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{1000 \text{ s}^{-1}} \rightarrow \lambda = 340 \text{ mm}$$

Como se vê, este comprimento de onda de 340 *mm* é muito maior do que a pequena assimetria entre as profundidades das câmaras, de apenas 1,8 *mm*, de forma que isto não deverá causar nenhuma influência significativa sobre a amplitude ou a fase dos sinais detectados pelos microfones.

Finalmente, no modo de fixação 3 (Fig. 8c) também não são utilizados os *o-rings* para fixar a amostra, que é comprimida diretamente pelas superfícies metálicas de ambas as metades do porta-amostra. Finas camadas de graxa de silicone intermediando este contato garantem a vedação das câmaras fotoacústicas. Nesta configuração, a amostra é submetida a uma restrição em um diâmetro de 9,2 *mm* e nenhuma assimetria do ponto de vista geométrico é introduzida.

### 2.1.3 Sistema de detecção

Para detectar os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, são utilizados dois microfones comerciais de eletreto, com diâmetro externo de sua carcaça metálica de 10 *mm*. Estes microfones são mantidos encaixados em plugues de teflon, sendo a fixação e a vedação realizadas com cola de silicone. Estes plugues, por sua vez, são acoplados à célula, sendo a fixação feita simplesmente pelo ajuste mecânico e a vedação garantida pelo uso de graxa de silicone. Nos plugues, um pequeno canal que conecta o ambiente externo com o duto ligado à câmara fotoacústica serve para aliviar eventuais sobrepressões geradas na montagem da célula. Este canal é vedado por um pino metálico, untado com graxa de silicone, antes do início do experimento. Conforme mostrado na Fig. 7, é importante notar que se convencionou identificar o microfone e a câmara fotoacústica da metade inferior da célula com o número 1, e o microfone e a câmara fotoacústica da metade superior com o número 2.

Os microfones de eletreto são alimentados por baterias com uma tensão de 3,0 V, de acordo com o circuito ilustrado na Fig. 9. É importante destacar que estes microfones não possuem resposta plana em função da frequência de modulação.

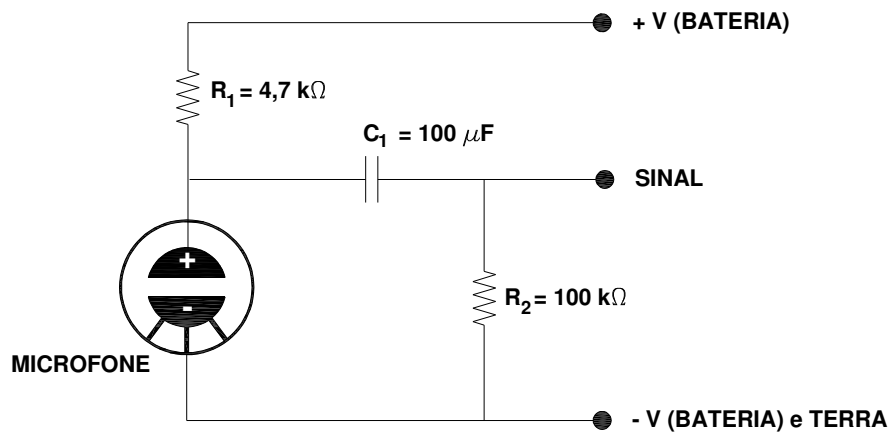


Figura 9 - Circuito elétrico utilizado com os microfones de eletreto comerciais.



## 2.2 Desenvolvimento do sistema de aquisição de dados

A leitura dos sinais captados pelos dois microfones é realizada por um osciloscópio Tektronix, modelo TDS 1012B. Este possui escala vertical ajustável entre  $2 \text{ mV/divisão}$  e  $5 \text{ V/divisão}$ . A saída de sinal do microfone 1 foi ligada ao canal de entrada 1 do osciloscópio, enquanto à saída de sinal do microfone 2 foi ligada ao canal de entrada 2. O sinal de referência enviado pelo *chopper*, por sua vez, foi ligado ao canal de *trigger* externo do equipamento, como mostrado na Fig. 10.

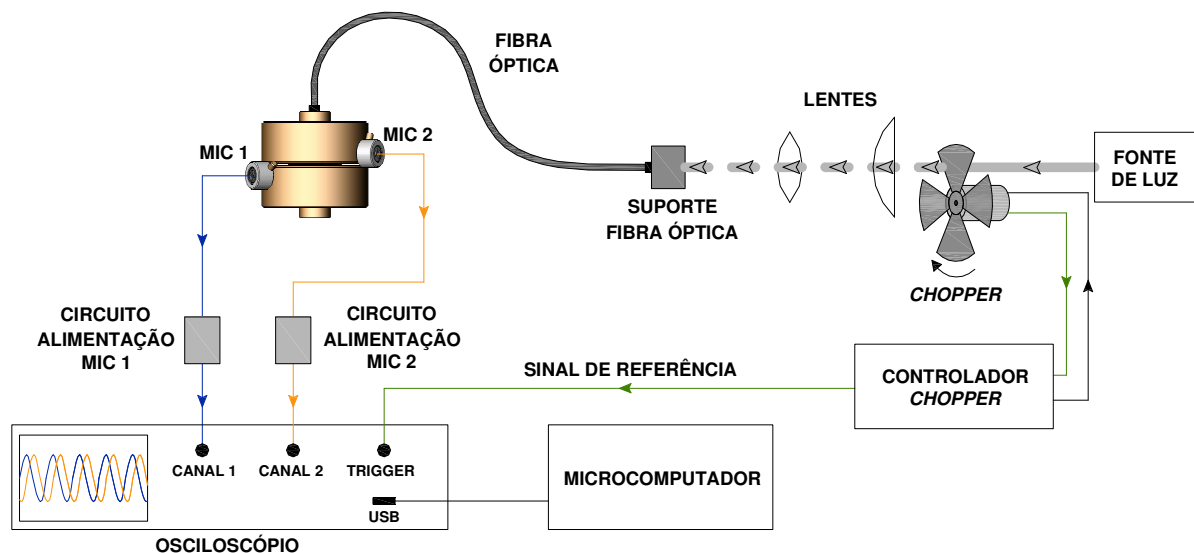


Figura 10 - Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados. É ilustrado um dos modos possíveis de iluminação, ou seja, pela câmara 2. Entretanto, o outro modo de iluminação, pela câmara 1, também é utilizado.

Diferentemente da montagem tradicional de um experimento fotoacústico, mostrada na seção 1.1, neste trabalho não se utiliza um amplificador *lock-in* para realizar a função de leitura dos sinais. Apesar de o Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica (LCOT) dispor de um *lock-in* EG&G PAR, modelo 5210, este possui apenas um canal de entrada e, por isso, um osciloscópio de dois canais de entrada é utilizado para a leitura dos sinais dos microfones 1 e 2 (Fig. 10).

A aquisição dos dados lidos pelo osciloscópio se deu via conexão USB (*Universal Serial Bus*) entre este equipamento e um microcomputador, sendo gerenciada por uma

interface gráfica especialmente construída para este trabalho, no ambiente de instrumentação virtual LabVIEW 8.2.

Nesta interface, inicialmente devem ser definidas as escalas verticais de ambos os canais de entrada e a base de tempo a ser utilizada. Definidos estes parâmetros, o programa pode ser executado, passando a receber as formas de onda lidas pelo osciloscópio, as quais são exibidas na tela. A partir destas formas de onda, o programa determina a frequência, as amplitudes, as fases e a diferença entre as fases dos sinais detectados por cada microfone. Em um arquivo de texto, denominado “dados”, todas estas informações são gravadas, ponto a ponto, a cada 2 segundos. Em um segundo arquivo de texto, denominado “médias”, são gravadas as médias destas informações relativas a cada conjunto de vinte pontos, juntamente com seus respectivos desvios padrões. A partir desta rotina principal, foram construídas duas versões do programa, para dois tipos de aplicação diferentes necessárias ao longo deste trabalho. Maiores detalhes podem ser encontrados no Apêndice B.

Na primeira aplicação, em que é necessária a análise das informações das formas de onda dentro de um intervalo de frequência de modulação, a execução não é contínua. A cada vinte pontos adquiridos, o que corresponde a uma média, o programa é interrompido, solicitando a gravação manual das informações nos arquivos de dados e de médias. Desta forma, antes de efetuar tal gravação, o usuário pode realizar o ajuste manual do *chopper* em uma nova frequência de modulação, para, então, dar continuidade a mais uma execução do programa. Nesta versão, o programa exibe na tela, além das formas de onda, um gráfico da diferença de fase entre os sinais, para cada aquisição realizada, como mostrado na Fig. 11.

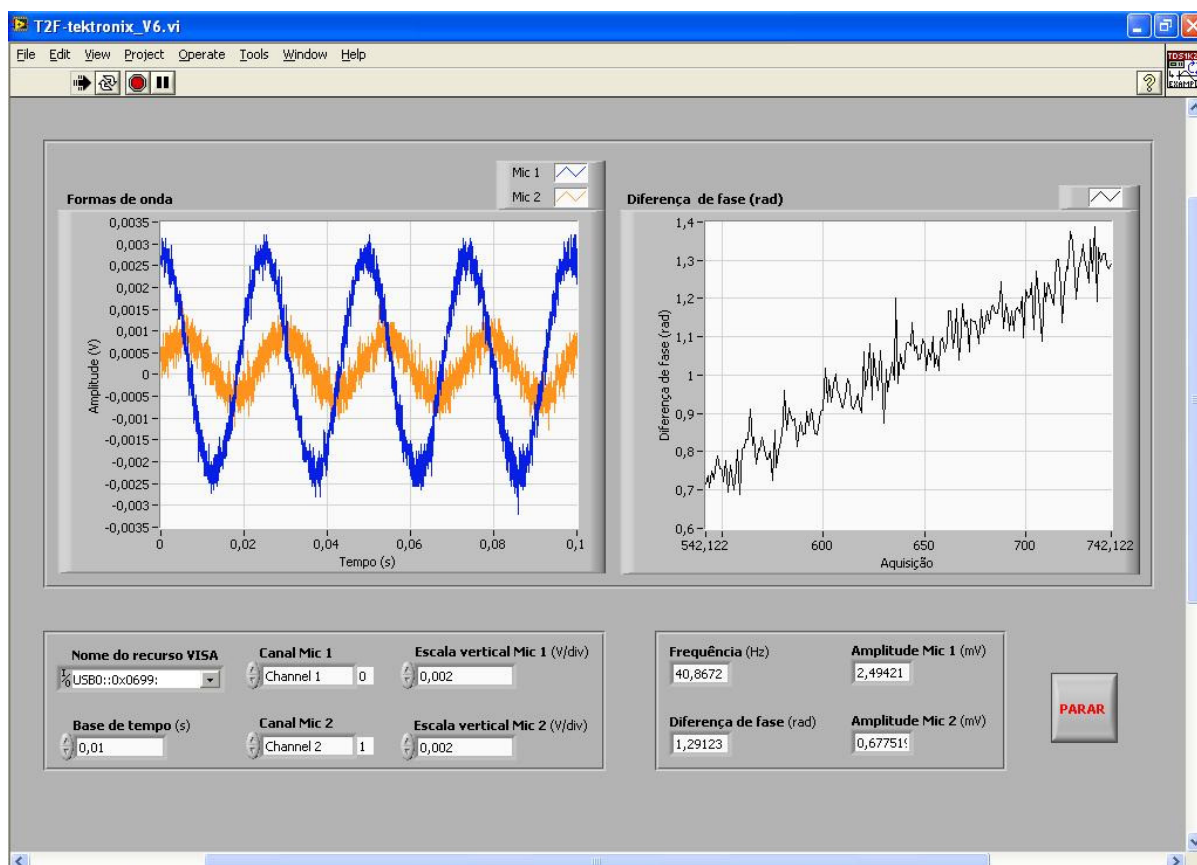


Figura 11 - Interface gráfica da primeira versão do programa desenvolvido, para análise dos sinais em intervalos de frequência de modulação.

No segundo tipo de aplicação, é necessário um monitoramento contínuo das informações das formas de onda ao longo do tempo, para uma frequência de modulação fixa. Assim, construiu-se uma segunda versão do programa, mostrada na Fig. 12, na qual a execução do programa se dá de forma contínua. Para isto, os nomes dos arquivos de dados e de médias devem ser informados antes da inicialização do programa, para que o processo de gravação ocorra de forma automática. Esta versão foi desenvolvida especificamente para a aplicação do sistema ao monitoramento de cura de resinas. Assim, como dado de entrada, deve ser informada também a espessura da amostra, para que o programa possa determinar sua difusividade térmica ao longo do processo de cura. Nos arquivos de dados e de médias, duas novas informações são gravadas: o tempo decorrido desde o início do ensaio e a difusividade térmica medida. Já na tela, além dos gráficos já exibidos na primeira versão, são mostrados gráficos das amplitudes dos sinais e da difusividade térmica, obtidas para cada aquisição.

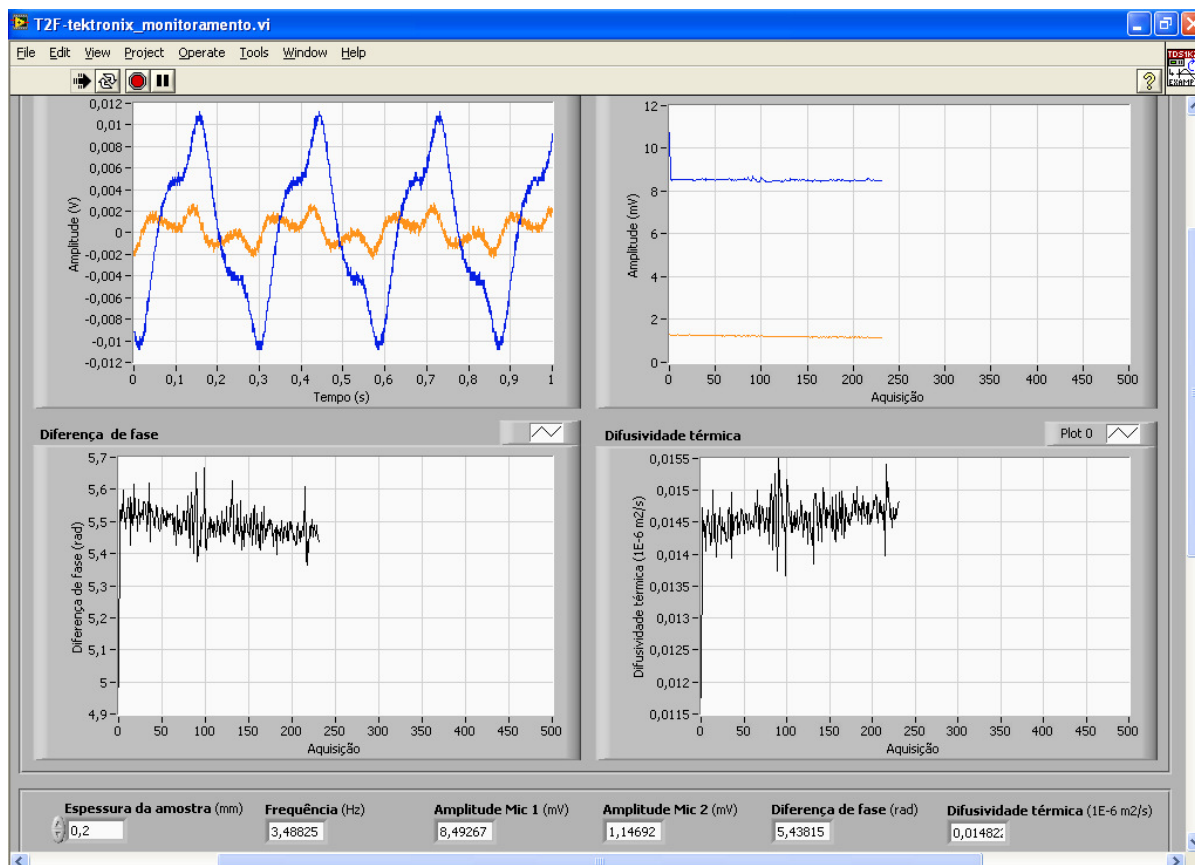


Figura 12 - Interface gráfica da segunda versão do programa desenvolvido, para o monitoramento dos sinais ao longo do tempo, para uma frequência de modulação fixa.

### 2.3 Amostras utilizadas

Para testar o desempenho do sistema desenvolvido em medidas de difusividade térmica, foram utilizadas amostras de aço inoxidável AISI 304 (Venus Wire Industries Pvt.), aço SAE 1020 (comercial), polipropileno (6M T-6100 Polibrasil) e polietileno de baixa densidade (NA 677 Poliolefinas). Para acomodá-las no porta-amostra da célula (Fig. 8), todas estas amostras possuíam formato circular, com 17 *mm* de diâmetro, e suas respectivas espessuras são apresentadas na Tabela 1.

As amostras metálicas foram confeccionadas a partir do torneamento de um tarugo e do seu posterior corte na espessura desejada por uma máquina de eletroerosão a fio. Em seguida, suas superfícies foram uniformizadas com lixa de 120 grãos por polegada quadrada.

Tabela 1 - Material e espessura das amostras usadas em medidas de difusividade térmica.

Material	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
Aço inoxidável AISI 304	375
Aço SAE 1020	540
Polipropileno (PP)	187
Polietileno de baixa densidade (LDPE)	220

Já as amostras poliméricas, foram utilizadas com a mesma espessura das lâminas fornecidas pelos fabricantes, sendo apenas recortadas no diâmetro desejado. Para que o experimento respeitasse as condições de opacidade e absorção na superfície, requeridas pela abordagem teórica da técnica T2F, uma folha de papel alumínio de  $17 \mu\text{m}$  de espessura e  $15 \text{ mm}$  de diâmetro foi aplicada sobre ambas as faces das amostras poliméricas. De modo a garantir um bom contato térmico entre o papel alumínio e as amostras, uma fina camada de pasta térmica foi aplicada entre as superfícies. Conforme já comentado na seção 1.4, que aborda a técnica T2F, este procedimento já foi testado com sucesso nos trabalhos de Pessoa *et al.* (1986), Leite *et al.* (1987) e Bento *et al.* (1987). Na Fig. 13, apresenta-se esquematicamente esta configuração utilizada para as amostras poliméricas.

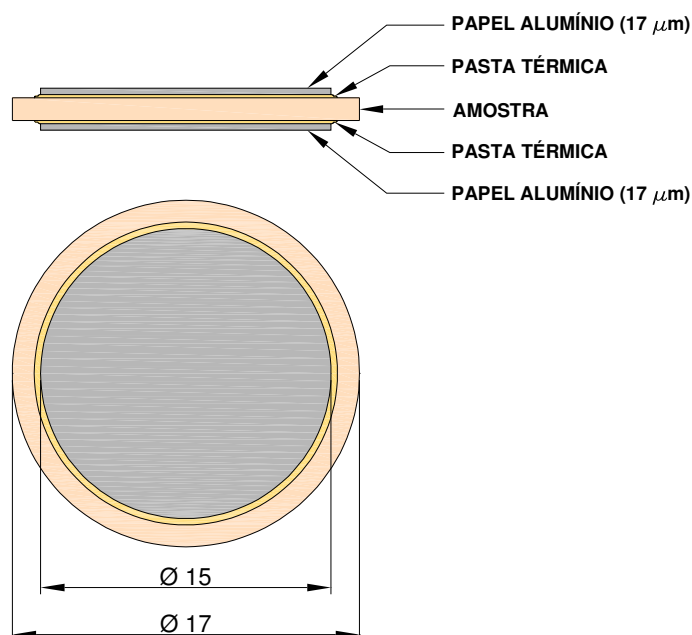


Figura 13 - Preparação das amostras poliméricas para que o experimento respeitasse as condições de opacidade e absorção na superfície, requeridas pela abordagem teórica da técnica T2F.

Em outra fase de testes, foi realizado o monitoramento de cura de resinas epóxi. Foi utilizado, em um primeiro monitoramento, o sistema composto pela resina Epoxtec 331 e pelo endurecedor DER 24, com uma razão de mistura de 100 partes de resina para 13 partes de endurecedor, em massa (ou phr 13). Como no início deste tipo de análise, a amostra encontra-se no estado líquido, foi necessário depositá-la em um conjunto que pudesse moldá-la com o diâmetro e a espessura desejada. Neste primeiro monitoramento, o conjunto para moldar o sistema epóxi, mostrado na Fig. 14, foi composto por um suporte de alumínio com 15 mm de diâmetro e 80  $\mu\text{m}$  de espessura, e por um disco polimérico com 17 mm de diâmetro externo, 9,2 mm de diâmetro interno e 370  $\mu\text{m}$  de espessura. O suporte de alumínio foi mantido colado ao disco polimérico, formando-se uma cavidade onde se depositou o sistema epóxi a ser testado. A escolha de um disco de polímero deu-se devido à baixa difusividade térmica deste tipo de material, no sentido de atenuar possíveis fugas laterais do calor gerado no suporte de alumínio para a câmara de detecção do sinal traseiro. Já a escolha de um suporte de alumínio teve o objetivo de aproveitar a alta difusividade térmica deste material para minimizar a influência de uma segunda camada sobre os resultados da propriedade térmica do sistema epóxi. Também optou-se por um suporte um pouco mais espesso do que uma folha de papel alumínio, com o objetivo de dificultar a vibração mecânica do conjunto.

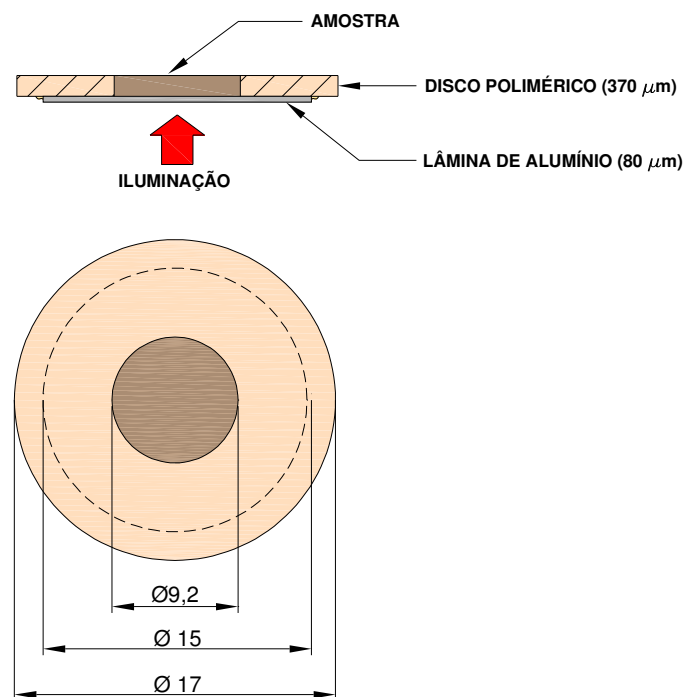


Figura 14 - Primeira configuração do conjunto utilizado para moldagem das amostras de sistema epóxi.

Em um segundo monitoramento, foi utilizado o sistema composto pela resina Araldite GY 257 e pelo endurecedor Aradur 2965, com uma razão de mistura de 100 partes de resina para 70 partes de endurecedor, em massa (ou phr 70). Conforme será visto no capítulo 3, adaptações do conjunto utilizado para moldar as amostras foram necessárias. Em uma segunda configuração, apresentada na Fig. 15, o diâmetro da cavidade onde se deposita a amostra foi reduzido para 4 mm e a espessura do disco polimérico foi aumentada para 1 mm. Além disso, um disco polimérico idêntico foi colado também na parte inferior do suporte de alumínio.

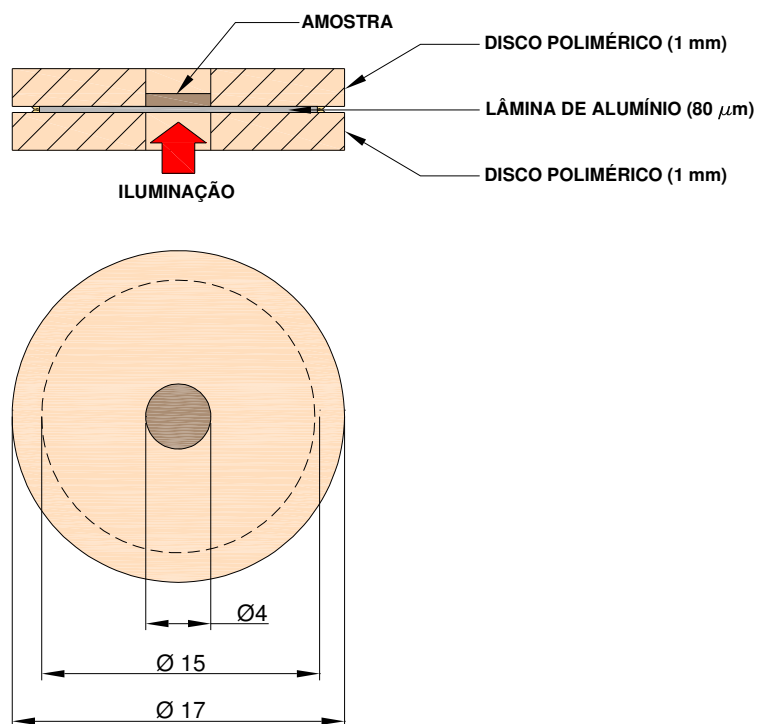


Figura 15 - Segunda configuração do conjunto utilizado para moldagem das amostras de sistema epóxi.

Na Tabela 2 são resumidos os sistemas epóxi utilizados neste trabalho, os diâmetros e as espessuras médias das amostras confeccionadas.

Tabela 2 - Resina, endurecedor, razão mássica em partes de endurecedor para cada 100 partes de resina (phr), diâmetro e espessura média das amostras usadas nos testes de monitoramento de cura.

<b>Resina</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>phr (%)</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Espessura média (<math>\mu m</math>)</b>
Epoxtec 331	DER 24	13	9,2	300
Araldite GY 257	Aradur 2965	70	4,0	150



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização da célula fotoacústica

Estudos preliminares foram realizados sobre o sistema de detecção da célula fotoacústica, de forma a avaliar sua eficiência em medir os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro de forma simultânea e independente.

Uma vez que o método fotoacústico empregado é baseado na técnica T2F, onde é necessário ter o conhecimento da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, buscou-se investigar a diferença entre as fases intrínsecas dos sinais adquiridos por cada um dos microfones. Estas dependem de aspectos tais como: as características construtivas de cada microfone; circuitos de amplificação do sinal; e impedâncias dos canais de entrada do osciloscópio. Como tais fases intrínsecas não são necessariamente iguais, é necessário o conhecimento da diferença entre as mesmas, para a determinação da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. De forma algébrica, podem-se representar as fases ( $\phi$ ) dos sinais adquiridos pelos microfones 1 e 2 como a soma entre a fase intrínseca e a fase proveniente do sinal fotoacústico (PA), ou seja:

$$\phi_1 = \phi_{1, \text{intrínseca}} + \phi_{1, \text{PA}}, \quad (35)$$

$$\phi_2 = \phi_{2, \text{intrínseca}} + \phi_{2, \text{PA}}. \quad (36)$$

Para determinar a diferença entre as fases intrínsecas, o seguinte experimento foi realizado. Em vez de se isolar acusticamente as duas câmaras fotoacústicas com uma amostra, utilizou-se, em seu lugar, uma pequena haste cilíndrica de aço com 0,7 *mm* de diâmetro e 11 *mm* de comprimento (Fig. 16).

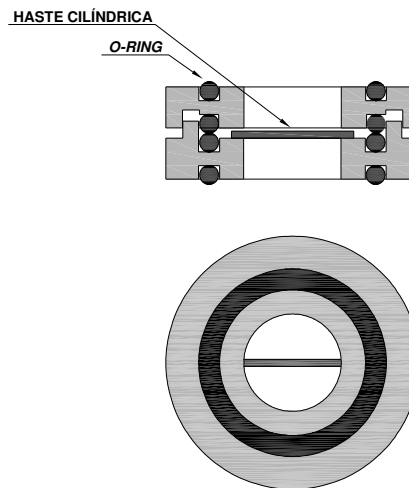


Figura 16 - Desenho ilustrando o posicionamento, no porta-amostra, da haste cilíndrica utilizada para a determinação da diferença entre as fases intrínsecas dos microfones 1 e 2.

Desta forma, foi constituída uma única câmara fotoacústica, de volume aumentado, tendo os dois microfones a ela acoplados. A haste foi enegrecida com deposição de fuligem, gerada a partir da queima de fita adesiva, de modo a aumentar seu poder de absorção da radiação eletromagnética. Por ser a haste uma fonte de sinais fotoacústicos comum a ambos os microfones, as fases provenientes dos sinais fotoacústicos são iguais (ou seja,  $\phi_{1,PA} = \phi_{2,PA}$ ). Portanto, nestas condições, a diferença de fase entre os sinais adquiridos pelos microfones 1 e 2 é a própria diferença entre as fases intrínsecas:

$$\Delta\phi = (\phi_{2, \text{intrínseca}} + \phi_{2, PA}) - (\phi_{1, \text{intrínseca}} + \phi_{1, PA}) = \phi_{2, \text{intrínseca}} - \phi_{1, \text{intrínseca}} \quad (37)$$

Na Fig. 17, são apresentados os resultados da diferença entre as fases intrínsecas dos microfones em função da frequência de modulação, utilizando-se os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2 (como mostrado na Fig. 10). Todos os outros parâmetros do experimento foram mantidos fixos.

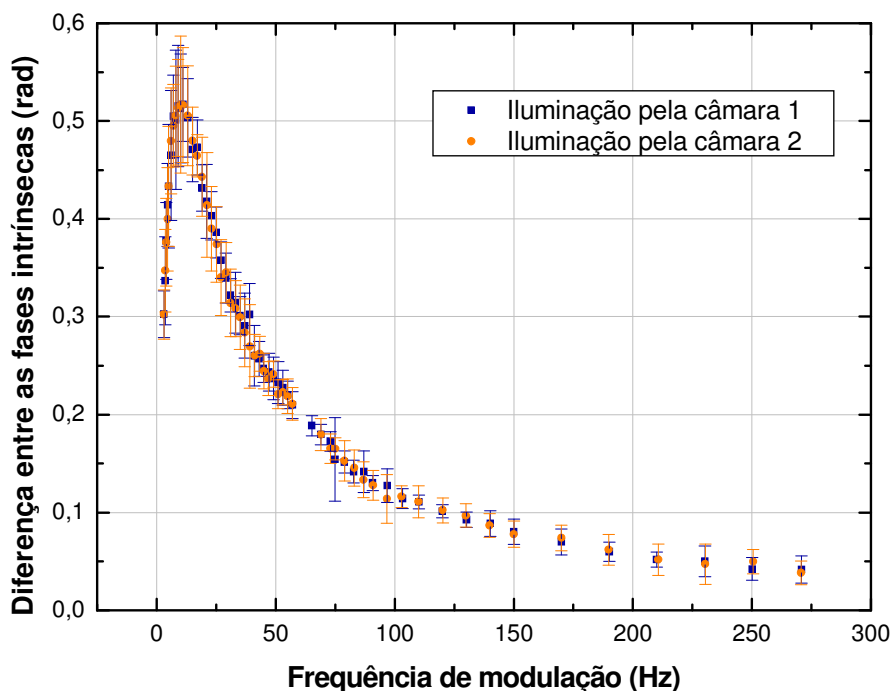


Figura 17 - Diferença entre as fases intrínsecas dos microfones em função da frequência de modulação, utilizando-se os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2.

Os pontos experimentais das curvas apresentadas na Fig. 17 foram obtidos utilizando-se o osciloscópio e a segunda versão do programa de aquisição desenvolvido em ambiente LabVIEW (seção 2.2). Tal diferença entre as fases intrínsecas dos microfones cresce rapidamente para baixas frequências de modulação até aproximadamente 10  $Hz$ , quando atinge um máximo e então inicia uma queda. Os pontos experimentais obtidos utilizando-se a iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2 praticamente se sobrepõem. Isto mostra que, uma vez mantidas fixas as demais condições do experimento, as diferenças entre as fases intrínsecas são as mesmas para cada frequência de modulação, independente do modo de iluminação utilizado. Vê-se, portanto, que a haste cilíndrica utilizada no lugar da amostra de fato serviu como uma fonte comum de sinal fotoacústico para ambos os microfones.

A partir das formas de onda lidas pelo osciloscópio (Fig. 18), foi possível perceber que os valores, em módulo, obtidos para a diferença entre as fases intrínsecas resultam de um atraso do sinal do microfone 1 em relação ao sinal do microfone 2, para o intervalo de frequência de modulação analisado.

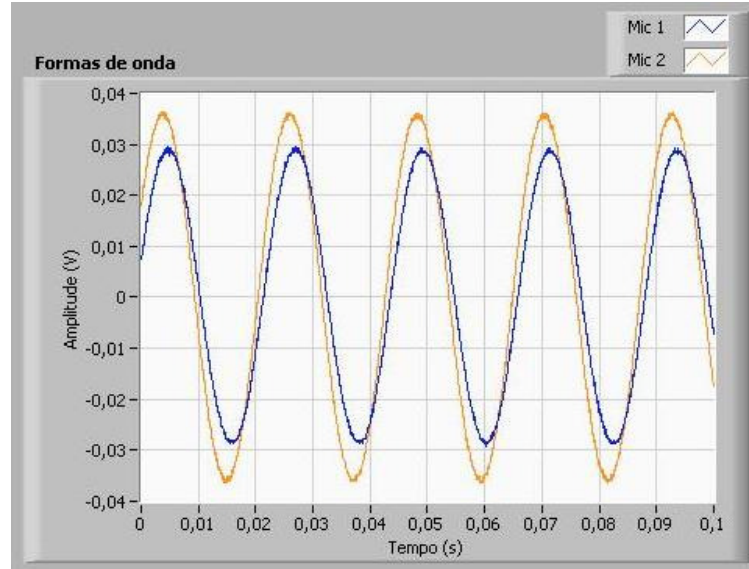


Figura 18 - Formas de onda dos sinais detectados pelo microfone 1 (linha azul) e pelo microfone 2 (linha laranja), para uma frequência de modulação de  $45 \text{ Hz}$ , utilizando-se a haste cilíndrica de aço no lugar da amostra.

Por este motivo, a diferença entre as fases intrínsecas, a partir deste ponto denotada por  $\varepsilon_\phi$ , será definida como a diferença entre a fase intrínseca do microfone 2 e a fase intrínseca do microfone 1, ou seja:

$$\varepsilon_\phi = \phi_{2, \text{intrínseca}} - \phi_{1, \text{intrínseca}} \quad (38)$$

Apesar da diferença  $\varepsilon_\phi$  ser independente do modo de iluminação (Fig. 17), para o caso em que as câmaras 1 e 2 estejam acusticamente isoladas por uma amostra, a forma como ela é computada no cálculo da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro depende do modo de iluminação.

Considerando-se inicialmente o modo de iluminação pela câmara 1, a fase do sinal fotoacústico do microfone 1 corresponde à fase do sinal fotoacústico dianteiro (ou seja,  $\phi_{1,PA} = \phi_F$ ). Por outro lado, a fase do sinal fotoacústico do microfone 2 corresponde à fase do sinal fotoacústico traseiro (ou seja,  $\phi_{2,PA} = \phi_R$ ). Assim, neste modo de iluminação, a fase do sinal fotoacústico do microfone 1 é maior do que a fase do sinal fotoacústico do microfone 2, pois o sinal traseiro aparece depois do sinal dianteiro na escala de tempo (atraso introduzido pelo tempo de difusão da onda térmica através da espessura da amostra). Portanto, para este modo de iluminação, pode-se escrever a expressão para a diferença de fase medida  $\Delta\phi_{i_{lum.1}}$  entre os sinais adquiridos pelos microfones da seguinte forma:

$$\Delta\phi_{ilum.1} = \phi_1 - \phi_2 = (\phi_{1, \text{intrínseca}} + \phi_{1,PA}) - (\phi_{2, \text{intrínseca}} + \phi_{2,PA}),$$

ou ainda:

$$\Delta\phi_{ilum.1} = (\phi_{1,PA} - \phi_{2,PA}) + (\phi_{1, \text{intrínseca}} - \phi_{2, \text{intrínseca}}) = (\phi_F - \phi_R) - \varepsilon_\phi. \quad (39)$$

Assim, a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro ( $\Delta\phi_{PA}$ ), para o modo de iluminação pela câmara 1, é dada por:

$$\Delta\phi_{PA} = \phi_F - \phi_R = \Delta\phi_{ilum.1} + \varepsilon_\phi. \quad (40)$$

Considerando-se o modo de iluminação pela câmara 2, a fase do sinal fotoacústico do microfone 1 corresponde à fase do sinal fotoacústico traseiro (ou seja,  $\phi_{1,PA} = \phi_R$ ). Por outro lado, a fase do sinal fotoacústico do microfone 2 corresponde à fase do sinal fotoacústico dianteiro (ou seja,  $\phi_{2,PA} = \phi_F$ ). De forma análoga para este modo de iluminação, escreve-se a expressão para a diferença de fase medida  $\Delta\phi_{ilum.2}$  entre os sinais adquiridos pelos microfones da seguinte forma:

$$\Delta\phi_{ilum.2} = \phi_2 - \phi_1 = (\phi_{2, \text{intrínseca}} + \phi_{2,PA}) - (\phi_{1, \text{intrínseca}} + \phi_{1,PA}),$$

ou ainda:

$$\Delta\phi_{ilum.2} = (\phi_{2,PA} - \phi_{1,PA}) + (\phi_{2, \text{intrínseca}} - \phi_{1, \text{intrínseca}}) = (\phi_F - \phi_R) + \varepsilon_\phi. \quad (41)$$

Portanto, a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro ( $\Delta\phi_{PA}$ ), para o modo de iluminação pela câmara 2, é dada por:

$$\Delta\phi_{PA} = \phi_F - \phi_R = \Delta\phi_{ilum.2} - \varepsilon_\phi. \quad (42)$$

Para verificar a veracidade desta abordagem, realizou-se um experimento em que se utilizou uma amostra de aço inoxidável AISI 304 e foi medida a diferença de fase entre os microfones em função da frequência de modulação, com a iluminação realizada inicialmente pela câmara 1 e depois pela câmara 2. Substituindo-se a Eq. (40) na Eq. (42), é possível perceber que, para cada frequência de modulação, a metade da diferença entre as medidas de  $\Delta\phi$ , realizadas em cada um dos modos de iluminação, deve ser igual à própria diferença  $\varepsilon_\phi$ , ou seja:

$$\frac{\Delta\phi_{ilum.2} - \Delta\phi_{ilum.1}}{2} = \varepsilon_\phi . \quad (43)$$

Assim, na Fig. 19, é feita a comparação entre os valores de  $\varepsilon_\phi$ , apresentados na Fig. 17, e a metade da diferença entre as medidas de  $\Delta\phi$  (Eq. (43)) nos dois modos de iluminação, para a amostra de aço inoxidável AISI 304.

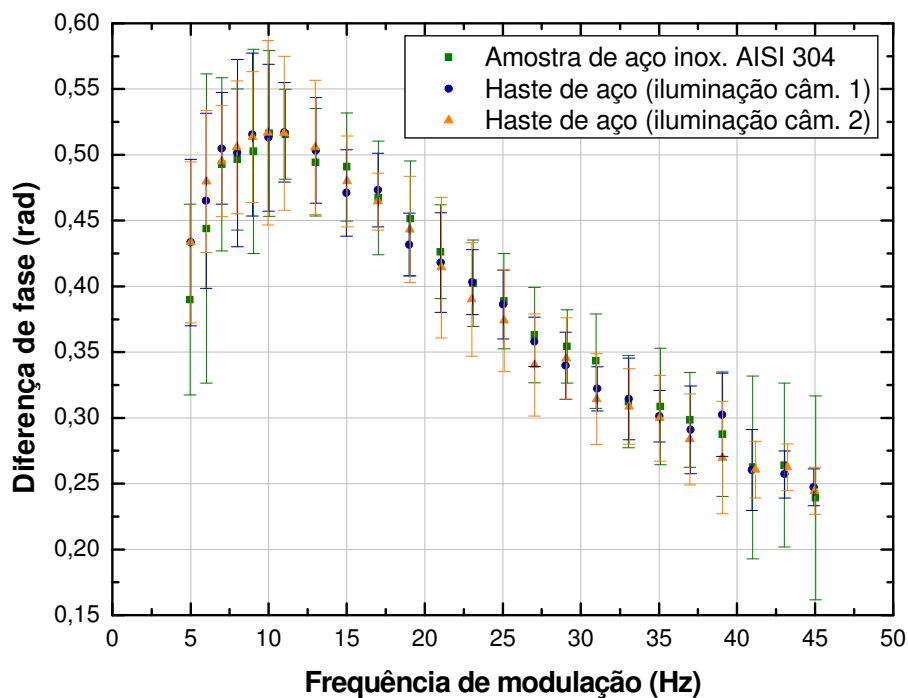


Figura 19 - Comparação entre a metade da diferença entre as medidas de  $\Delta\phi$  nos modos de iluminação pela câmara 1 e 2, utilizando-se uma amostra de aço inoxidável AISI 304, e a diferença  $\varepsilon_\phi$ , obtida utilizando-se a haste de aço e as câmaras acusticamente conectadas.

Pelos resultados apresentados na Fig. 19, é possível notar uma concordância satisfatória entre os resultados comparados, mostrando que a diferença  $\varepsilon_\phi$  é de fato a responsável pela discordância entre as medidas de diferença de fase utilizando-se a iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2. As Eqs. (40) e (42) demonstram a viabilidade de se medir a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro utilizando-se um único modo de iluminação. Para isto, basta conhecer a diferença  $\varepsilon_\phi$ , na frequência de trabalho (Fig. 17), e somá-la ou subtraí-la da diferença de fase medida  $\Delta\phi$ , dependendo se a iluminação é feita pela câmara 1 (Eq. (40)) ou pela câmara 2 (Eq. (42)), respectivamente.

### 3.2 Medidas de difusividade térmica

Uma vez desenvolvida uma abordagem para compreender e tratar os dados de diferença de fase medidos pelo sistema de detecção, serão apresentados a seguir resultados de medidas de difusividade térmica de alguns materiais realizadas com o sistema proposto, bem como uma discussão sobre a eficiência do método utilizado.

É importante destacar que, apesar da determinação de difusividade térmica pela técnica T2F requerer a medida de diferença de fase em apenas uma única frequência de modulação (PESSOA *et al.*, 1986), os testes realizados nesta etapa varreram um intervalo de frequência, tendo sido utilizada a primeira versão do programa de aquisição de dados desenvolvido (seção 2.2). Isto foi feito para permitir a avaliação da concordância entre as condições experimentais e as hipóteses exigidas pelo modelo de Difusão Térmica. Além disso, embora o uso de dois microfones proporcione ao método a possibilidade de determinar a difusividade térmica utilizando apenas um modo de iluminação, ambos os modos (iluminação pela câmara 1 e iluminação pela câmara 2) são avaliados, com o objetivo de investigar a independência do método em relação à escolha desta condição experimental.

### 3.2.1 Aço inoxidável AISI 304

Inicialmente, foi analisada uma amostra de aço inoxidável AISI 304, com espessura de  $375 \mu\text{m}$ , utilizando-se o modo de fixação 1 (Fig. 8). Foram adquiridos os dados de diferença de fase  $\Delta\phi$  entre os microfones 1 e 2, em um intervalo de frequência de modulação de 5 a 31 Hz, utilizando-se primeiro a iluminação pela câmara 1 e depois pela câmara 2. Para cada um destes modos, as diferenças de fase medidas foram corrigidas a partir das Eqs. (40) e (42), de forma a se obter, de fato, as diferenças de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Finalmente, as diferenças de fase entre os sinais dianteiro e traseiro foram grafadas em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , sendo a difusividade térmica do material determinada de forma a se obter o melhor ajuste entre os pontos experimentais e a curva teórica (Eq. (33)) prevista pelo modelo de Difusão Térmica (PESSOA *et al.*, 1986). Este gráfico é apresentado na Fig. 20.

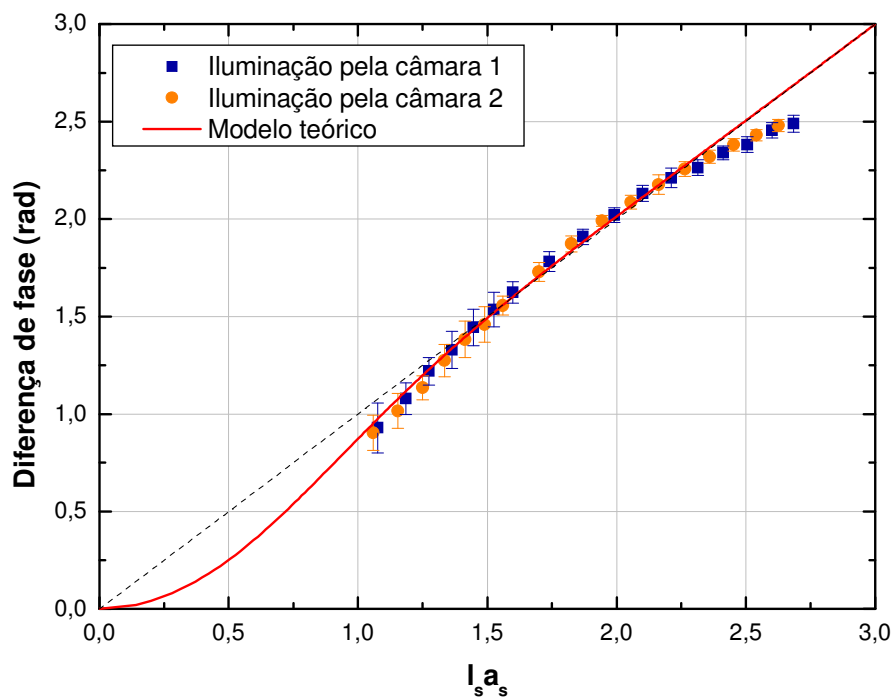


Figura 20 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304,  $375 \mu\text{m}$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 1 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.



O melhor ajuste encontrado entre os pontos experimentais e o modelo teórico mostra que, a partir de  $l_s a_s \cong 2,2$ , provavelmente a flexão termoelástica passa a prevalecer sobre a difusão térmica como mecanismo responsável pela geração do sinal, o que faz com que as condições experimentais não mais satisfaçam o modelo de Difusão Térmica considerado.

Para encontrar o melhor ajuste, a difusividade térmica obtida para o aço inoxidável AISI 304 foi de  $1,90 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com o modo de iluminação pela câmara 1, e de  $1,99 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com o modo de iluminação pela câmara 2. Vê-se que os resultados experimentais obtidos para a difusividade térmica por ambos os modos de iluminação são muito próximos entre si, o que demonstra a eficiência do método adotado para compensar a diferença entre as fases intrínsecas dos microfones.

Entretanto, tais resultados são consideravelmente mais baixos do que o valor de difusividade térmica do aço inoxidável AISI 304 disponível na literatura (TOULOUKIAN *et al.*, 1973), que é de  $3,85 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ .

Este problema foi investigado a partir de dois novos experimentos com a mesma amostra, nos quais foram utilizados os modos de fixação 2 e 3, em vez do modo de fixação 1 (Fig. 8). Supõe-se que a restrição da amostra por *o-rings* em um diâmetro de 15,8 mm, realizada no modo de fixação 1, poderia estar favorecendo certo nível de vibração na amostra, gerado pelo mecanismo da flexão termoelástica. Esta vibração, apesar de aparentemente não ser predominante até  $l_s a_s \cong 2,2$ , como visto anteriormente, poderia estar afetando as diferenças de fase medidas desde os primeiros pontos ( $l_s a_s \cong 1,0$ ), o que explicaria o afastamento dos resultados experimentais encontrados em relação ao valor da literatura. Os novos resultados, com a utilização dos modos de fixação 2 e 3, e um intervalo de frequência de modulação de 5 a 45 Hz, são apresentados nas Figs. 21 e 22, respectivamente.

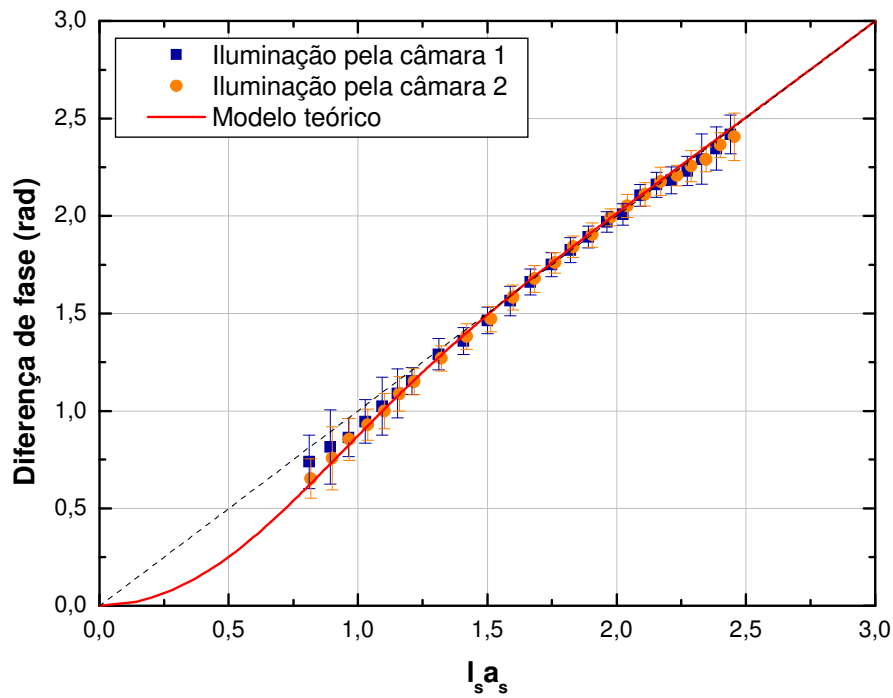


Figura 21 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304,  $375 \mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

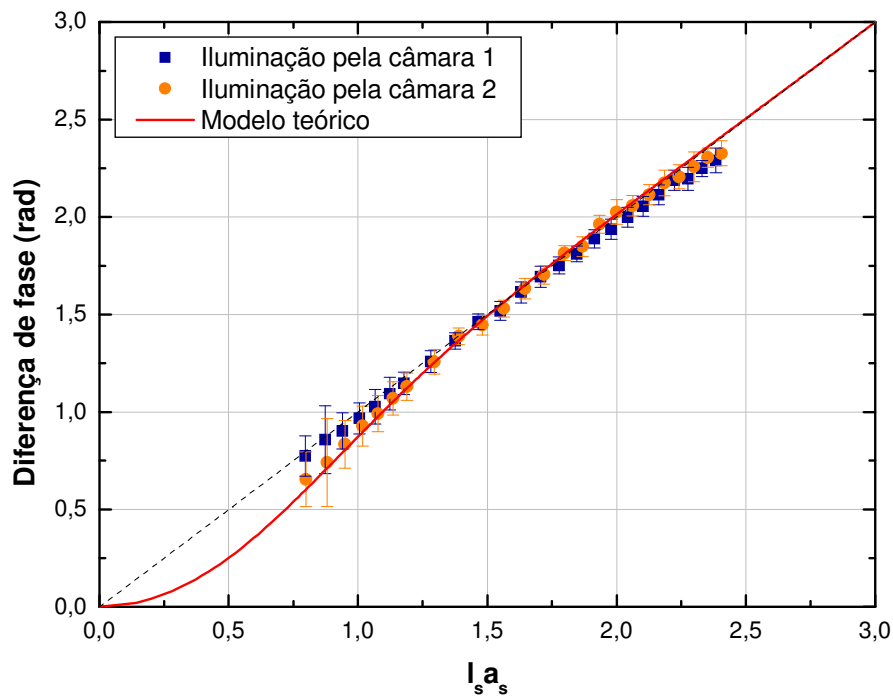


Figura 22 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de aço inoxidável AISI 304,  $375 \mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

Por estes resultados apresentados nas Figs. 21 e 22, vê-se que, utilizando-se os novos modos de fixação da amostra, também se obtém um ajuste satisfatório entre os pontos experimentais e a curva teórica prevista pelo modelo de Difusão Térmica. Fica evidente também que a fuga da previsão teórica, para  $l_s a_s > 2,2$ , nestas novas configurações, ocorrem de forma muito mais suave do que quando se utiliza o modo de fixação 1 (Fig. 20). Isto sugere uma diminuição da contribuição do mecanismo de flexão termoelástica. Esta hipótese é corroborada pelo fato dos valores experimentais obtidos para a difusividade térmica a partir dos novos experimentos terem se aproximado satisfatoriamente do valor da literatura. Para o modo de fixação 2, a difusividade térmica obtida experimentalmente foi de  $3,34 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com a iluminação pela câmara 1, e de  $3,29 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com a iluminação pela câmara 2. Já para o modo de fixação 3, os valores obtidos foram de  $3,50 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com a iluminação pela câmara 1, e de  $3,43 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com a iluminação pela câmara 2.

Um resumo dos resultados obtidos para o aço inoxidável AISI 304 é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de aço inoxidável AISI 304,  $375 \mu\text{m}$  de espessura, para os modos de fixação 1, 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $3,85 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ , com incerteza recomendada de 10% (TOULOUKIAN *et al.*, 1973).

	Difusividade térmica ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )		
	Modo de fixação 1	Modo de fixação 2	Modo de fixação 3
Iluminação pela câmara 1	$(1,90 \pm 0,12) \times 10^{-6}$	$(3,34 \pm 0,23) \times 10^{-6}$	$(3,50 \pm 0,21) \times 10^{-6}$
Iluminação pela câmara 2	$(1,99 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	$(3,29 \pm 0,22) \times 10^{-6}$	$(3,43 \pm 0,19) \times 10^{-6}$

### 3.2.2 Aço SAE 1020

Uma amostra de aço SAE 1020, com  $540 \mu\text{m}$  de espessura, também foi analisada pelo sistema de medida de difusividade térmica proposto neste trabalho. Varreu-se um intervalo de frequência de modulação de 5 a  $65 \text{ Hz}$ , sendo utilizados os mesmos procedimentos descritos para o aço inoxidável AISI 304.

Assim como ficou evidenciado para o caso do aço AISI 304, o modo de fixação 1 favorece a contribuição da termoelasticidade na geração do sinal fotoacústico e, por isso este modo passou a não ser utilizado para esta e para as demais amostras analisadas neste trabalho. Nas Figs. 23 e 24, são apresentados os gráficos da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , utilizando-se os modos 2 e 3 de fixação da amostra e os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2.

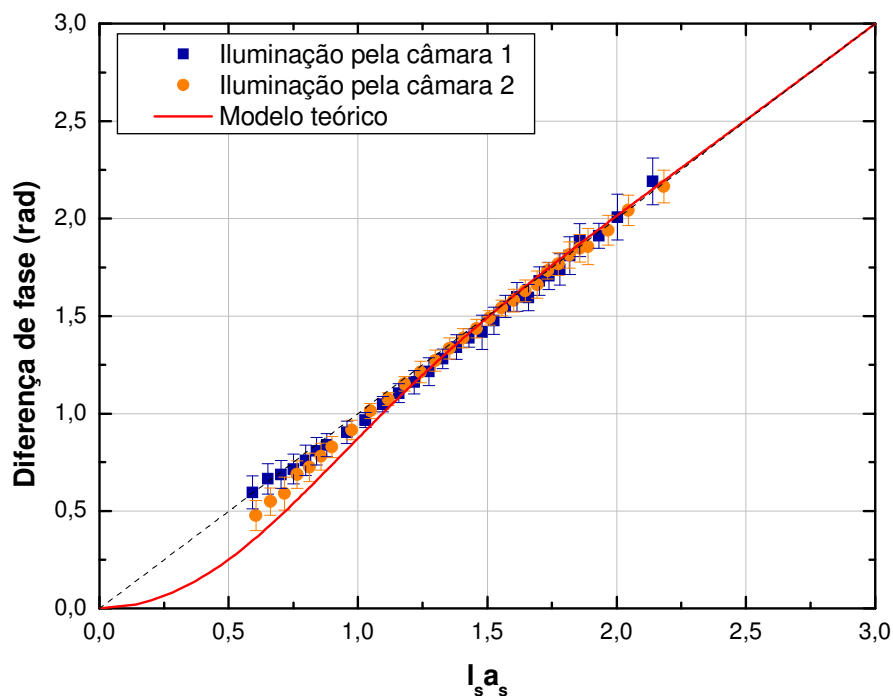


Figura 23 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de aço SAE 1020,  $540 \mu\text{m}$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

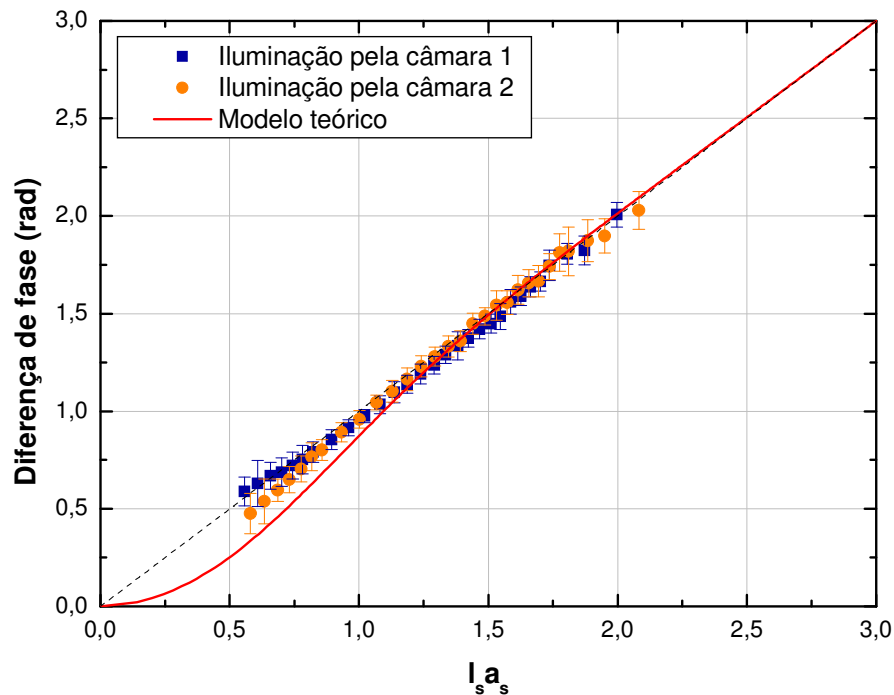


Figura 24 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de aço SAE 1020,  $540 \mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados para a difusividade térmica da amostra de aço SAE 1020 em cada um dos experimentos realizados. Vê-se que estes resultados aproximam-se de forma satisfatória do valor disponível na literatura, de  $1,36 \times 10^{-5} m^2 / s$  (CALLISTER JR., 2008).

Tabela 4 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de aço SAE 1020,  $540 \mu m$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $1,36 \times 10^{-5} m^2 / s$ , com incerteza recomendada de 10 % (CALLISTER JR., 2008).

	Difusividade térmica ( $m^2 / s$ )	
	Modo de fixação 2	Modo de fixação 3
Iluminação pela câmara 1	$(1,30 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	$(1,49 \pm 0,11) \times 10^{-5}$
Iluminação pela câmara 2	$(1,25 \pm 0,09) \times 10^{-5}$	$(1,37 \pm 0,13) \times 10^{-5}$

Entretanto, apesar da boa aproximação numérica entre as difusividades térmicas obtidas experimentalmente e o valor de literatura, nota-se que o ajuste dos pontos em relação à curva prevista pelo modelo de Difusão Térmica, deu-se basicamente no regime termicamente grosso. Supõe-se que o desvio dos pontos experimentais em relação à previsão do modelo teórico no regime termicamente fino deva-se ao não atendimento da hipótese de difusão de calor unidimensional, na direção de incidência da luz, imposta pelo modelo de Difusão Térmica (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976). Possivelmente, o uso de um feixe com diâmetro muito próximo do diâmetro da câmara fotoacústica possibilitou que parte significativa do calor gerado na superfície da amostra se difundisse lateralmente para as paredes da célula, causando um desvio da diferença de fase medida em relação à previsão teórica (MCDONALD, 1980). Segundo esta hipótese, é coerente que este efeito esteja menos evidenciado no caso da amostra de aço inoxidável AISI 304 e mais evidenciado no caso do aço SAE 1020, já que este, possuindo uma maior difusividade térmica, apresenta um maior comprimento de difusão térmica, para a mesma região de frequência de modulação. Isto proporciona um maior alcance das ondas térmicas na direção radial da amostra, permitindo uma maior fuga lateral de calor.

Deve-se chamar atenção também para a tendência de divergência entre os resultados obtidos com os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2, exibido no regime termicamente fino da amostra ( $l_s a_s < 1,0$ ). Nota-se que, a baixas frequências, ao se utilizar o modo de iluminação pela câmara 1, as diferenças de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro tendem a ser maiores, e, portanto, a desviarem-se ainda mais do modelo teórico. Tal tendência também é observada, de forma um pouco menos evidente, para o aço inoxidável AISI 304, nos experimentos que utilizam os modos 2 e 3 de fixação da amostra. Este fato ainda merece uma investigação mais acurada. Porém, supõe-se que esta divergência possa ser causada por alguma assimetria entre as duas câmaras fotoacústicas relacionada à fuga lateral de calor através do material do porta-amostra, já que a divergência observada evidencia-se apenas no regime termicamente fino.

### 3.2.3 Polipropileno (PP)

Para a avaliação do desempenho do sistema desenvolvido em medidas da difusividade térmica de materiais poliméricos, analisou-se inicialmente uma amostra de polipropileno (PP), com  $187 \mu\text{m}$  de espessura. Esta teve ambas as superfícies cobertas por folhas de papel alumínio, as quais foram aderidas utilizando-se pasta térmica. Detalhes sobre este procedimento podem ser observados na Fig. 13. Varreu-se um intervalo de frequência de modulação de 3 a  $9,5 \text{ Hz}$ , utilizando-se os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2. Os gráficos da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$  para estes experimentos são apresentados nas Figs. 25 e 26, sendo os procedimentos utilizados para o tratamento dos dados os mesmos descritos para o aço inoxidável AISI 304.

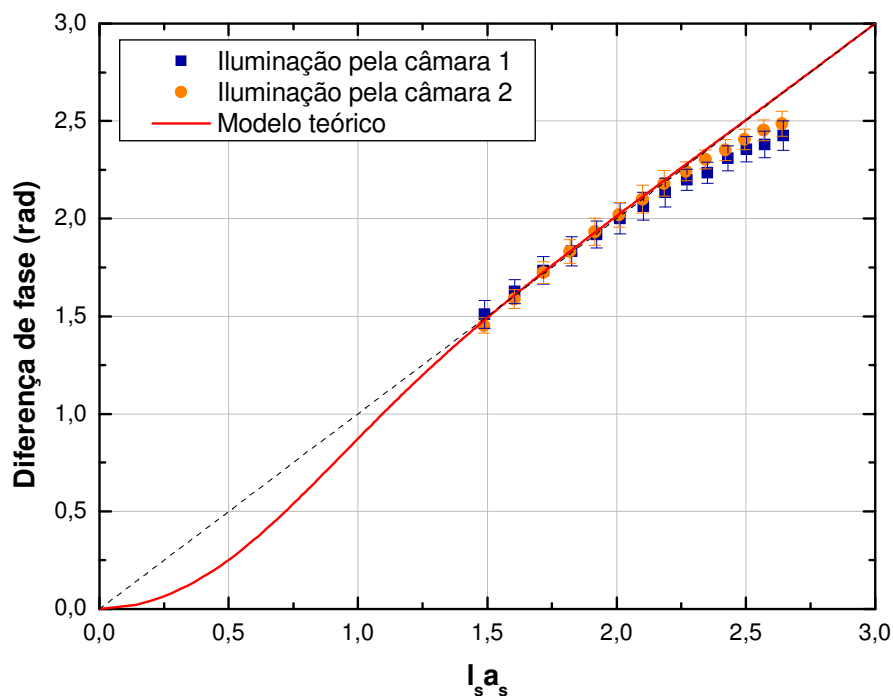


Figura 25 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de polipropileno (PP),  $187 \mu\text{m}$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

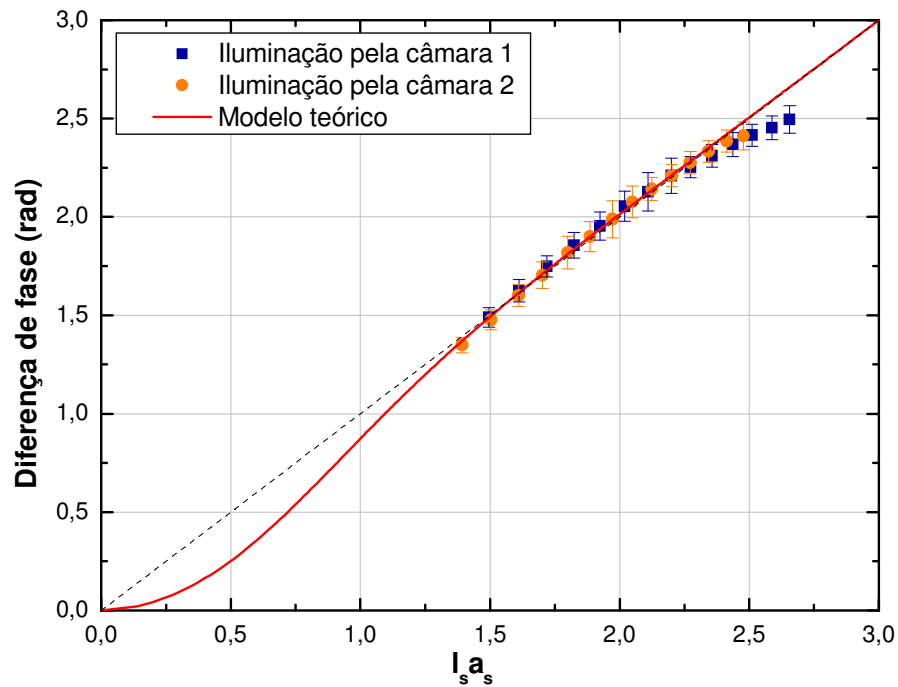


Figura 26 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de polipropileno,  $187 \mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

Os valores experimentais de difusividade térmica obtidos para a amostra de polipropileno (PP) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de polipropileno (PP),  $187 \mu m$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $0,80 \times 10^{-7} m^2/s$ , com incerteza recomendada de 10 % (TOULOUKIAN *et al.*, 1973).

	Difusividade térmica ( $m^2/s$ )	
	Modo de fixação 2	Modo de fixação 3
Iluminação pela câmara 1	$(1,49 \pm 0,12) \times 10^{-7}$	$(1,48 \pm 0,10) \times 10^{-7}$
Iluminação pela câmara 2	$(1,50 \pm 0,10) \times 10^{-7}$	$(1,70 \pm 0,12) \times 10^{-7}$

É importante destacar que neste experimento não se explorou o regime termicamente fino da amostra ( $l_s a_s < 1,0$ ), devido ao limite de estabilidade do *chopper* não permitir o uso de frequências de modulação menores do que  $3 Hz$ . Por outro lado, no regime termicamente



grosso, obteve-se um ajuste satisfatório dos pontos experimentais em relação à previsão teórica até  $l_s a_s \cong 2,2$ . Acima deste valor, há uma tendência de saturação da diferença de fase, o que pode indicar, assim como ocorrido para o aço inoxidável AISI 304, com o modo de fixação 1 (Fig. 20), a predominância do mecanismo de flexão termoelástica. Os modos 2 e 3 de fixação da amostra, embora tenham se mostrado mais eficazes na prevenção contra este mecanismo de geração de sinal para as amostras metálicas, podem não ter sido capazes de preveni-lo para a amostra polimérica. Entre as razões podem ser citadas o maior coeficiente de dilatação térmica dos polímeros, sua menor resistência mecânica e a necessidade experimental de se trabalhar com uma amostra mais fina, devido à baixa difusividade térmica do material.

Observando-se o valor disponível na literatura de  $0,80 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  para a difusividade térmica do polipropileno (TOULOUKIAN *et al.*, 1973), vê-se que as medidas experimentais, embora estejam na mesma ordem de grandeza daquele valor, ainda ficaram um pouco distantes do resultado esperado. Tal fato merece uma maior investigação, podendo ter sido causado pela influência do próprio mecanismo de flexão termoelástica ou mesmo pela origem, história de processamento e envelhecimento da amostra.

#### 3.2.4 Polietileno de baixa densidade (LDPE)

Finalmente, foi analisada uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), com  $220 \mu\text{m}$  de espessura. Assim como mostrado na Fig. 13, esta amostra também teve ambas as superfícies cobertas por folhas de papel alumínio, aderidas com uma fina camada de pasta térmica. Analisou-se um intervalo de frequência de modulação de 3 a  $6,5 \text{ Hz}$ , utilizando-se os modos 2 e 3 de fixação da amostra, e os modos de iluminação pela câmara 1 e pela câmara 2. O tratamento dos dados foi feito da mesma forma que os procedimentos descritos para o aço inoxidável AISI 304, estando os resultados apresentados nas Figs. 27 e 28.

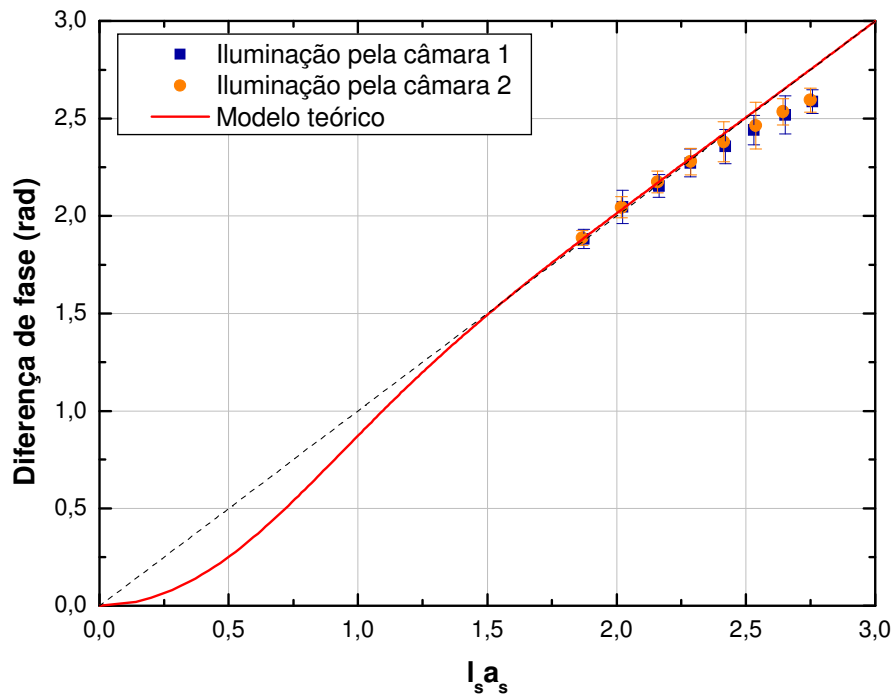


Figura 27 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220  $\mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 2 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

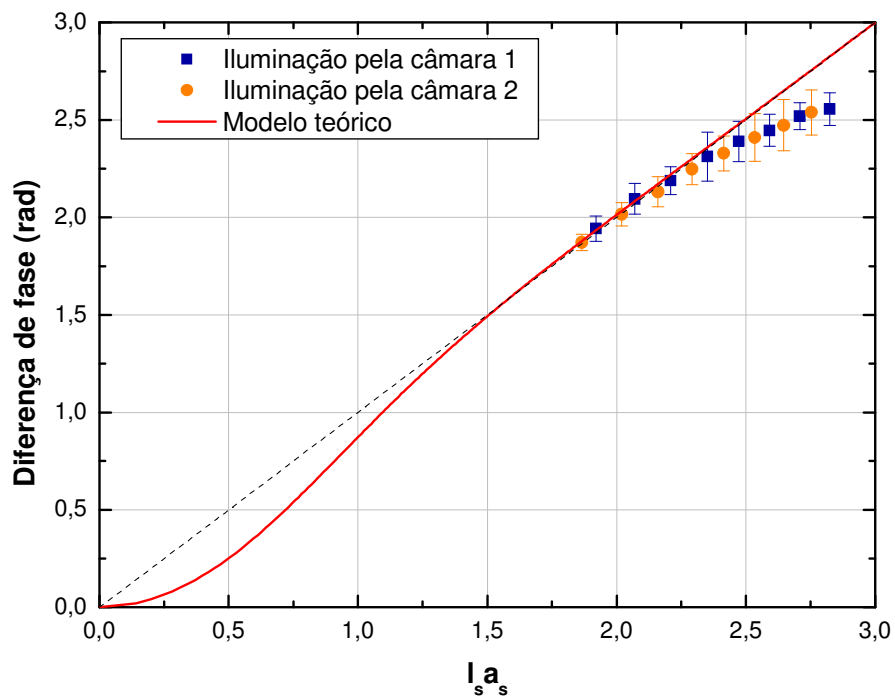


Figura 28 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ , de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220  $\mu m$  de espessura, utilizando-se o modo de fixação 3 e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2.

Na Tabela 6, apresentam-se os resultados experimentais para a difusividade térmica do polietileno de baixa densidade (LDPE).

Tabela 6 - Resumo dos resultados experimentais de difusividade térmica de uma amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE), 220  $\mu\text{m}$  de espessura, para os modos de fixação 2 e 3, e os modos de iluminação pela câmara 1 e câmara 2. Estes resultados podem ser comparados com o valor disponível na literatura, de  $1,60 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , com incerteza recomendada de 10 % (TOULOUKIAN *et al.*, 1973).

	Difusividade térmica ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )	
	Modo de fixação 2	Modo de fixação 3
Iluminação pela câmara 1	$(1,24 \pm 0,10) \times 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,08) \times 10^{-7}$
Iluminação pela câmara 2	$(1,30 \pm 0,08) \times 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,07) \times 10^{-7}$

Para a amostra de polietileno de baixa densidade (LDPE) também não foi possível explorar o regime termicamente fino ( $l_s a_s < 1,0$ ), já que isso demandava a utilização de frequências de modulação mais baixas do que 3 Hz, o que não era possível devido ao limite de estabilidade do *chopper*. No regime termicamente grosso ( $l_s a_s > 1,0$ ), os pontos experimentais também apresentaram um bom ajuste em relação à previsão teórica até o limite de  $l_s a_s \cong 2,2$ . Entretanto, assim como observado para a amostra de polipropileno (PP), além deste valor nota-se uma tendência de saturação da diferença de fase, possivelmente também causada pela influência do mecanismo de flexão termoelástica. Em relação ao valor de  $1,60 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , disponível na literatura (TOULOUKIAN *et al.*, 1973) para a difusividade térmica do polietileno de baixa densidade (LDPE), observa-se que os resultados experimentais obtidos pelo sistema de detecção proposto neste trabalho aproximam-se do limite da barra de erro do valor esperado.

### 3.3 Monitoramento de cura de resinas epóxi

Nesta etapa do trabalho, verificou-se a potencialidade do sistema de detecção fotoacústico desenvolvido para o monitoramento da cura de resinas. Utilizou-se a segunda versão do programa de aquisição de dados, criado para o monitoramento dos sinais fotoacústicos ao longo do tempo, a uma frequência de modulação fixa (seção 2.2). Foram utilizados o modo de fixação 3 (Fig. 8) e o modo de iluminação pela câmara 1. A diferença de fase entre os sinais adquiridos era corrigida com a Eq. (40), de modo a se obter a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. O monitoramento foi feito desde alguns minutos após a mistura da resina com o endurecedor até a fase final do processo de cura.

#### 3.3.1 Monitoramento 1

Em um primeiro teste, utilizou-se o sistema epóxi composto pela resina Epoxtec 331 e pelo endurecedor DER 24, com a estequiometria de 100 partes de resina para 13 partes de endurecedor, em massa (ou phr 13). A amostra foi preparada utilizando-se o primeiro conjunto desenvolvido para a moldagem (Fig. 14), com quantidade de sistema epóxi suficiente para se obter uma espessura aproximada de  $300 \mu m$ . Com estas condições experimentais, observou-se que o sinal fotoacústico mostrou maior estabilidade a partir da frequência de  $8 Hz$ , e esta foi a escolhida como frequência de modulação no monitoramento 1.

Nas Figs. 29, 30 e 31, são apresentados, respectivamente, os resultados da evolução temporal da amplitude do sinal dianteiro, da amplitude do sinal traseiro e da diferença de fase entre estes dois sinais fotoacústicos.

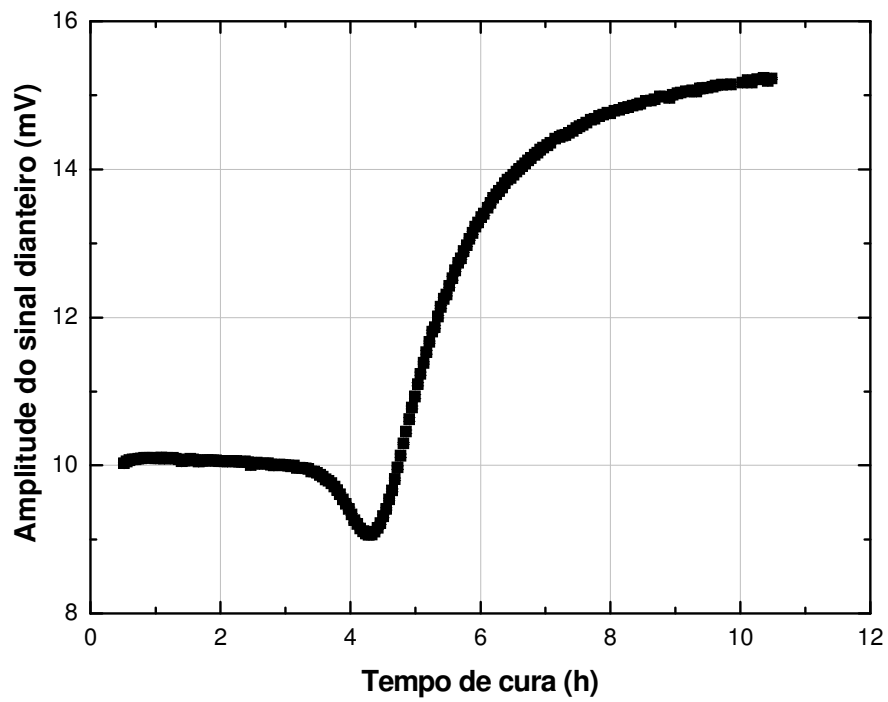


Figura 29 - Amplitude do sinal fotoacústico dianteiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13).

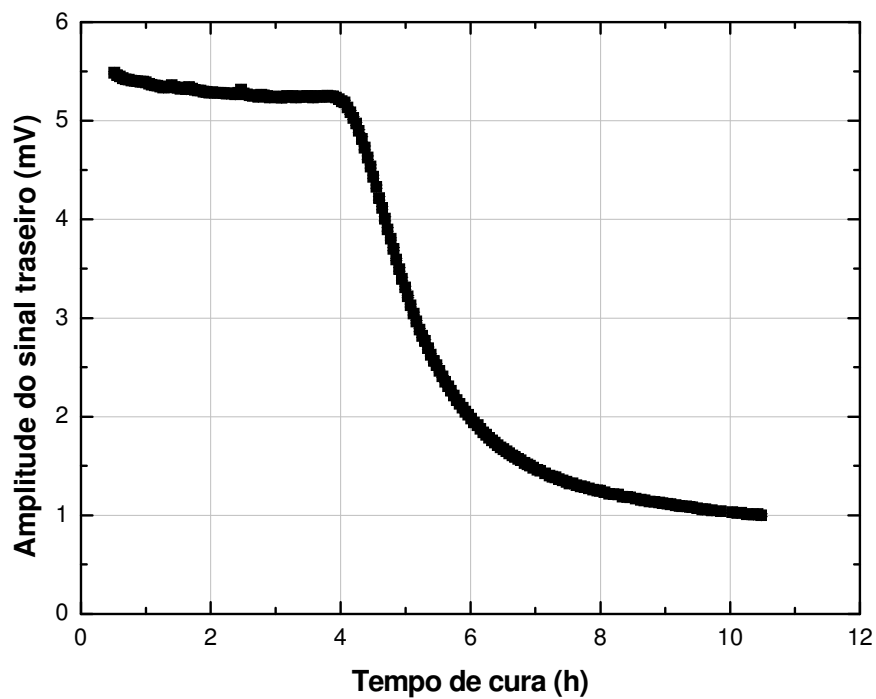


Figura 30 - Amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13).

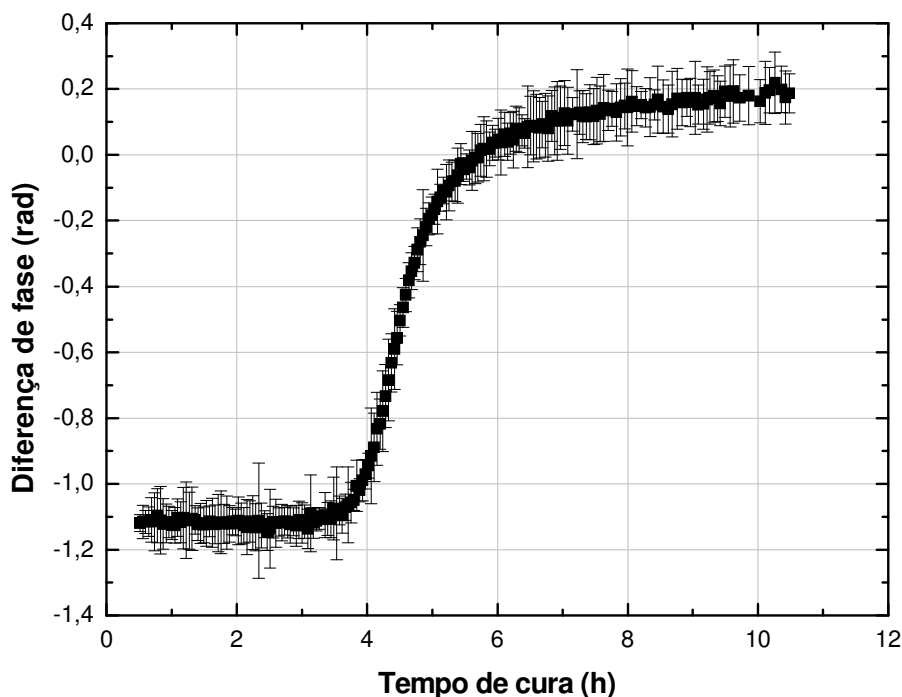


Figura 31 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24 (phr 13).

Como pode ser observado pelos gráficos apresentados nas Figs. 29, 30 e 31, as amplitudes dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro e também a diferença de fase entre estes sinais apresentaram variações após decorrido um intervalo de aproximadamente 3,5 horas a partir da mistura da resina com o endurecedor. Uma amostra deixada fora da célula, mas em condições similares, foi acompanhada por um rudimentar teste mecânico de dureza, pressionando-se a amostra com uma espátula pontiaguda. Verificou-se que o material testado já havia evoluído para o estado gel neste período inicial de 3,5 horas, apesar de os sinais fotoacústicos não indicarem tal mudança.

Outro fato que chama a atenção é o aumento da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro durante o processo de cura. Sabe-se de trabalhos disponíveis na literatura, como os de Yoon e Kim (1989), Garnier e Sommier (2002) e Friis-Pedersen *et al.* (2006), que, durante a cura de resinas epóxi, a reticulação da estrutura do polímero provoca um aumento de sua capacidade de difundir o calor. Uma vez que a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro está associada ao tempo que o calor leva para se difundir através da espessura da amostra, seu valor deveria decrescer durante o processo de cura.

Considerando-se o valor de  $1,59 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  para a difusividade térmica do sistema epóxi já curado, calculada com base em Callister Jr. (2008), verificou-se que o comprimento de difusão térmica é muito pequeno, para as condições deste experimento, comparado à espessura da amostra. Assim:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}}{\pi \cdot 8 \text{ s}^{-1}}} \cong 79,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

Considerando-se este comprimento de difusão térmica estimado para o final do processo de cura, vê-se que, de acordo com o modelo RG, seria grande a atenuação da amplitude de variação da temperatura na face traseira,  $\theta_R$ , em relação a tal amplitude na face dianteira,  $\theta_F$ . Ou seja:

$$\theta_R = \theta_F \cdot e^{-l_s/\mu_s} = \theta_F \cdot e^{-\frac{300 \text{ } \mu\text{m}}{79,5 \text{ } \mu\text{m}}} \cong 0,023 \cdot \theta_F,$$

de tal forma que a amplitude de oscilação de temperatura na face traseira da amostra seria apenas cerca de 2 % da amplitude de oscilação na face dianteira, o que mostra que, nas condições de espessura e frequência de modulação utilizadas, o sinal fotoacústico traseiro é baixíssimo comparado com o sinal dianteiro. Desta forma, outros mecanismos poderiam estar prevalecendo, e, portanto, causando um comportamento inesperado para a diferença de fase medida. Uma das possibilidades é a de que antes da transição da amostra para o estado vítreo, estivessem atuando principalmente os mecanismos de expansão térmica do sistema epóxi e de flexão termoelástica da lâmina de alumínio utilizada como suporte (Fig. 14). Isto poderia explicar a baixa resposta do sinal à transformação sofrida pelo sistema epóxi até o seu estado gel. Ao se iniciar a vitrificação da amostra, o aumento de sua rigidez e o seu acoplamento mecânico com as bordas internas do disco polimérico provavelmente ativaram o mecanismo de flexão termoelástica do sistema epóxi, causando uma mudança do regime de vibração mecânica do conjunto e a consequente variação da diferença de fase medida.

Uma vez que a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, obtida neste experimento, não foi causada predominantemente pelo mecanismo de difusão de calor dentro da amostra, este parâmetro não pôde ser aproveitado para se determinar a evolução temporal da difusividade térmica do material, a partir da Eq. (34).

### 3.3.2 Monitoramento 2

Em um segundo experimento visando à aplicação do sistema de detecção fotoacústico desenvolvido no monitoramento de processos de cura, foi utilizado o sistema epóxi composto pela resina Araldite GY 257 e pelo endurecedor Aradur 2965, ambos do fabricante Huntsman. A mistura utilizada foi de 100 partes de resina para 70 partes do endurecedor, em massa (ou phr 70). A proporção de endurecedor foi propositalmente aumentada em relação à estequiometria informada pelo fabricante, de phr 50. Como este sistema epóxi caracteriza-se por uma cura muito mais lenta do que o sistema utilizado no monitoramento 1, o aumento da proporção de endurecedor visou acelerar a cura e diminuir a duração do experimento. Já a não continuidade do uso do sistema composto pela resina Epoxtec 331 e pelo endurecedor DER 24, usado no primeiro experimento, deve-se à constatação de que este material estava gerando uma quantidade exagerada de microbolhas durante a mistura, o que poderia estar comprometendo os resultados obtidos. Foram utilizados o modo de fixação 3 (Fig. 8) e o modo de iluminação pela câmara 1.

No sentido de tentar evitar os problemas detectados no monitoramento 1, a configuração experimental utilizada no monitoramento 2 sofreu algumas modificações. Com o objetivo de privilegiar a contribuição do mecanismo de difusão térmica, foi utilizada neste experimento uma frequência de modulação de 5 *Hz*, um pouco mais baixa do que a utilizada no monitoramento 1. Ademais, conforme apresentado na Fig. 15, o diâmetro interno do disco destinado à moldagem da amostra foi reduzido de 9,2 *mm* para 4 *mm*, com o objetivo de reduzir a contribuição do mecanismo de flexão termoelástica. Além disso, outro disco polimérico idêntico ao utilizado para moldar a amostra, foi colado na face oposta do suporte de alumínio. Esta dupla sustentação e a utilização de discos poliméricos com espessura maior, neste caso de 1 *mm*, visaram amortecer eventuais vibrações mecânicas induzidas pela flexão termoelástica. O aumento de espessura da camada polimérica acima e abaixo do suporte de alumínio também teve o objetivo de atenuar a contribuição de possíveis fugas laterais de calor. Nesta configuração, utilizou-se uma quantidade do sistema epóxi suficiente para se obter uma espessura aproximada de 200  $\mu\text{m}$ .

Para acompanhar a diminuição do diâmetro da amostra, o arranjo óptico da bancada também precisou sofrer adaptações para proporcionar um foco menor do feixe de luz



utilizado. Para isso, a fibra óptica não foi acoplada diretamente à célula, para que o feixe de luz, passando por uma outra lente, fosse convergido em um menor diâmetro de sua seção transversal, na superfície da amostra.

Considerando-se a difusividade térmica de  $1,59 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  do sistema epóxi curado, baseada em Callister Jr. (2008), o comprimento de difusão térmica, nas condições experimentais do monitoramento 2, foi estimado por:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} = \sqrt{\frac{1,59 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}}{\pi \cdot 5 \text{ s}^{-1}}} \cong 100,6 \text{ } \mu\text{m}.$$

Sabendo-se que a espessura média da amostra no final da cura era de  $150 \text{ } \mu\text{m}$ , vê-se que, neste caso, apesar de termicamente grossa, a amostra tem uma espessura apenas um pouco maior do que seu comprimento de difusão térmica. Tal fato garante que o sinal traseiro ainda tenha uma contribuição considerável da difusão do calor gerado na face oposta. Isto pode ser constatado verificando-se a atenuação da amplitude de variação de temperatura na face traseira,  $\theta_R$ , em relação a tal amplitude na face dianteira,  $\theta_F$ . Assim:

$$\theta_R = \theta_F e^{-l_s/\mu_s} = \theta_F e^{-\frac{150 \text{ } \mu\text{m}}{100,6 \text{ } \mu\text{m}}} \cong 0,225\theta_F,$$

de tal forma que, a amplitude de oscilação de temperatura na face traseira da amostra, neste caso, é estimada em cerca de 22,5 % da amplitude de oscilação na face dianteira. Nesta condição, do ponto de vista da geração do sinal fotoacústico, o predomínio do mecanismo de difusão térmica é mais provável no monitoramento 2 do que no monitoramento 1.

São apresentados nas Figs. 32, 33 e 34, respectivamente, os resultados da evolução temporal da amplitude do sinal dianteiro, da amplitude do sinal traseiro e da diferença de fase entre estes dois sinais fotoacústicos.

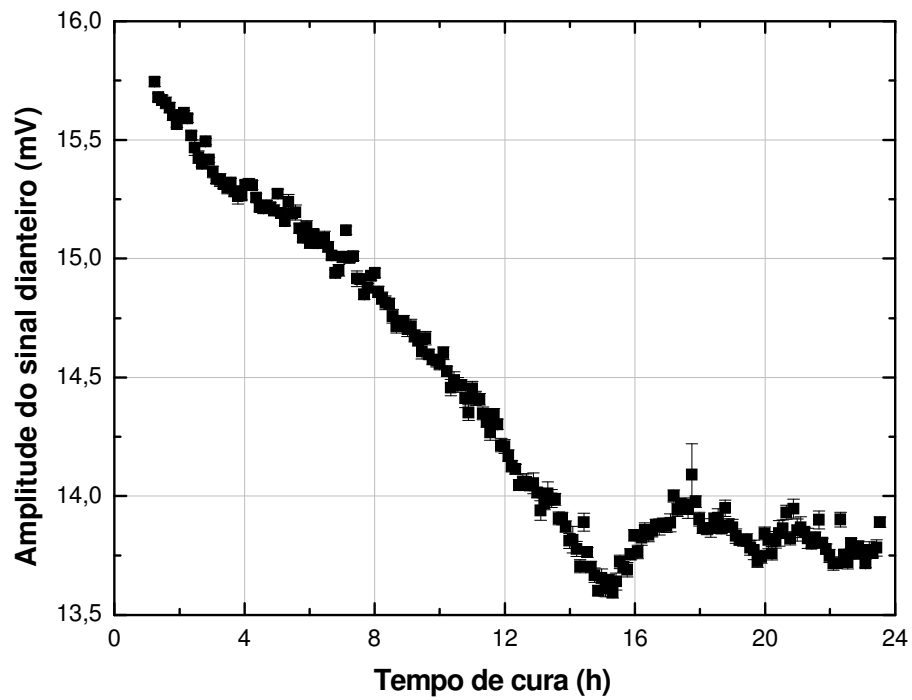


Figura 32 - Amplitude do sinal fotoacústico dianteiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70).

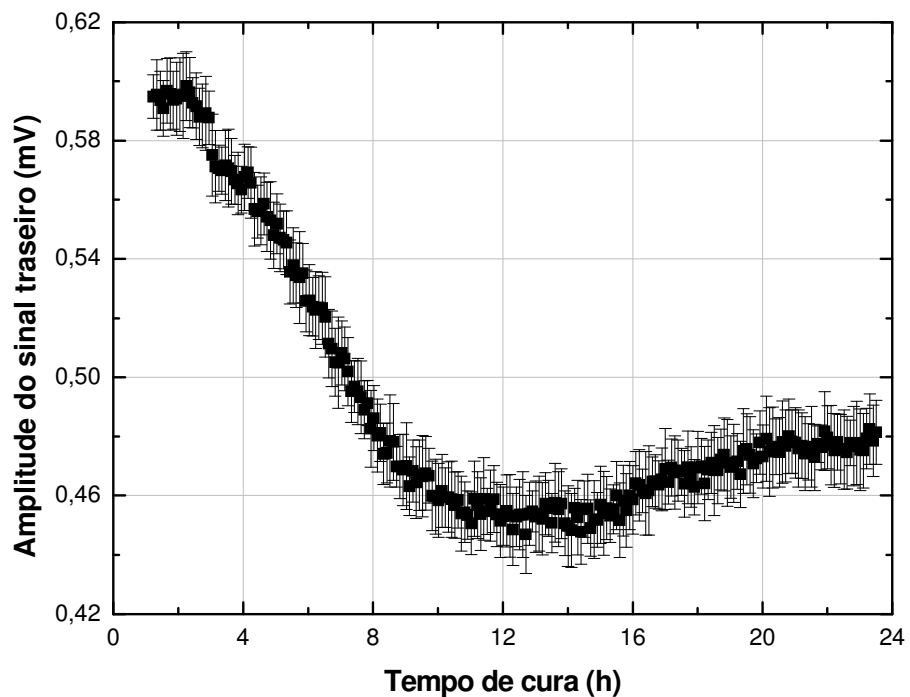


Figura 33 - Amplitude do sinal fotoacústico traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70).

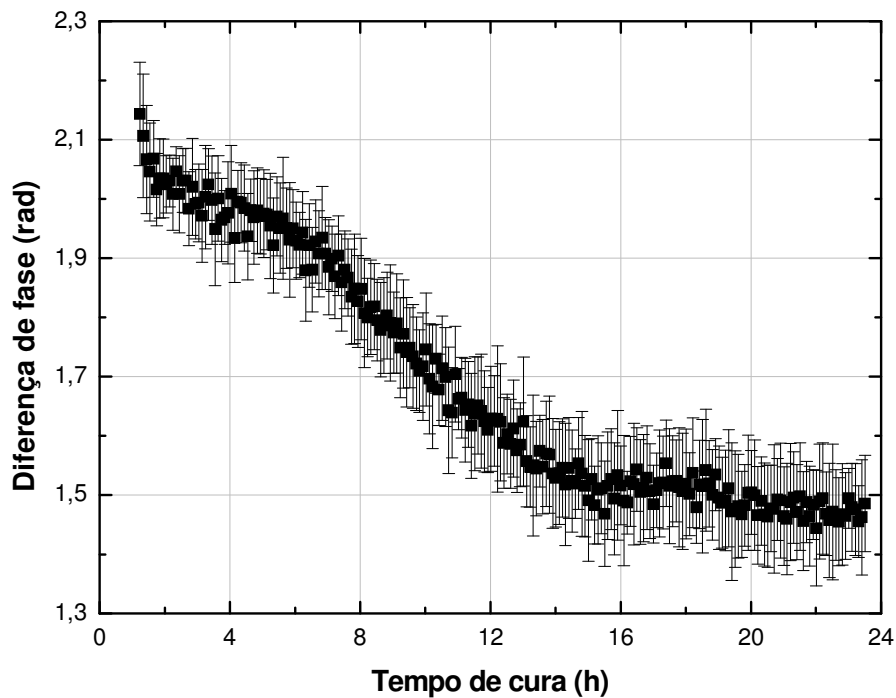


Figura 34 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70).

Diferentemente dos resultados obtidos no monitoramento 1, neste monitoramento nota-se uma maior variação dos parâmetros medidos ao longo de todo o processo de cura, mesmo na fase que precede a vitrificação da amostra.

Como pode ser observado na Fig. 34, a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro exibe um comportamento decrescente ao longo do processo de cura da resina. Conforme já comentado, tal comportamento da diferença de fase entre os sinais está de acordo com a previsão do modelo RG.

De forma a verificar a validade do modelo de Difusão Térmica neste monitoramento, a diferença de fase entre os sinais foi medida em um intervalo de frequência de 3 a 7  $Hz$ , com passos de 0,5  $Hz$ , tanto no início do processo de cura, quanto no seu final. Na Fig. 35, tais medidas de diferença de fase são apresentadas em função da espessura normalizada  $l_s a_s$ .

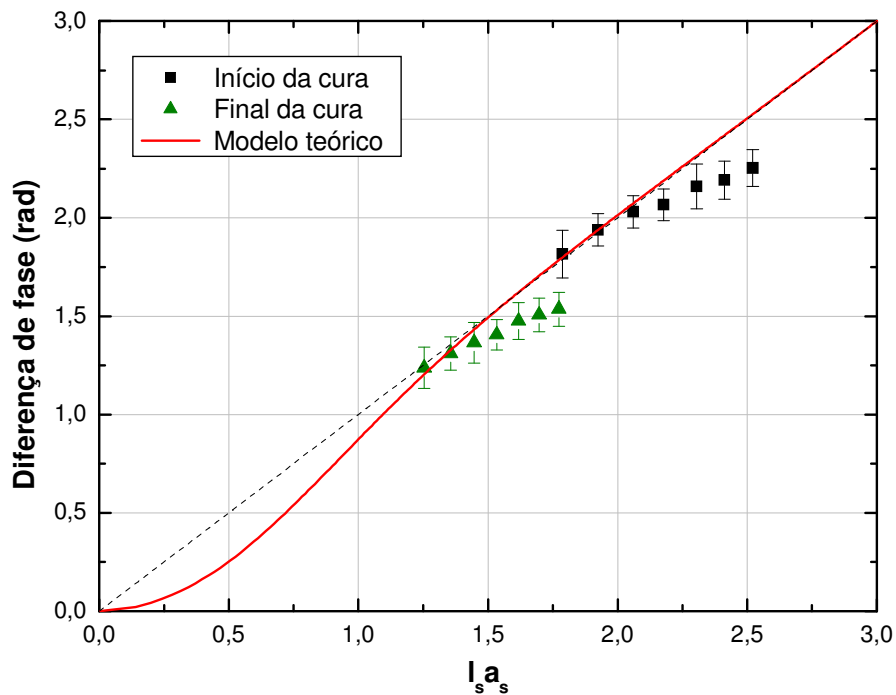


Figura 35 - Diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro em função da espessura normalizada  $l_s a_s$  para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70).

Para encontrar o melhor ajuste para os pontos experimentais mostrados na Fig. 35, no início e no final da cura, as difusividades térmicas do sistema epóxi obtidas foram, respectivamente,  $(0,67 \pm 0,07) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $(1,35 \pm 0,22) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Tais valores foram escolhidos de forma a ajustar os primeiros pontos experimentais de cada sequência de dados, visto que há uma tendência de desvio da curva teórica prevista pelo modelo de Difusão Térmica, quando se aumenta a frequência de modulação. Entretanto, nota-se que a diferença de fase ainda possui boa sensibilidade à variação de frequência de modulação. Isto indica que o modelo de Difusão Térmica ainda pode estar prevalecendo para baixas frequências (primeiros pontos experimentais, tanto para o início quanto para o final da cura).

Com base no exposto no parágrafo anterior, supõe-se ainda válido o modelo de Difusão Térmica neste monitoramento e utiliza-se a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, monitorada durante o processo, para se obter a evolução temporal da difusividade térmica, a partir da Eq. (34). Os valores obtidos durante esta evolução temporal (processo de cura) são apresentados na Fig. 36. Entretanto, como a frequência de modulação de  $5 \text{ Hz}$ , utilizada neste monitoramento, corresponde ao quinto ponto de cada sequência de dados da Fig. 35, e este já exibe um certo desvio em relação ao

modelo teórico, pode-se estar incorrendo em um pequeno erro na determinação da difusividade térmica.

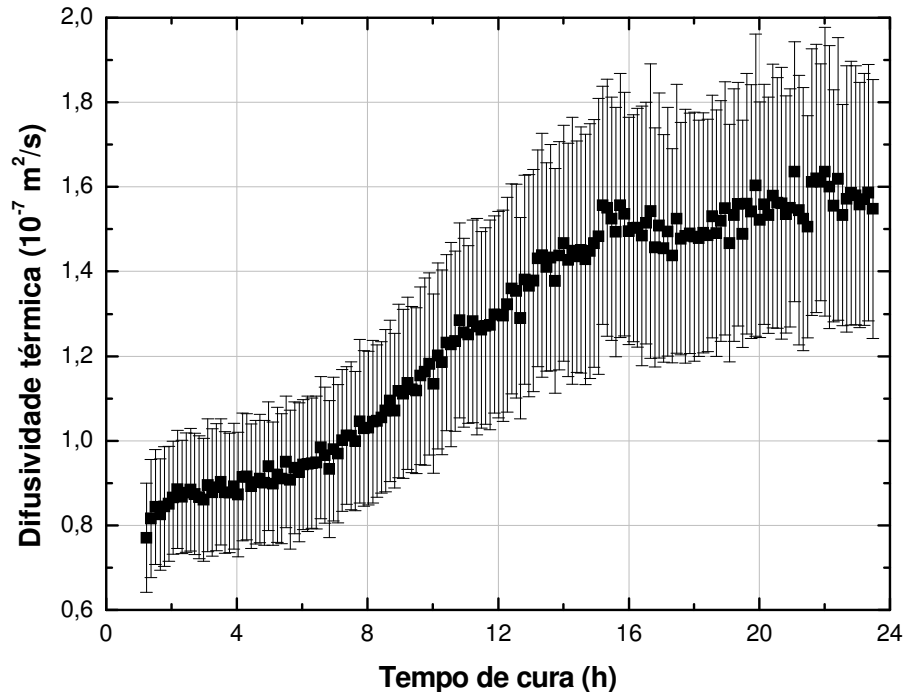


Figura 36 - Difusividade térmica em função do tempo de cura para a amostra constituída pelo sistema epóxi resina Araldite GY 257 e endurecedor Aradur 2965 (phr 70). A frequência de modulação utilizada foi de 5 Hz .

Como pode ser observado na Fig. 36, o valor com que a difusividade térmica da amostra tende a se estabilizar ao final da cura, de  $(1,60 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , está de acordo com o valor obtido na literatura, de  $1,59 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  (CALLISTER JR., 2008). Além disso, o percentual de variação desta propriedade durante a cura também é coerente com outros trabalhos na literatura, nos quais a variação no valor da difusividade térmica entre o início e o final da cura foi da ordem de 40 a 100 % de aumento (GARNIER; SOMMIER, 2002; FRIIS-PEDERSEN *et al.*, 2006).

Em relação à tendência de desvio dos pontos experimentais em relação à previsão do modelo de Difusão Térmica, observada na Fig. 35, supõe-se que alguns fatores possam ter contribuído. Primeiramente, o sinal dianteiro pode ter sido afetado por uma contribuição de sinal gerado no próprio disco polimérico colado ao suporte da amostra e utilizado para dar maior estabilidade mecânica à montagem. A adaptação da configuração óptica da bancada conseguiu reduzir o diâmetro do foco do feixe de luz, porém este manteve-se ainda cerca de 1 mm maior do que o diâmetro da amostra. Tal fato, somado a uma possível descentralização na

montagem, causou a iluminação de uma certa área do disco polimérico. Além disso, a redução de diâmetro da amostra, realizada neste monitoramento, e a utilização de um disco polimérico mais espesso para moldá-la contribuíram para que parte do sistema epóxi utilizado fosse atraída para as bordas internas do disco polimérico, gerando um perfil de espessura da amostra com bordas mais espessas do que o centro. Tal irregularidade, além de dificultar a determinação de espessura da amostra, pode ter contribuído para a ocorrência de regimes de difusão de calor diferentes em suas regiões centrais e periféricas. Este fato pode, portanto, ter também causado um desvio das condições experimentais em relação ao modelo RG. Finalmente, também não se pode deixar de considerar o mecanismo de flexão termoelástica. Este, embora tenha tido sua contribuição bastante reduzida com as adaptações implementadas nesta configuração experimental, ainda pode ter causado certo grau de interferência sobre os resultados.

#### 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Um sistema utilizando dois microfones para a detecção simultânea e independente dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, desenvolvido neste trabalho, foi aplicado com desempenho satisfatório em medidas de difusividade térmica.

A célula fotoacústica construída foi caracterizada para a determinação da diferença entre as fases intrínsecas dos microfones de eletreto a ela acoplados. Foi mostrado que, para se obter a defasagem real entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, tal diferença de fase intrínseca deve ser somada ou subtraída da diferença de fase medida, dependendo, respectivamente, se a iluminação da amostra é feita pela câmara 1 ou pela câmara 2. Tal procedimento mostrou-se eficaz e proporciona, conforme os objetivos do trabalho, a determinação da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro sem a necessidade de se alternar a iluminação entre as duas faces da amostra.

Tais medidas de diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, juntamente com a abordagem teórica da técnica T2F, possibilitaram a aplicação do sistema de detecção desenvolvido na determinação de difusividade térmica de materiais. Respeitando-se os intervalos de frequência de modulação em que o experimento satisfaz o modelo de Difusão Térmica, foram obtidos, para as amostras de aço inoxidável AISI 304, aço SAE 1020 e polietileno de baixa densidade (LDPE), resultados que se aproximam razoavelmente dos valores disponíveis na literatura, com desvios de aproximadamente 10 % para as amostras metálicas e de 23 % para a amostra de LDPE. Por outro lado, a amostra de polipropileno (PP) testada apresentou um resultado um pouco mais afastado do valor disponível na literatura para este material, com um desvio de 113 %. Tais desvios dos resultados obtidos em relação aos valores previstos para esta propriedade térmica podem estar associados a desvios das condições experimentais em relação ao modelo RG. Em particular, no caso das amostras poliméricas, até mesmo a origem, história de processamento e envelhecimento da amostra podem ter contribuído para tais desvios dos resultados.

Como os valores de difusividade térmica foram obtidos a partir da dependência da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro com a espessura normalizada da amostra ( $l_s a_s = l_s / \mu_s$ ), foi possível determinar um intervalo de espessura normalizada,  $1,0 \leq l_s a_s \leq 2,2$ , onde havia concordância entre o experimento e o modelo RG.

Portanto, o sistema de detecção desenvolvido e caracterizado possibilita a determinação da difusividade térmica escolhendo-se um único modo de iluminação e uma única frequência de modulação, correspondente a uma espessura normalizada contida no intervalo determinado.

Em relação à aplicação do sistema desenvolvido ao monitoramento da cura de resinas, testes preliminares mostraram sua potencialidade de acompanhar, em tempo real, processos dinâmicos. No monitoramento 1, não foi possível acompanhar a cura pela medida ponto a ponto da difusividade térmica. Entretanto, as variações apresentadas pelas amplitudes dos sinais dianteiro e traseiro e pela diferença de fase entre estes sinais fotoacústicos são dados que, embora qualitativos, fornecem informações importantes sobre o processo monitorado. Já no monitoramento 2, foi possível calcular a difusividade térmica da amostra a partir da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro, e assim utilizar esta propriedade para monitorar de um modo quantitativo a cura da resina.

Do ponto de vista instrumental, o sistema de detecção desenvolvido opera com microfones de eletreto comerciais e utiliza um osciloscópio de dois canais, o que faz dele uma opção de menor custo quando comparado com um sistema de detecção fotoacústico convencional.

O sistema desenvolvido ainda requer aperfeiçoamentos para um melhor aproveitamento de suas potencialidades e para uma melhor qualidade dos resultados obtidos. Neste sentido, são listados abaixo sugestões para sua melhoria e também perspectivas de futuras aplicações:

- Confeção de um novo porta-amostra para a célula fotoacústica, mais eficiente no amortecimento das vibrações mecânicas da amostra induzidas pelo mecanismo de flexão termoelástica. Uma das possibilidades seria a redução do diâmetro em que a amostra permanece restrita ou simplesmente apoiada.
- Mudança da configuração óptica da bancada, no sentido de diminuir o diâmetro do feixe que ilumina a amostra, de preferência mantendo a utilização da fibra óptica e diminuindo a divergência do feixe de saída. A diminuição da área iluminada da amostra em relação à área total de sua face favoreceria que as ondas térmicas que difundem na direção radial chegassem já amortecidas às paredes da célula. Desta forma, seria reduzida a interferência das fugas laterais de calor sobre a diferença de fase entre os sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro. Além disso, tal diminuição do



diâmetro do feixe preveniria a indesejada iluminação de fundo das próprias paredes das câmaras, e a conseqüente interferência que isto exerce sobre os resultados.

- Aprofundamento da caracterização do sistema de detecção desenvolvido, no sentido de melhor estabelecer seus limites de operação, dentro dos quais há concordância entre o experimento e o modelo RG.
- Utilização do sistema de detecção proposto com dois amplificadores *lock-in* de um canal de entrada, cada um deles realizando a leitura do sinal de um dos microfones 1 e 2. A maior sensibilidade deste equipamento em relação ao osciloscópio permitiria ao sistema explorar com confiança condições experimentais com níveis de sinal mais baixos.
- Emprego de um modulador eletro-óptico, em vez do modulador eletromecânico utilizado. Este equipamento permitiria explorar frequências de modulação mais baixas e ampliar o intervalo de espessura normalizada analisado. Isto seria útil, sobretudo, para explorar o regime termicamente fino das amostras poliméricas. Entretanto, atenção deve ser dada ao fato da resposta dos microfones de eletreto poder ser instável a frequências de modulação mais baixas.
- Realização de um estudo comparativo entre os resultados de difusividade térmica obtidos com o sistema de detecção proposto e com outros métodos tradicionais.
- Confeção de um novo conjunto para a moldagem das amostras de sistema epóxi, com o objetivo de minimizar os efeitos da tensão superficial e melhorar a uniformidade de espessura.
- Utilização das variações das amplitudes dos sinais fotoacústicos dianteiro e traseiro para o monitoramento qualitativo de processos dinâmicos.
- Aplicação do sistema desenvolvido ao monitoramento de cura de resinas fotocuráveis. Devido ao fato deste tipo de processo ter uma duração muito mais curta do que o processo de cura tradicional termoativado, podendo se completar em apenas alguns segundos, a rapidez do sistema proposto poderia ser aproveitada no acompanhamento da difusividade térmica da amostra em tempo real. Para esta aplicação, uma das entradas ópticas da célula pode ser utilizada para a incidência do feixe-de-prova modulado, enquanto a segunda entrada óptica pode ser utilizada para a incidência da radiação eletromagnética que estimula a cura do material.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, M. J.; KIRKBRIGHT, G. F. Thermal diffusivity and thickness measurements for solid samples utilising the photoacoustic effect. *Analyst*, v. 102, p. 678-682, 1977.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Materials Characterization*. Nova York: ASM, 1986. 1309 p.

BENTO, A. C. *et al.* Photoacoustic characterization of quartz - thermal-diffusivity. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 28, n. 3, p. 127-129, jun. 1987.

BENTO, A. C. *et al.* On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers. *Brazilian Journal of Physics*, v. 32, n. 2B, p. 483-494, jun. 2002.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 951 p.

CELLA, N. *et al.* Photoacoustic monitoring of crosslinking reactions in low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Letters*, v. 27, n. 9, p. 313-320, ago. 1989.

CHARPENTIER, P.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect". *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 1, p. 608-614, jan. 1982.

FLORIAN, R. *et al.* Photoacoustic detection of phase transitions. *Physica Status Solidi (a)*, v.48, n. 1, p. K35-K38, jul. 1978.

FRIIS-PEDERSEN, H. H. *et al.* Online measurement of thermal diffusivity during cure of an epoxy composite. *Polymer Testing*, v. 25, n. 8, p. 1059-1068, dez. 2006.

GARNIER, B.; SOMMIER, A. Thermal property measurements during curing of thermoset resins using steady periodic conditions. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 21, n. 13, p. 1193-1203, set. 2002.

GUZZO, Talita Zanon. *Aplicação da espectroscopia fotoacústica na determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros*. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 698 p.

KORPIUN, P. *et al.* Photoacoustic effect at first order phase transitions at increasing and decreasing temperature. *Physica Status Solidi (a)*, v. 58, n. 1, p. K13-K16, mar. 1980.

KRUEGER, S. *et al.* Stray-light correction in photoacoustic measurements of solid samples. *Journal of Applied Physics*, v. 62, n. 1, p. 55-61, jul. 1987.

LEITE, N. F. *et al.* Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 8, p. 3025-3027, abr. 1987.

MANDELIS, A.; HESS, P. *Life and Earth Sciences: Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*. v. 3, SPIE, 1996.

MCDONALD, F. A.; WETSEL JR., G. C. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 4, p. 2313-2322, abr. 1978.

MCDONALD, F. A. Three-dimensional heat flow in the photoacoustic effect. *Applied Physics Letters*, v. 36, n. 2, p. 123-125, jan. 1980.

MERKLE, L. D.; POWELL, R. C. Photoacoustic spectroscopy investigation of radiationless transitions in  $\text{Eu}^{2+}$  ions in KCl crystals. *Chemical Physics Letters*, v. 46, n. 2, p. 303-306, mar. 1977.

PEREIRA NETO, M. A.; CELLA, N. Computational modeling of photoacoustic spectroscopy for studies of epoxy resin curing: T2F method. *International Review of Chemical Engineering*, v. 2, n. 6, p. 720-727, nov. 2010.

PESSOA, O. *et al.* Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids, *Journal of Applied Physics*, v. 59, n. 4, p. 1316-1318, fev. 1986.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 1, p. 64-69, jan. 1976.

ROSENCWAIG, A. *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*. Nova York: Wiley, 1980. 309 p.

ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 5, p. 2383-2391, maio 1983.

SIQUEIRA, M. A. A. *et al.* On the use of the photoacoustic effect for investigating phase-transitions in solids. *Journal of Applied Physics*, v. 51, n. 3, p. 1403-1406, 1980.

SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. *Journal of Chemical Education*, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.

TALAAT, H. Photoacoustic and photothermal phenomena. *The European Physical Journal - Special Topics*, v. 153, p. 1-550, jan. 2008.

THOMAS, S.; ISAAC, J.; PHILIP, J. Thermal diffusivity of solids by photoacoustic cell rotation and phase lag measurement. *Review of Scientific Instruments*, v. 66, n. 7, p. 3907-3908, jul. 1995.

TORRES-FILHO, A.; PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic monitoring of adhesive curing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, n. 1, p. 103-114, jan. 1988.

TOULOUKIAN, Y. S. *et al. Thermal diffusivity*. Nova York: IFI / Plenum, 1973.

TRONCONI, A. L. *et al. Photoacoustic spectroscopy of cobalt ferrite-based magnetic fluids*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. 2335-2336, maio 2004.

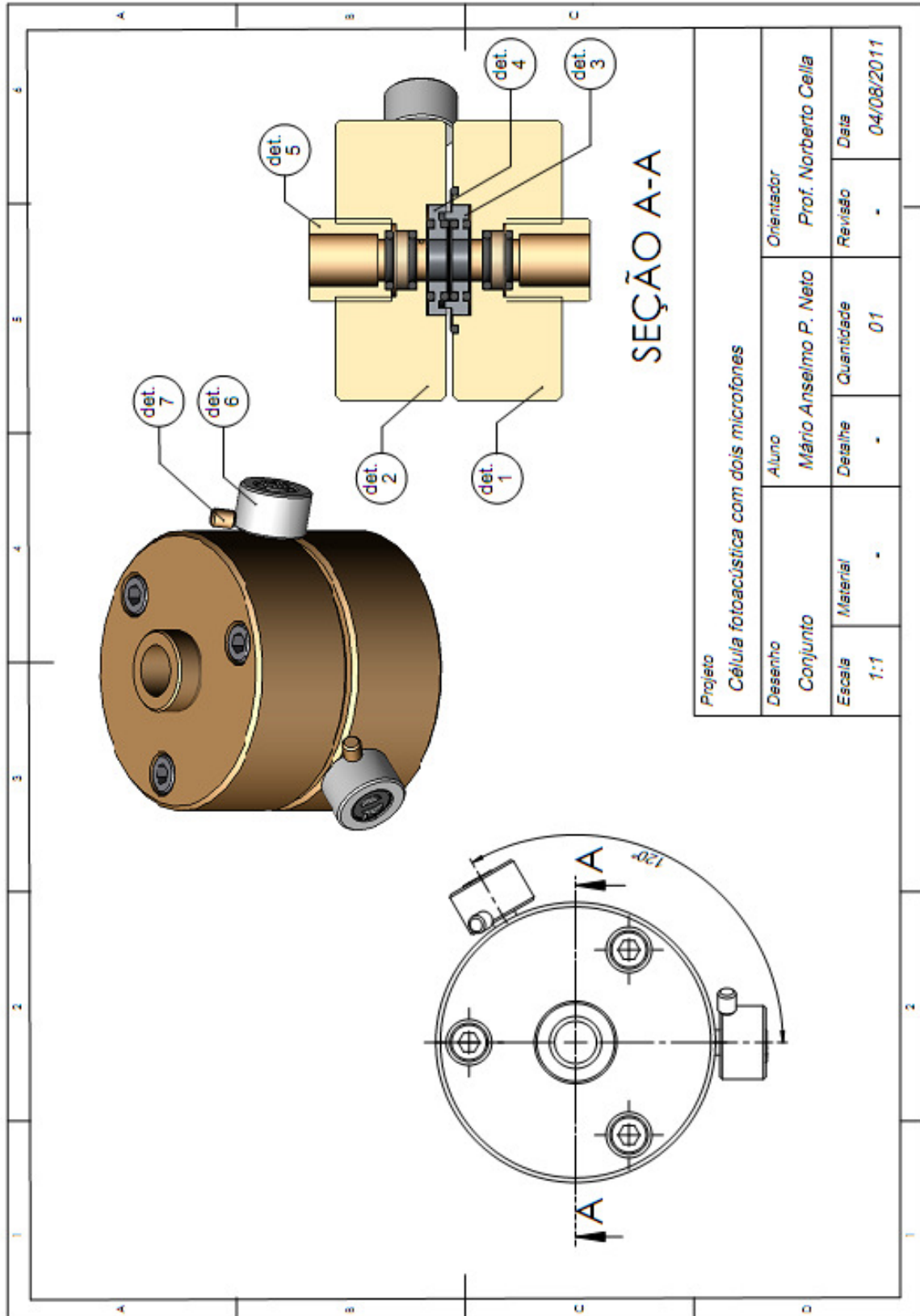
VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports*, v. 161, n. 2, p. 43-101, abr. 1988.

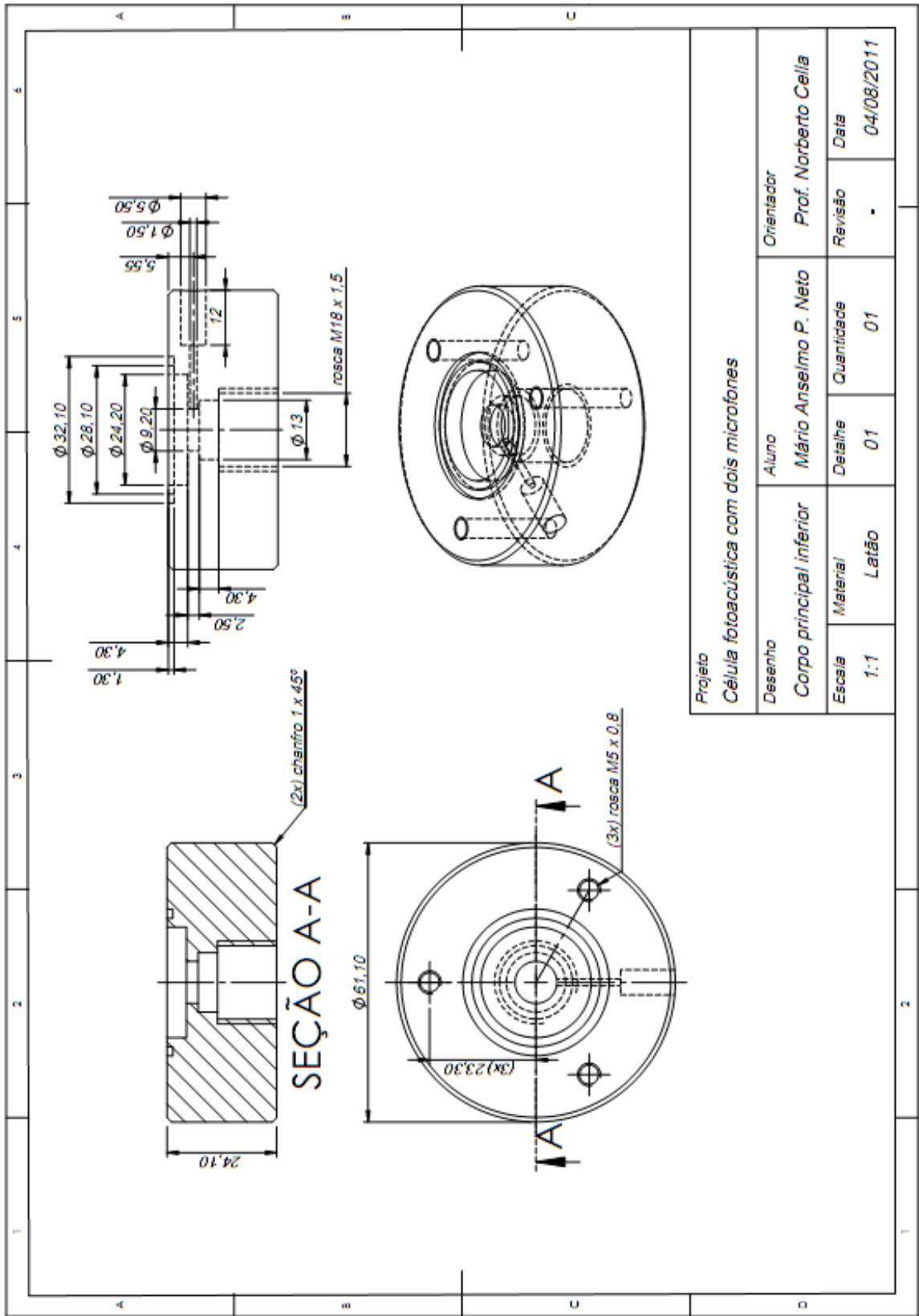
VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 1, p. 794-799, jan. 2003.

YASA, Z.; AMER, N. M. *Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy*, Ames, Iowa, paper WA5-1, 1979.

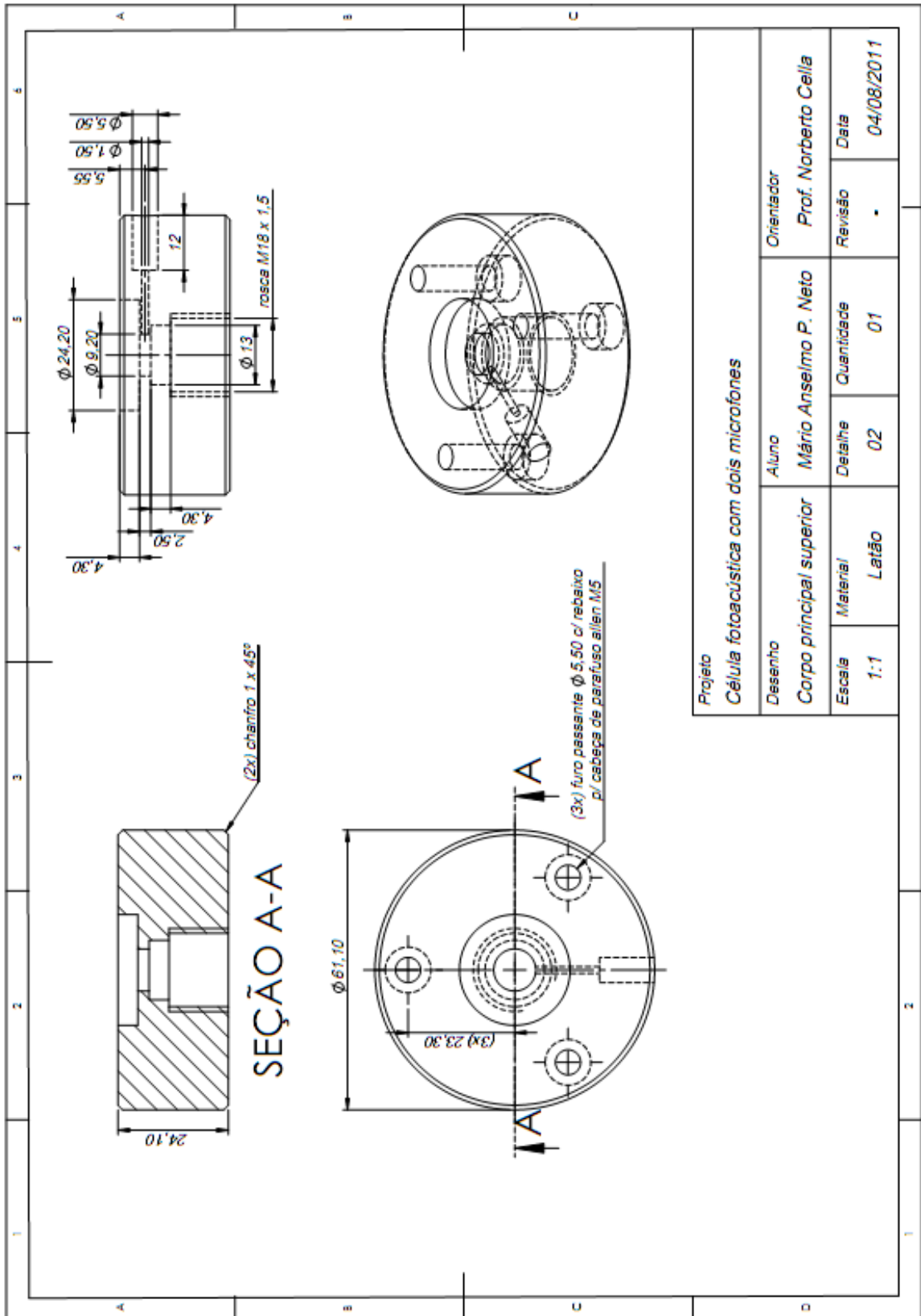
YOON, H.N; KIM, H.C. Photoacoustic measurements during the isothermal curing of epoxy resin. *Journal of Materials Science Letters*, v. 8, n. 7, p. 838-840, jul. 1989.

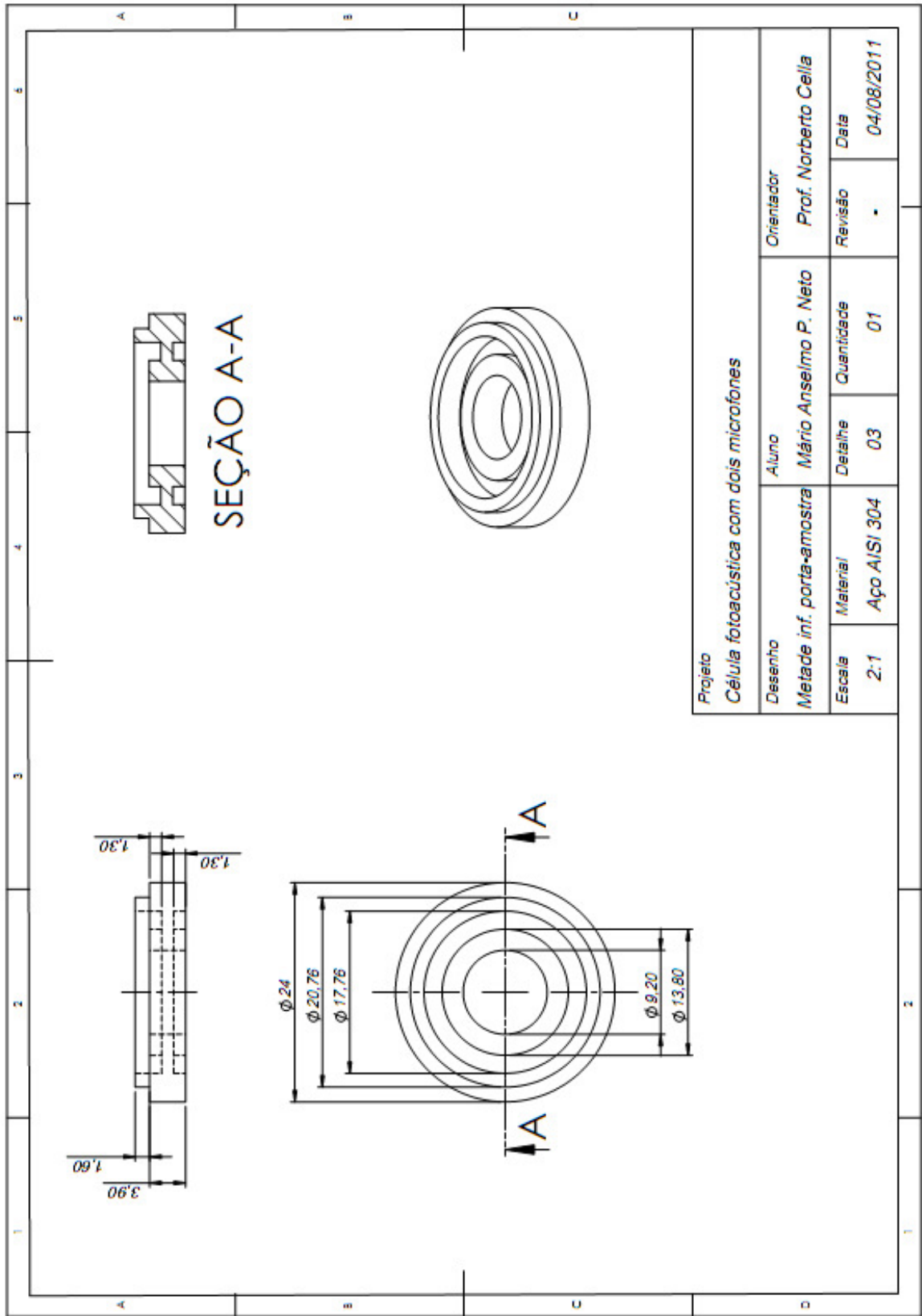
APÊNDICE A - Desenhos técnicos da célula fotoacústica desenvolvida



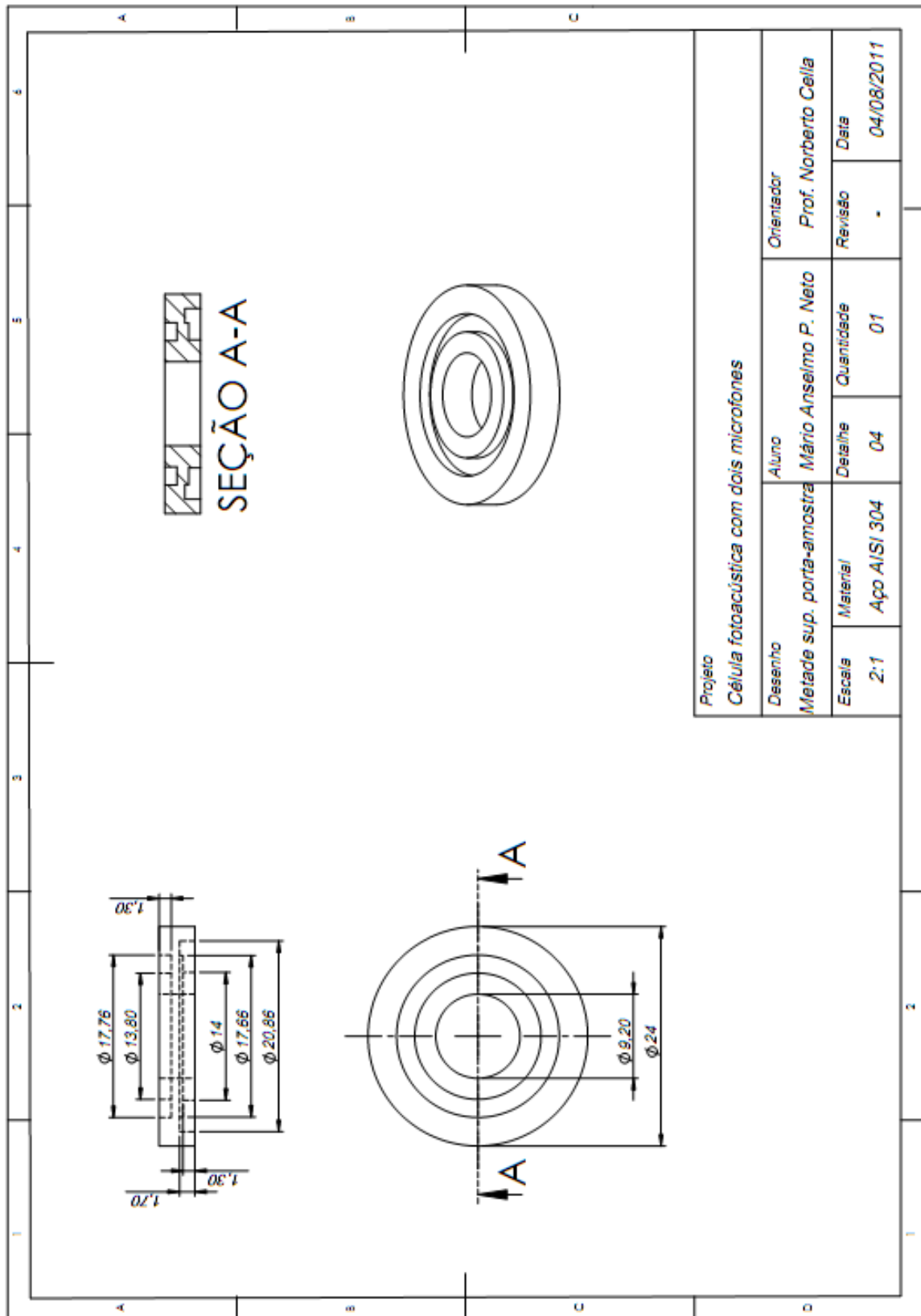


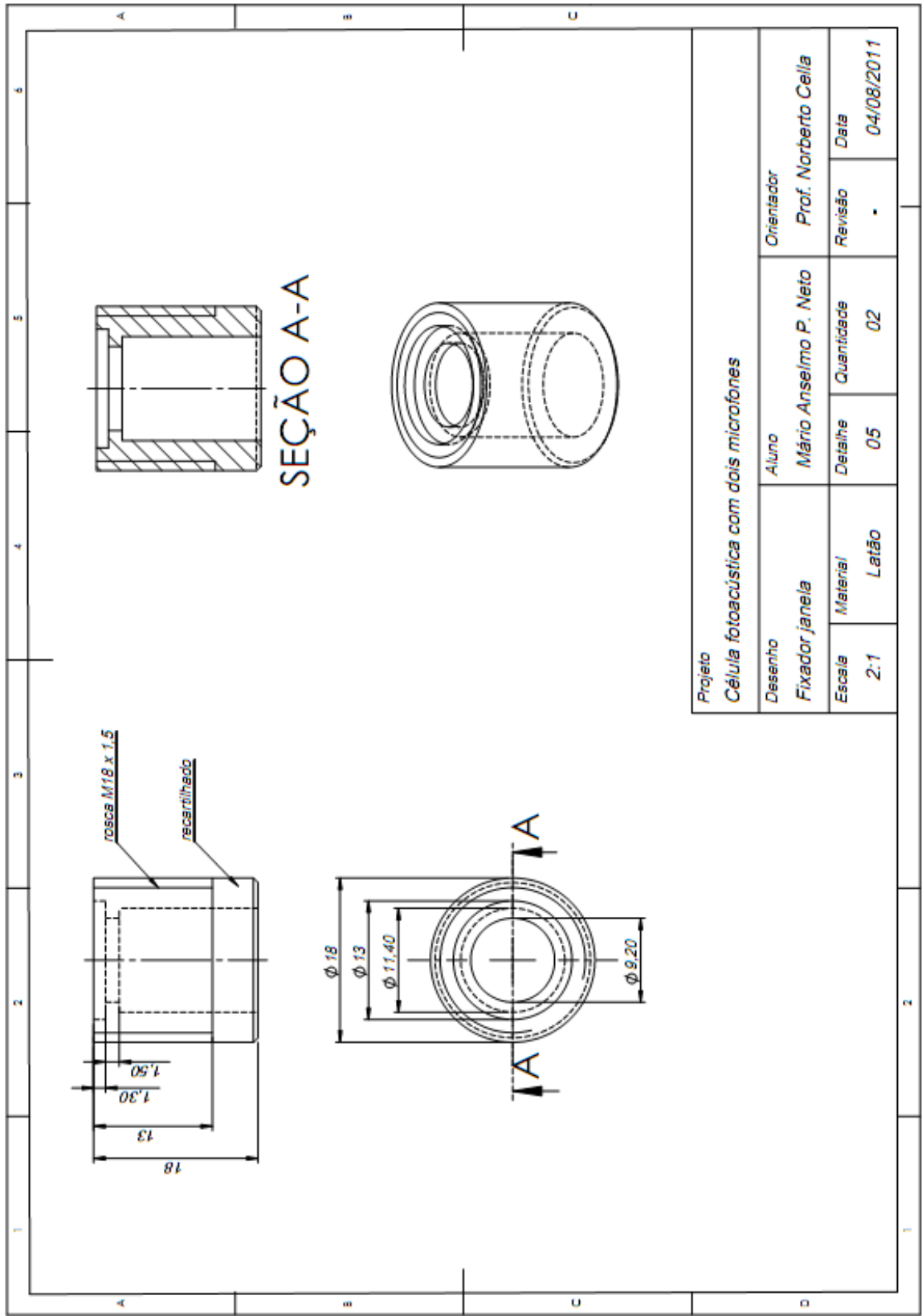
Projeto			
Célula fotoacústica com dois microfones			
Desenho	Aluno	Orientador	
Corpo principal inferior	Mário Anselmo P. Neto	Prof. Norberto Cella	
Escala	Material	Detalhe	Quantidade
1:1	Latão	01	01
		Revisão	Data
		.	04/08/2011

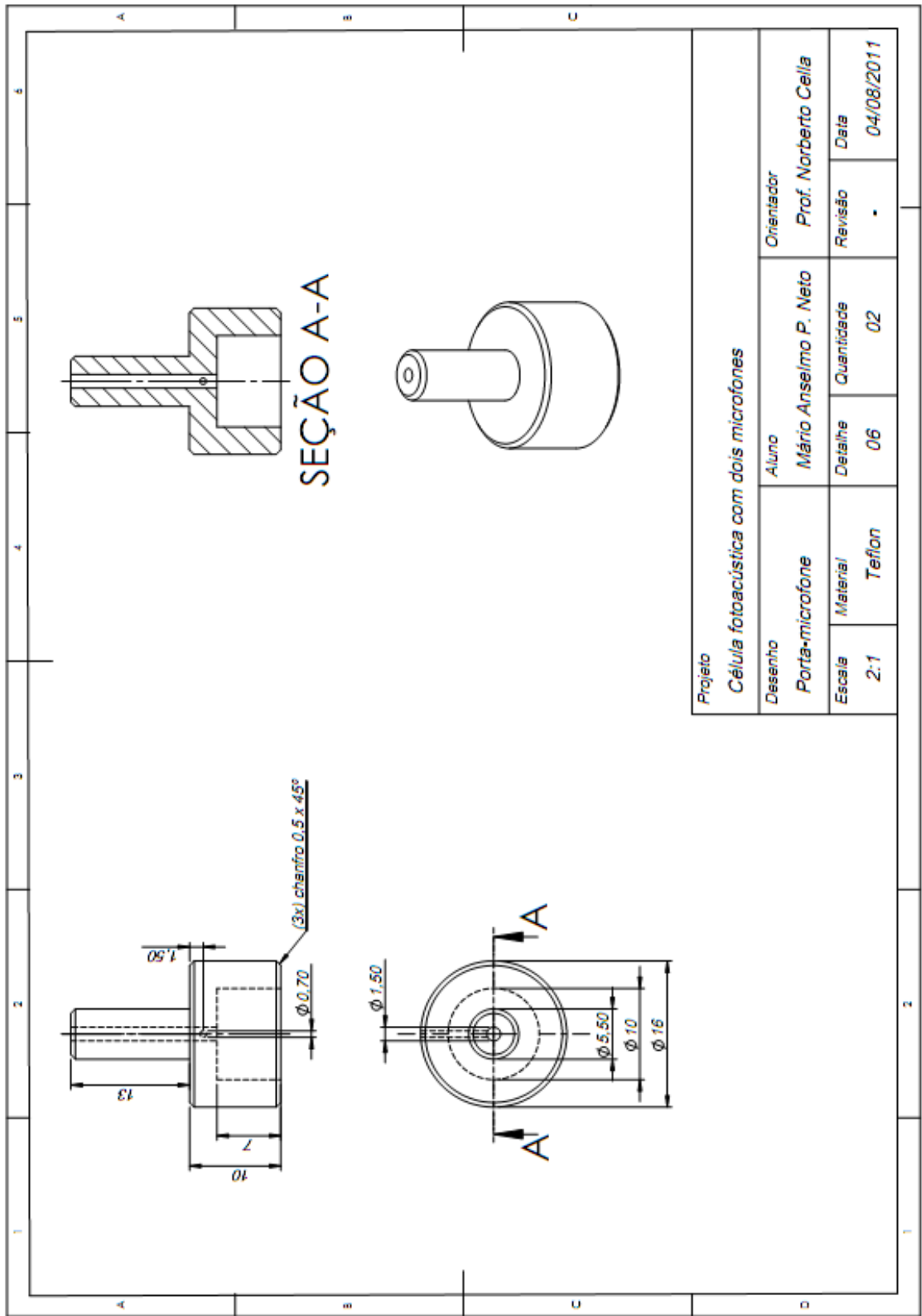


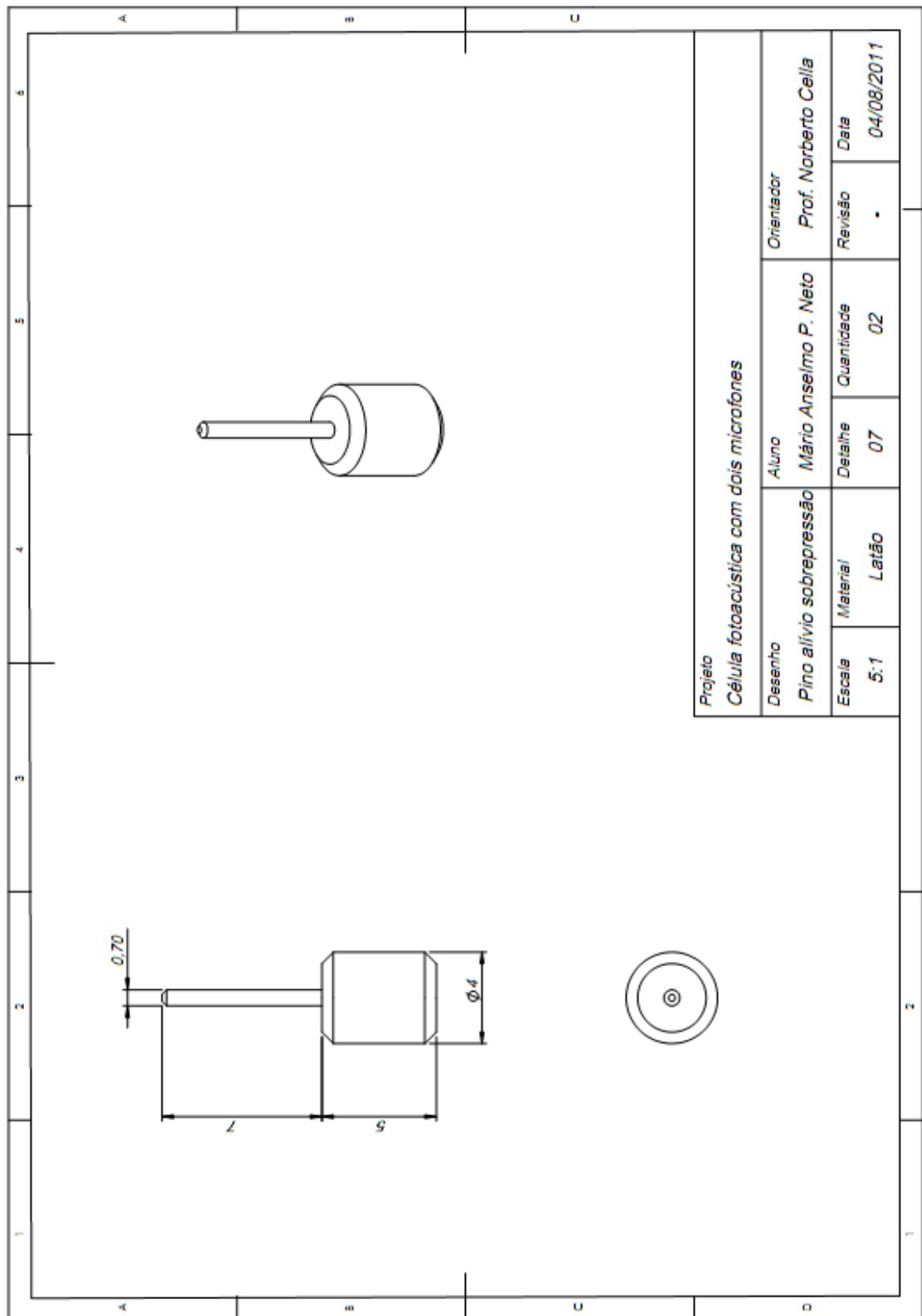




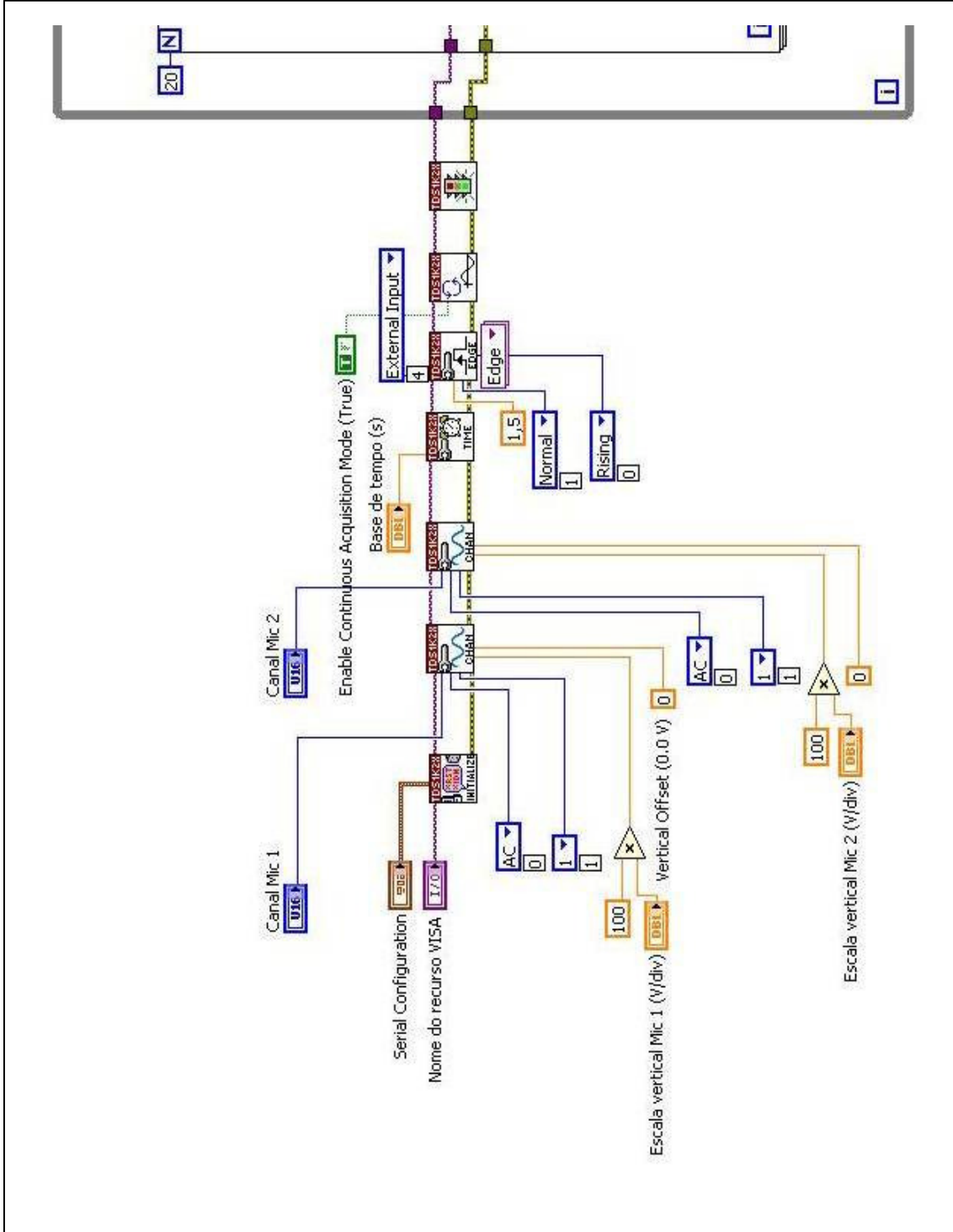




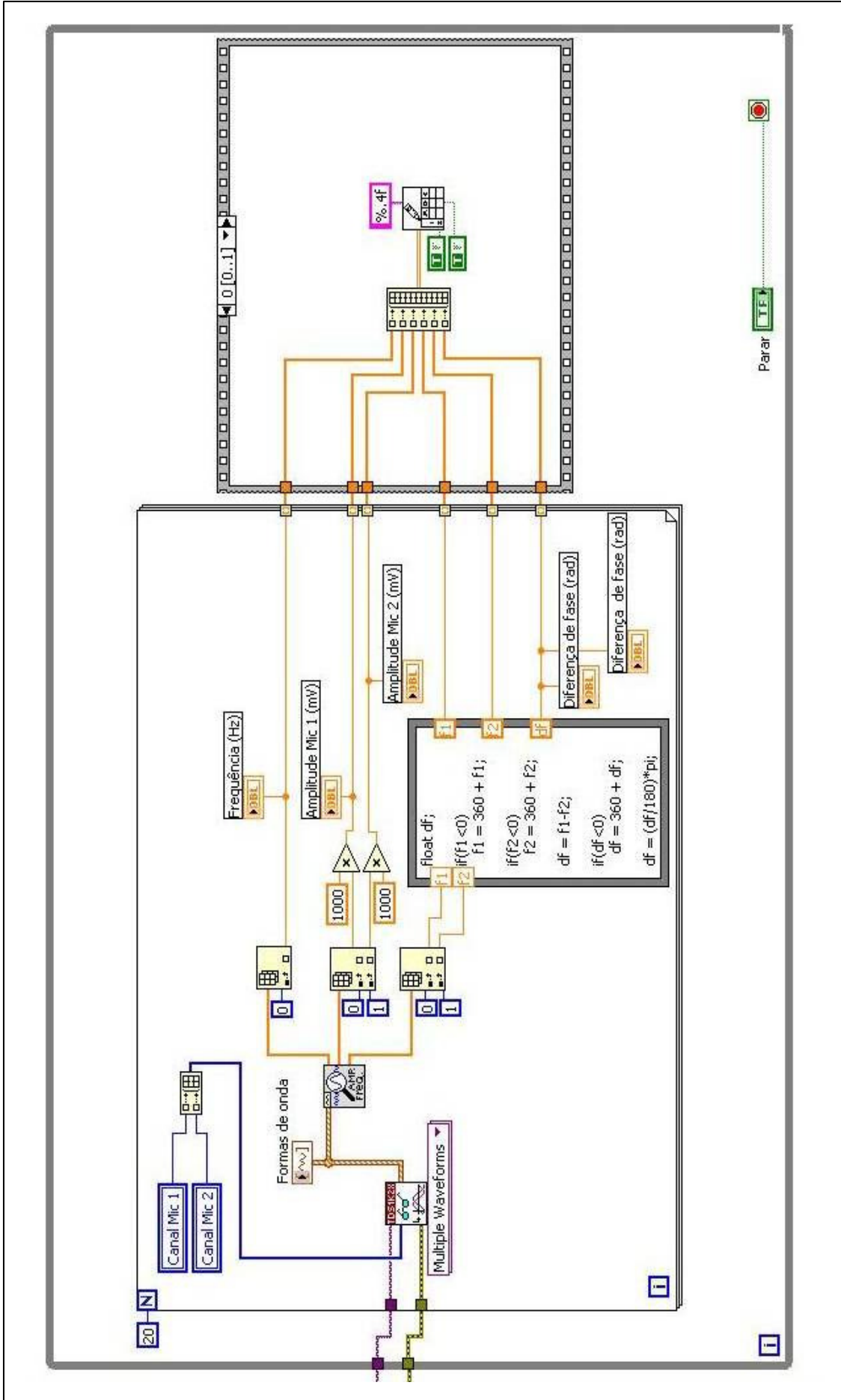




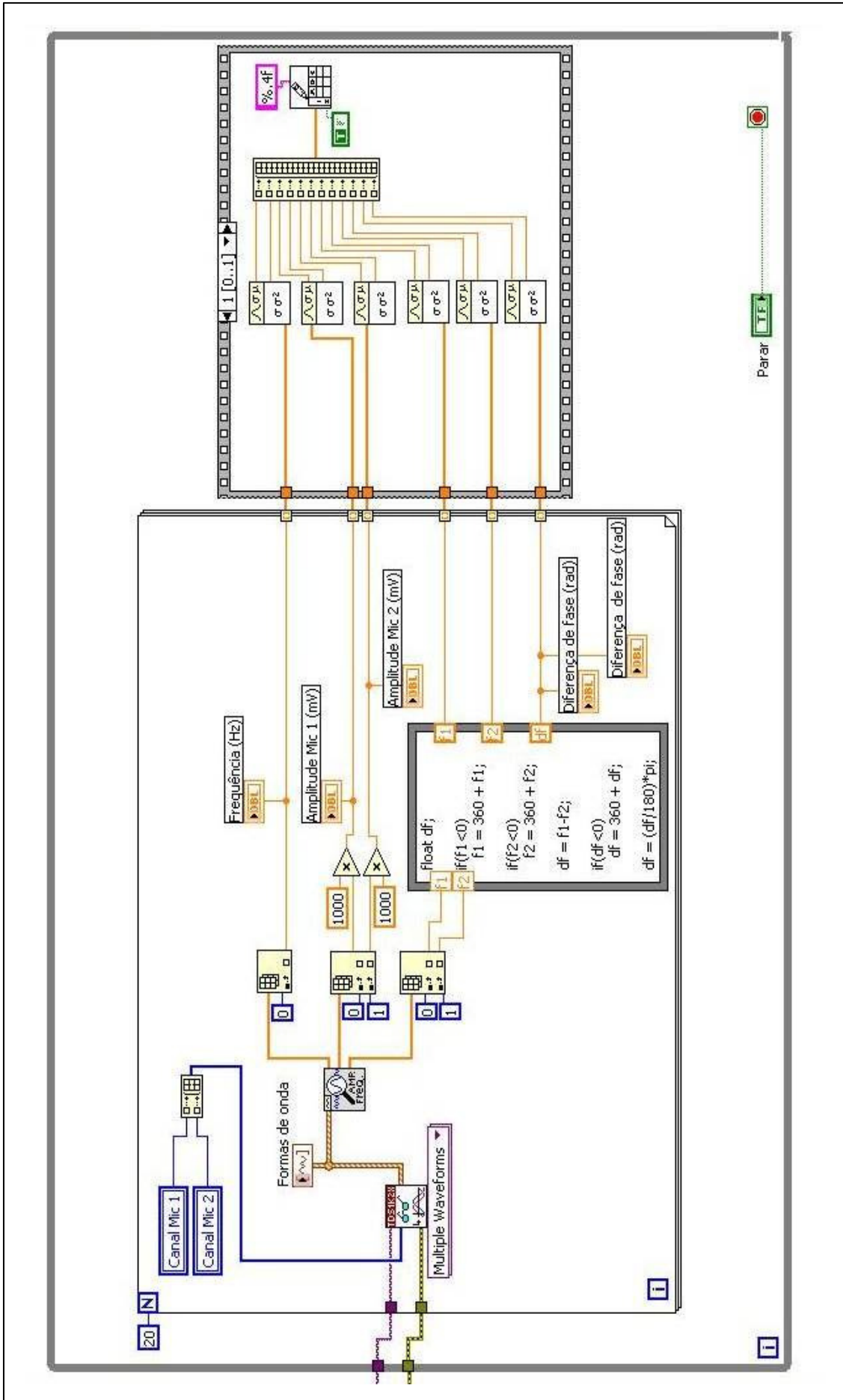
APÊNDICE B - Diagramas de blocos dos programas de interfaceamento do sistema



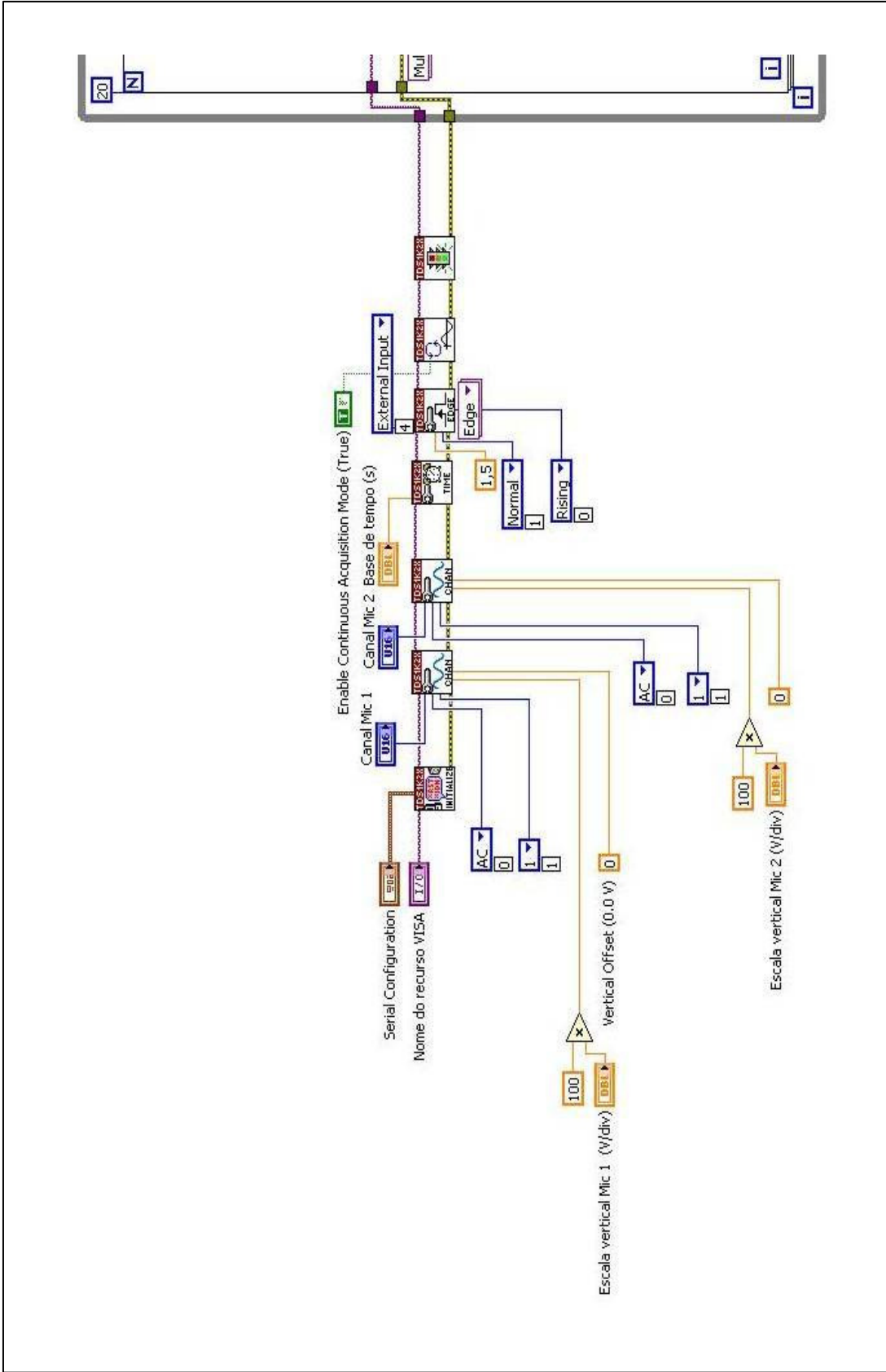
Primeira versão - programa para a análise dos sinais fotoacústicos em intervalos de frequência de modulação (página 1/3)



Primeira versão - programa para a análise dos sinais fotoacústicos em intervalos de frequência de modulação (página 2/3)

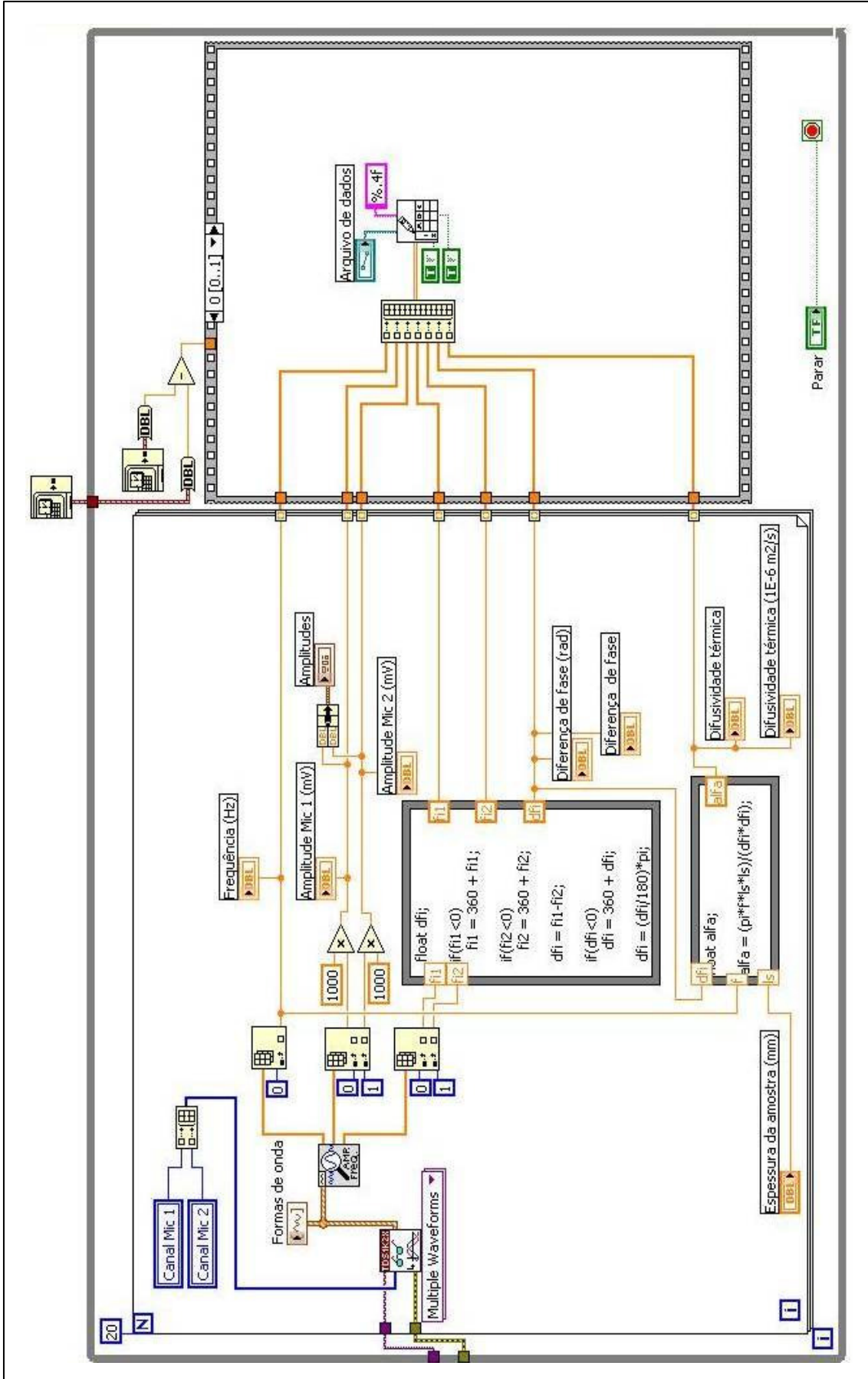


Primeira versão - programa para a análise dos sinais fotoacústicos em intervalos de frequência de modulação (página 3/3)

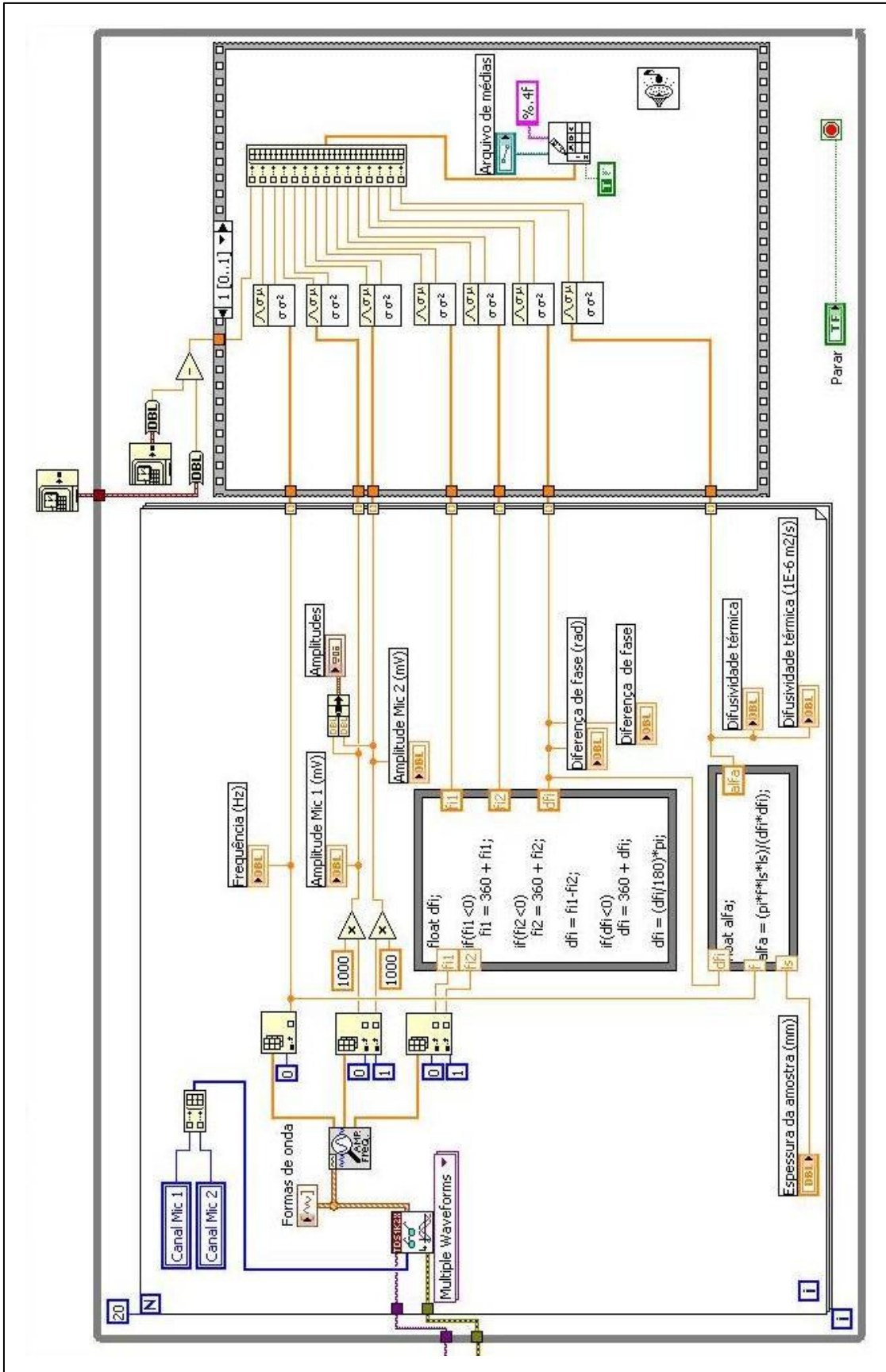


Segunda versão - programa para o monitoramento contínuo dos sinais fotoacústicos (página 1/3)





Segunda versão - programa para o monitoramento contínuo dos sinais fotoacústicos (página 2/3)



Segunda versão - programa para o monitoramento contínuo dos sinais fotoacústicos (página 3/3)