



# ***UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ***

***Programa de Pós-graduação em Física***

---

**Angela Maria Picolloto**

**RADIOMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS COM RADIAÇÃO DA  
LÂMPADA DE ARCO XENÔNIO: TESTE EM CIMENTO  
ENDODÔNTICO RÁPIDO**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento**

Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós Graduação em Física, para a obtenção do título de mestre em Física.

---

Maringá, 28 de novembro de 2012

**Angela Maria Picolloto**

**RADIOMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS COM RADIAÇÃO DA  
LÂMPADA DE ARCO XENÔNIO: TESTE EM CIMENTO  
ENDODÔNTICO RÁPIDO**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento**

Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós Graduação em Física, para a obtenção do título de mestre em Física

---

Maringá, 28 de novembro de 2012

Dedico este trabalho a:

A mente humana, ela tem  
habilidades incríveis.  
Que cada um aprenda a caminhar  
dentro de si e explorar-se.  
E se caminhar não tenha medo de se  
perder.  
E se perder-se não tenha medo de  
mudar rotas.  
E se mudar, repense sua vida, mas  
não desista.  
Dê sempre uma nova chance para si  
mesmo.

Augusto Curry

Mentes Treinadas Mentes Brilhantes

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Carlos Bento pela orientação, dedicação, persistência e paciência;

Aos meus colegas Taiana Gabriela Morretti Bonadio por fazer as medidas da pasta térmica com a técnica de Difractometria de RaioX (DRX), Rogério Ribeiro Pezarini pelas medidas de calor específico da pasta, Vinicius Vaulei Gonçalves Mariucci pela construção do amplificador e colaboração na elaboração do desenvolvimento do programa da Espectroscopia Fotoacústica, Vitor Santaella Zanutto por sua colaboração no programa computacional da Radiometria de Ondas Térmicas, Francine Baesso Guimarães por suas contribuições no estudo dos materiais odontológicos, Denise Allanis por toda colaboração e amizade ao longo da graduação e mestrado, Ana Claudia Nogueira, Wesley Szpak e Gutierrez Rodrigues de Moraes pelo companheirismo e incentivo ao trabalho e a todos os meus colegas (alunos e professores) do GEFf pois todos contribuíram de alguma forma com incentivo, auxílio físico e computacional, discussões construtivas, estudo, elucidações, cafezinhos, amizade e companheirismo;

Ao professor doutor João Carlos Silos Moraes por ceder às amostras dos cimentos odontológicas estudadas no trabalho;

A todo corpo docente DFI/UEM;

Aos meus colegas de mestrado, a convivência com todos foi muito edificante;

A todos os funcionários do DFI, principalmente à Akiko, ao pessoal da mecânica, Jurandir e Marcio, Marquinhos do almoxarifado e Sergio da eletrônica;

À UEM pela disposição do espaço de estudo, trabalho e pesquisa;

Ao CNPq pela disposição dos equipamentos de laboratórios e a oportunidade da Iniciação Científica;

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado;

A Deus pelas oportunidades de crescimento, aprendizado e evolução que sempre me dá, e também por sua imensa bondade em nos conceber um anjo da guarda para nos auxiliar durante a caminhada da vida;

A minha família, por sempre me incentivar a prosseguir com os estudos;

As crianças da evangelização do Recanto Espírita Somos Todos Irmãos, elas sem dúvida alguma me dão energia para querer ser sempre uma pessoa melhor a cada dia;

Aos meus colegas evangelizadores;

Aos meus amigos do grupo de estudos Emmanuel, pela paciência e acolhimento;

Agradeço a todos os amigos de modo geral, mas tenho que dar uma atenção especial para algumas pessoas bem queridas com quem tenho laços fraternos muito fortes: Ana Flávia Viebrantz Fusinato, Larissa Ozako e Rafael Dib e tia Maria Lourdes Mancini.

## RESUMO

A técnica de Radiometria de Ondas Térmicas (PRT) com radiação da luz branca ao invés da radiação do laser é aplicada no estudo das propriedades térmicas das amostras do Cimento Endodôntico Rápido (CER). Este novo cimento odontológico é composto a partir do clínquer do cimento adicionado ao sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) e gel emulsificante. As amostras CER são produzidas no departamento de Físico-Química da UNESP/Ilha Solteira e apresentam composição dependente do tamanho dos grãos (peneiradas com 25, 38, 45, 53)  $\mu\text{m}$  e estabilizadas com um gel de emulsão (140, 150, 160, 170)  $\mu\text{L}$ . Todos os experimentos referentes às propriedades térmicas destas amostras são feitos neste trabalho via técnica PRT usando a luz branca proveniente da lâmpada de arco xenônio como fonte de excitação. Os resultados são comparados aos do cimento Trióxido Mineral Agregado (MTA) e apresentam boa concordância com suas propriedades termofísicas. A lâmpada de arco de Xe utilizada foi validada para uso com as medidas na pasta térmica, cimento Portland e resina epóxi.

**Palavras-chave:** Radiometria de Ondas Térmicas. Cimento Endodôntico Rápido. Tamanho de grão. Gel emulsificante. Lâmpada de arco xenônio.

## ABSTRACT

The technique Thermal Wave Radiometry (PRT) with radiation from white light instead of laser heating is Applied in the study of the thermophysics parameters of Fast Endodontic Cement. This new dental cement is based on clínquer added barium sulphate ( $\text{BaSO}_4$ ) and emulsion gel and was developed in the Physic-Chemical Departament of UNESP-Brazil. The samples present composition dependent upon grain sizes (sieved for 25, 38, 45, 53)  $\mu\text{m}$  and stabilized in gel emulsion with (140, 150, 160, 170)  $\mu\text{L}$ . All experiments owing thermophysics parameters were carried out by the PRT technique using arc Xe lamp as the excitation source. Besides results Mineral Trioxide Aggregate (MTA) properties, agreed pretty well with its thermophysics properties. The used of arc Xe lamp was a prior validated with measurements of thermal grease, Portland cement and epoxy resin.

**Keywords:** Thermal Wave Radiometry. Fast Endodontic Cement. Grain size. Gel emulsion. Arc Xe lamp.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Esquema do fonofone construído por Bell no século XIX.....	15
Figura 1.2- Processos fototérmicos que causam o decaimento térmico .....	18
Figura 1.3 (a)- O clínquer é obtido em fornos elevados com elevadas temperaturas da ordem de 1450 °C. (b)- Os esferoides tirados do forno endurecidos e incandescente são obtidos após saírem do forno. (c)- Os esferoides são resfriados e moídos até se obter o pó do clínquer.....	21
Figura 1.4(a)- Pá dosadora mede a quantidade do pó MTA necessária 200mg para cada 57µL de água. (b)- A água endurece o pó de MTA formando a massa que será aplicada na boca humana para aplicações clínicas. (c)- A agulha de Gilmore é utilizada para verificar o tempo de presa.....	22
Figura 2.1- Um pequeno elemento de volume de um corpo sólido na forma de cubo com um fluxo de calor atravessando a superfície S.....	30
Figura 2.2- De maneira análoga a luz visível e ondas sonoras, as ondas térmicas incidem, refletem e transmitem ao estarem em contato com uma interface que separa dois meios.....	33
Figura 2.3- As setas indicam que a onda térmica é transmitida para o substrato, refletem na interface amostra-substrato e é transmitida novamente à interface amostra-gás.....	38
Figura 2.4- Simulação teórica do sinal normalizado versus a espessura térmica normalizada $la_s$ para variados coeficientes de reflexão térmica entre substrato e amostra, $-1 < R_b < 1$ . O valor assumido para $R_g = 0,99$ . A difusividade térmica usada para simulação é $30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $l_s = 200 \mu\text{m}$ .....	42
Figura 2.5- Simulação teórica, $\phi$ versus $la_s$ considerando $R_g = 1$ . A diferença de fase não é superior a 45°. A simulação considerou o intervalo para $R_b \rightarrow [-1, 1]$ . A difusividade térmica é $30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $l_s = 200 \mu\text{m}$ .....	44
Figura 2.6- As ondas térmicas transmitidas atravessam a camada de aderência e vão para o substrato, são refletidas na interface camada de aderência-amostra e transmitidas na interface amostra-gás.....	45
Figura 2.7- Gráfico obtido para as amostras odontológicas da diferença de fase versus a espessura térmica normalizada .....	49
Figura 3.1- Representação esquemática da montagem experimental da PRT.....	56
Figura 3.2- Geometria para as amostras de cimentos odontológicos com espessura média de 600µm coladas sobre as camadas da pasta térmica com a espessura aproximada de 218µm. O substrato utilizado é aço inox AISI 316 com 3,16mm de espessura (b)- As 4 primeiras amostras são do grupo de 25µm com a sequência do volume de emulsão na ordem crescente (140-170) µL, em sequência as amostras do grupo de 38µm, 45µm e 53µm, mantendo sempre a ordem de emulsão. A amostra MTA está por último.....	59



Figura 3.3- Desenho ilustrativo para as amostras do cimento com espessuras descritas na tabela 3.4.....	62
Figura 3.4- Desenho esquemático do posicionamento das camadas de pasta térmica sobre os substratos do vidro soda lime e aço inox 304AISI.....	63
Figura 3.5- Resina epóxi com várias espessuras sobre o vidro soda lime.....	64
Figura 3.6- Espectro de absorção da termopilha.....	67
Figura 4.1- Gráfico adquirido experimentalmente da fase versus posição, com duas frequências de modulação medidas.....	73
Figura 4.2- Fases médias das amostras agrupadas por frequências versus a espessura térmica normalizada.....	74
Figura 4.3- Gráfico com o resultado experimental para a resina epóxi. Encontramos a região termicamente grossa após 20,5Hz.....	76
Figura 4.4- Gráficos encontrados experimentalmente para a fase e sinal versus posição.....	77
Figura 4.5- Gráficos das fases médias das amostras em função de $\sqrt{f}$ sobre os substratos de inox e de vidro.....	79
Figura 4.6- Dados ajustados para a pasta térmica sobre os substratos de aço inox e vidro soda lime.....	80
Figura 4.7- Sinal e fase da pasta térmica sobre os substratos de inox e vidro.....	82
Figura 4.8- Fases médias versus $\sqrt{f}$ .....	83
Figura 4.9- Diferença de fase entre as espessuras das camadas em função da espessura térmica normalizada.....	84
Figura 4.10- Varreduras realizadas no sentido da menor para maior espessura. Fases e sinais observados experimentalmente.....	86
Figura 4.11- Fases médias encontradas para as camadas de pasta térmica com diferentes espessuras.....	87
Figura 4.12- Ajuste da diferença de fase usando o modelo com a condição para amostra opaca com amostras de pasta térmica sobre os substratos de inox e vidro.....	88
Figura 4.13- Fase para o cimento Portland.....	90
Figura 4.14- Fases médias do cimento.....	91

Figura 4.15- Fazendo o ajuste médio com o modelo da amostra opaca encontramos uma diferença de fase de aproximadamente 30° entre as espessuras dos cimentos.....	93
Figura 4.16- Resultados do sinal e fase com a frequência de 25Hz considerando o grupo de 25µm.....	93
Figura 4.17- Ajustes feitos com a equação 2.54. Amostras CER 25/170 e MTA, a difusividade térmica encontrada para estas amostras odontológicas são: $\alpha_{25/170} = (37,8 \pm 3,1)$ e $\alpha_{MTA} = (44,2 \pm 3,6)$ .....	95
Figura 4.18- Difusividade, condutividade, efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica em dependência com a concentração do volume de emulsão para os conjuntos de amostras separados por grupos de (25, 38, 43 e 53) µm.....	97
Figura 4.19- Parâmetros térmicos médios: difusividade, condutividade, efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica em função do volume de emulsão.....	98
Figura 4.20- Parâmetros térmicos médios: difusividade, condutividade, efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica em função do tamanho do grão.....	99
Figura 4.21- Difusividade e condutividade térmica em função da espessura das amostras.....	101
Figura C.1- Interferência a nível planar.....	112
Figura C.2- Varredura de (10-80) ° com passo de 0,2°. Imagem do difratograma da pasta térmica.....	113
Figura C.3- Aparato experimental.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Alguns parâmetros físicos mais abrangentes na teoria da PRT. Os subscritos g, simbolizam o gás, b, o substrato, s, a amostra e i o meio analisado. As unidades de medida estão submetidas ao sistema cgs.....	29
Tabela 3.1- Propriedades térmicas de alguns materiais.....	55
Tabela 3.2- As condições experimentais utilizadas neste trabalho para cada grupo de amostra.....	57
Tabela 3.3- Espessuras das amostras do CER, MTA e pasta térmica.....	60
Tabela 3.4- Espessuras das cinco camadas do cimento.....	61
Tabela 3.5- Espessuras da pasta térmica sobre os dois substratos de aço inox e vidro.....	63
Tabela 3.6- Espessuras para as quatro camadas de epóxi.....	64
Tabela 3.7- Principais características dos detectores térmicos da Oriel Corporation.....	68
Tabela 4.1- Propriedades térmicas obtidas para a resina.....	71
Tabela 4.2- Propriedades térmicas obtidas para a pasta térmica.....	72
Tabela 4.3- Propriedades térmicas obtidas para o cimento.....	72
Tabela 4.4- Propriedades térmicas obtidas para os cimentos endodônticos.....	72
Tabela 4.5- Dados das fases médias para a menor e maior frequência medida.....	75
Tabela 4.6- Resultados das propriedades térmicas medidas e calculadas através do ajuste da equação 2.44.....	76
Tabela 4.7- Parâmetros térmicos da pasta térmica obtidos via PRT com 2 substratos e 3 fontes de excitação.....	89
Tabela 4.8- Resultados dos parâmetros térmicos médios para pasta térmica.....	89
Tabela 4.9- Fases médias para as amostras varridas no intervalo de (2 - 34)Hz.....	92
Tabela 4.10- Propriedades térmicas do cimento Portland obtidas via PRT.....	93
Tabela 4.11- Parâmetros térmicos dos materiais odontológicos obtidos considerando a influência da pasta.....	96

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1. Considerações Gerais Sobre a Ciência Fototérmica.....	14
1.2. Objetivos.....	16
1.3. Ondas Térmicas .....	17
1.4. Radiometria de Ondas Térmicas: PRT .....	18
1.5. A Resina Epoxi.....	19
1.6. A Pasta Térmica.....	19
1.7. O Cimento Portland.....	20
1.8. O MTA .....	21
1.9. O Cimento Endodôntico Rápido: CER.....	23
Referências Bibliográficas.....	24
<b>2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>28</b>
2.1. Conceitos Teóricos Iniciais .....	28
2.2. Equações Diferenciais Para a Condução e Transferência de Calor-1D .....	30
2.3. Coeficientes de Fresnel.....	32
2.4. Temperatura Superficial na Amostra.....	35
2.5. Equações Fundamentais da Radiometria de Ondas Térmicas Considerando a Amostra Opaca Sem Influência da Camada de Aderência.....	37
2.6. Equações Fundamentais da Radiometria de Ondas Térmicas Considerando a Amostra Opaca Com Influência da Camada de Aderência.....	44
Referências Bibliográficas.....	50
<b>3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>54</b>
3.1. Propriedades Térmicas de Vários Materiais.....	54
3.2. Montagem Experimental da PRT .....	55
3.3. Preparação das Amostras.....	58
3.4. Os Substratos de Aço Inox .....	65
3.5. O Substrato de Vidro Soda Lime.....	66
3.6. As Fontes de Excitação.....	66
3.7. Detectores de infravermelho.....	67
Referências Bibliográficas.....	69
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
4.1. Considerações Sobre as Propriedades Térmicas dos Materiais Estudados.....	71
4.2. As Amostras da Resina Epoxi.....	73

4.3. Pasta Térmica- Resultados Da Influência do Meio de Aderência Para a Análise dos Cimentos Odontológicos.....	77
4.4. Cimento Portland.....	90
4.5. Cimento Endodôntico Rápido (CER): Efeitos Da Emulsão e Do Tamanho do Grão.....	93
Referências Bibliográficas.....	103
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>117</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações Gerais Sobre a Ciência Fototérmica

Atualmente a ciência fototérmica abrange uma grande variedade de técnicas experimentais que se fundamentam na conversão de energia luminosa modulada ou pulsada, que é absorvida e transformada em energia térmica na amostra. Esta conversão da energia de excitação em calor pode ocorrer em muitos materiais sólidos, líquidos ou gasosos. Esta energia de excitação causa a ativação dos estados mais excitados dos átomos e das moléculas ocorrendo em seguida uma série de decaimentos não radioativos perdendo energia na forma de quanta da energia de vibração, ou seja, ocorre quando os átomos e moléculas saltam de um estado quântico para o outro sem que aconteça uma geração de radiação resultando no aquecimento dos materiais. Isto pode acontecer por relaxação vibracional porque com as colisões moleculares, as moléculas perdem parte da sua energia vibracional, ou por conversão da energia interna onde os átomos são excitados para estados de energia com spins de mesma multiplicidade. Estas técnicas são amplamente aplicadas para a pesquisa e caracterização das propriedades térmicas dos materiais <sup>[1]</sup>.

Em 1861, Anders Jonas Ångström <sup>[2]</sup> publicou um estudo teórico e experimental sobre a difusividade das ondas térmicas. Neste trabalho ele calculou a difusividade térmica de uma barra sólida aquecida periodicamente e detectou uma gradiente de temperatura num ponto do interior da barra, chamado de fonte de calor<sup>i</sup>.

O primeiro efeito fototérmico detectado dentro da técnica fototérmica é o efeito fotoacústico, observado em 1880 pelo cientista e inventor Alexander Graham Bell, quando trabalhava em seu fonofone <sup>[3]</sup>. O fonofone é um instrumento com a finalidade de comunicação à distância sem o uso de cabos elétricos podendo transmitir o som a uma distância de até 2,13m. O fonofone inventado por Bell era constituído basicamente por um espelho que vibrava através do som (da voz de uma pessoa, por exemplo), uma célula de selênio (Knox em 1837 já havia descoberto que o selênio é um ótimo condutor

---

<sup>i</sup> Fontes de calor são todas aquelas que geram calor na amostra após absorver radiação, podendo ser os átomos, as moléculas, os fótons, os fônons.

de eletricidade quando aquecido e Hittorff em 1851 descobriu que o selênio se comportava de modo alotrópico para distintas temperaturas) e um receptor telefônico. O feixe de luz refletia do espelho para a célula (figura 1.1) e esta estava conectada eletricamente ao circuito do receptor telefônico. Quando o espelho vibrava a radiação da luz solar era modulada e fazia variar a resistência elétrica do material, gerando assim um sinal acústico no aparato telefônico. Este efeito ocorria quando o feixe de luz era interrompido (aproximadamente 1000 vezes por segundo, valor relatado por Bell) por um disco giratório perfurado, estando à célula de selênio conectada ao tubo de escuta.

Bell continuou as suas pesquisas e percebeu que quando mudava os materiais iluminados ou a intensidade da luz solar, a intensidade do som variava e dependia do quadrado da intensidade da luz. Para as suas pesquisas Bell dependia extremamente de fatores ambientais principalmente da intensidade do feixe da luz solar e o seu ouvido era o próprio detector dos sinais sonoros observados. Dois outros cientistas bastante respeitados na época, Rayleigh e Roentgen, compartilharam da investigação científica de Bell, mas por falta de detectores apropriados na época esta pesquisa não prosseguiu e eles não conectaram a descoberta de Bell na época ao tratamento matemático do efeito Ångstrom.

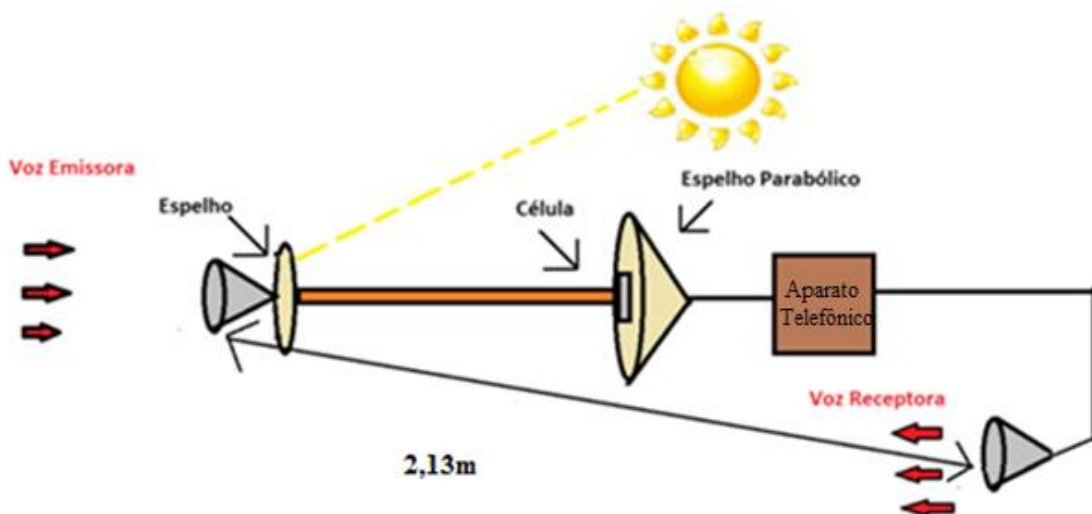


Figura 1.1- Esquema do fone de luz construído por Graham Bell, século XIX

Durante a sétima década do século XX, os espectrômetros, microfones, lasers, microcircuitos e amplificadores já haviam sido inventados e com a eletrônica mais desenvolvida o estudo da ciência fototérmica pode ser retomado. Em 1973, Parker estudava alguns gases do efeito fotoacústico e observou a ocorrência do sinal originado

das janelas da sua célula, propondo-se assim a estudar os sinais de baixa intensidade gerados no interior dos materiais quando sujeitos a radiação modulada <sup>[4]</sup>. Alguns anos depois Gersho e Rosencwaig apresentaram o modelo para o efeito fotoacústico aplicado aos sólidos <sup>[2,5]</sup> explicando por meio do modelo de um pistão acústico no gás vizinho ao sólido absorvedor. A oscilação acústica é gerada por expansão e contração da camada limite criada por ondas térmicas viajantes dentro da amostra, seguida da absorção óptica e não radioativa. Posteriormente, Bennet e Patty apresentaram a teoria e a técnica de Radiometria de Ondas Térmicas fundamentada no efeito fotoacústico <sup>[6]</sup>.

## **1.2. Objetivos**

O objetivo central deste trabalho é determinar a condutividade, difusividade e efusividade térmica das amostras dos cimentos endodônticos rápidos codificados como CERs e compará-los com os resultados dos cimentos comerciais MTA (odontológico) e Portland (construção civil) visando uma melhor otimização do tamanho de grão e do volume de emulsão para este novo material. Ao invés do laser usado convencionalmente para a técnica optamos por uma fonte policromática de luz branca de arco Xe.

O objetivo secundário é a determinação da difusividade, da condutividade e da efusividade térmica da pasta térmica aplicada como meio de aderência entre as amostras odontológicas e o substrato. Há a necessidade de se conhecer a efusividade e a difusividade térmica da pasta previamente para poder obter a efusividade e a difusividade dos cimentos odontológicos experimentalmente. Com relação à condutividade térmica da pasta analisamos a validação do sistema experimental comparando o resultado com os resultados de outras pastas térmicas de semelhante composição químicas já conhecidas, podendo estudar as propriedades termofísicas obtidas via PRT sobre as camadas de pasta térmica analisando e comparando os resultados por meio das três fontes de excitação diferentes (lâmpada de xenônio, laser de argônio e laser de diodo/TTL) usadas para a técnica e dois substratos (aço inox e vidro soda lime).

E por fim o outro objetivo é a detecção da sensibilidade da PRT para o monitoramento de fase e sinal das amostras com várias camadas de espessuras,



analisando as amostras de pasta térmica, cimento Portland e resina epóxi, também medidas experimentalmente com o aquecimento por fonte de arco Xe.

### 1.3. Ondas Térmicas

As ondas térmicas são ondas de infravermelho (750nm - 1mm). Em analogia com as ondas eletromagnéticas, o conceito de ondas térmicas é largamente estudado na ciência fototérmica. O termo onda térmica pode ser usado para explicar as soluções harmônicas simples da equação da difusão térmica e seu conceito é bem aceito, pois o tratamento matemático é adequado para os sistemas físicos. As ondas térmicas surgem da solução da equação diferencial e pode ser interpretada fisicamente como uma consequência da capacidade que os materiais têm para absorver radiação eletromagnética e ativar átomos e moléculas para um estado excitado de energia. No momento em que um sólido recebe uma radiação modulada de uma fonte de excitação as ondas térmicas são geradas na amostra nos pontos onde esta energia térmica é absorvida resultando na liberação de calor na forma de ondas em decorrência do decaimento não radioativo <sup>[6]</sup>. Com a propagação do calor passa a existir oscilações térmicas na amostra na forma ondulatória. O calor se propaga no meio antes do estado de equilíbrio ser alcançado. Quando a radiação modulada chega ao material, o estado de equilíbrio alcançado poderá ser considerado dinâmico porque haverá uma variação de temperatura constante na superfície da amostra <sup>[7]</sup>.

Os materiais podem apresentar comportamentos distintos quando detectada flutuação de calor. Vários mecanismos podem ocasionar o efeito fototérmico, por exemplo, reações fotoquímicas, luminescência, fotoeletrecidade, transferência de energia e decaimento térmico propriamente dito com a absorção óptica (figura 1.2). Podem-se explicar os processos de geração de calor por duas maneiras <sup>[8]</sup>:

- (a) **As flutuações espaciais das fontes de calor, amostras homogêneas, e/ou não porosas:** Estas oscilações estão relacionadas nas regiões da absorção térmica das amostras e se modificam com a efetividade da fonte de calor. Fisicamente a efetividade é entendida como a “habilidade em gerar e trocar calor” com o meio. As oscilações espaciais das fontes são mais dependentes de fatores ópticos, como o coeficiente de absorção óptica,  $\beta$ , e térmicos

(condutividade e difusividade térmica,  $K$  e  $\alpha$ ) do próprio material. Ou seja, se o material é homogêneo em cada ponto onde o calor é gerado, formam-se oscilações térmicas que são ondas térmicas propagantes que respeitam algum mecanismo de transferência de calor ao chegarem até a superfície da amostra.

**(b) Variações espaciais em termos das propriedades térmicas das amostras homogêneas, e/ou porosas:** É compreendido como efeito de barreira da temperatura, é o que acontece na Radiometria de Ondas Térmicas. Após a geração das ondas térmicas em um material, uma parte destas ondas se comporta na forma de onda refletida e outra transmitida. A sobreposição das ondas térmicas resulta na temperatura superficial da amostra. As variações espaciais dependem totalmente das efusividades térmicas dos meios.

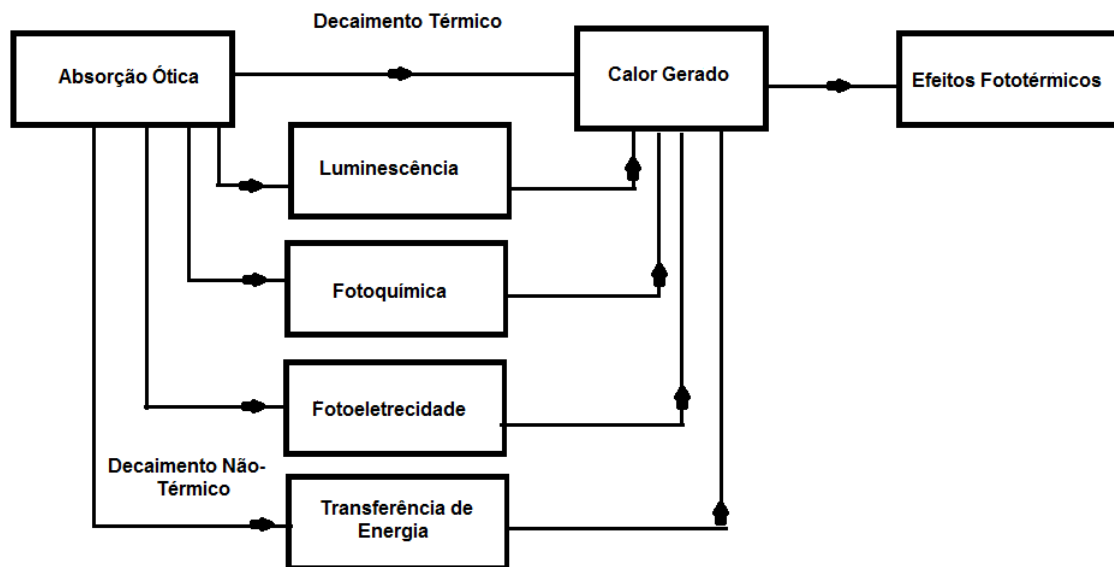


Figura 1.2- Processos fototérmicos que causam o decaimento térmico<sup>[8]</sup>

#### 1.4. Radiometria de Ondas Térmicas: PRT

A Radiometria de Ondas Térmicas (PRT) é uma técnica não destrutiva, remota derivada da Radiometria Fototérmica (PTR). O princípio fundamental da PRT são as ondas térmicas geradas e propagadas através das interfaces. A superposição das ondas térmicas (sempre paralelas ao plano da superfície) induz uma variação de temperatura na superfície do material e por meio desta flutuação da energia térmica arranjada superficialmente obtém as informações térmicas e ópticas durante as medidas

controladas por um detector de infravermelho <sup>[6,9-10]</sup>. Na prática como as ondas se propagam por um mecanismo de difusão de calor, varia-se a frequência de modulação da radiação incidente variando assim o comprimento de difusão térmica,  $\mu_s$  na amostra <sup>[11]</sup>. As propriedades térmicas medidas diretamente via PRT são a difusividade térmica, o coeficiente de absorção óptico e os coeficientes de acumulação ou depreciação nas interfaces (também conhecidos como coeficientes de reflexão e transmissão) obtendo assim via cálculos a efusividade e condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica (tabela 2.1) <sup>[12-14]</sup>. A diferença de fase entre a superfície do material e as fontes de calor depende das propriedades térmicas e efeitos de rugosidade do substrato.

### **1.5. A Resina Epóxi**

A utilização da resina epóxi neste trabalho consiste apenas na validação experimental da Radiometria de Ondas Térmicas utilizando uma fonte de excitação de luz branca. Como será explicado no capítulo 3, a resina epóxi é preparada para quatro camadas com espessuras diferentes cujo objetivo é a detecção da diferença de fase entre as camadas. A resina epóxi é um plástico termoendurecido, um polímero, que ao ser submetido ao contato com a água endurece e de acordo com a empresa Loctite <sup>[15]</sup> é um produto obtido por meio da reação entre bisfenol e epiclorigidina.

### **1.6. A Pasta Térmica**

Neste trabalho a pasta térmica é considerada o meio aderente entre o substrato de inox e as amostras odontológicas. Uma finalidade importante da pasta térmica é a sua capacidade de dissipar calor entre a superfície da pasta e do material no qual ela vai ser aplicada. A pasta tem uma superfície muito irregular e é muito importante que a composição química seja composta por algum material plástico, por exemplo, óleo de silicone e de um material que seja bom condutor térmico também (grafite, prata e óxido de zinco) <sup>[16-17]</sup>. De maneira geral as pastas térmicas são boas condutoras de calor.

## 1.7. O Cimento Portland

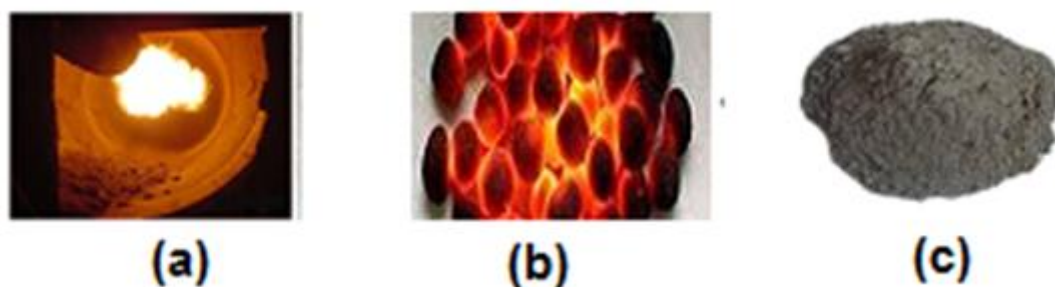
Em 1824, o cimento foi patenteado pelo construtor inglês Joseph Aspdin tendo dureza e coloração semelhantes à pedra Portland, localizada no sul da Inglaterra. Até hoje o cimento é conhecido mundialmente como cimento Portland. O cimento é

composto principalmente por  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e em menores quantidades  $\text{MgO}$  e os sulfatos alcalinos compostos por enxofres existentes nas argilas.

O cimento é a substância em pó obtido por um processo de moagem do clínquer (uma mistura da moagem de calcários e silicatos semifundidos) e de suas adições. Para se produzir o clínquer a rocha calcária é inicialmente britada, moída, e misturada com a argila moída, passando esta mistura para o forno giratório sobre uma temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  (figura 1.3-a), que após a saída do forno possui a forma de bola (figura 1.3-b) e após ser resfriado se reduz a pó<sup>[18]</sup> apresentando estrutura química semelhante ao cimento (figura 1.3-c) em decorrência da formação dos anidridos,  $\text{C}_3\text{S}$ , alita,  $\text{C}_2\text{S}$ , belita,  $\text{C}_3\text{A}$ , aluminato tricálcio e  $\text{C}_4\text{AF}$ , ferrita. A finalidade do clínquer ao reagir com a água é a de um aglomerante, pois inicialmente este se encontra em um estado plástico, fazendo com que durante certo período de tempo ocorra uma elevação brusca da viscosidade, endurecendo posteriormente pela perda da água num processo paralelo ao da perda da plasticidade, adquirindo assim maior resistência e durabilidade, fornecendo sustentação mecânica a sistemas com cargas de pesos elevados.

As outras matérias primas que contribuem como adição são o gesso,  $\text{CaSO}_4$  (presente sempre no cimento, pois sem ele o cimento endureceria instantaneamente ao se encontrar em contato com a água), as escórias de alto forno, os materiais pozolônicos e carbonáticos<sup>[18-19]</sup>.

Para a preparação das amostras neste trabalho usamos o cimento Portland comum classificado pela Associação Brasileira do Cimento Portland (ABCP) como o CP1 que contém a adição de gesso com a proporção de 97% de clínquer e de 3% de gesso.



**Figura 1.3 (a)- O clínquer é obtido em fornos com elevadas temperaturas da ordem de 1450 °C <sup>[20]</sup>. (b)- Os esferoides tirados do forno endurecidos e incandescentes são obtidos após saírem do forno <sup>[21]</sup>. (c)- Os esferoides são resfriados e moídos até se obter o pó de clínquer <sup>[22]</sup>**

## 1.8. O MTA

O Trióxido Mineral Agregado (MTA) é um cimento endodôntico na forma de pó, com as colorações branca ou cinza contendo vários óxidos minerais em sua formulação, ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) com partículas finas hidrofílicas. Este material é muito indicado na forma de perfuração radicular, lesões causadas por cárie, obturações, proteção pulpar de inflamações e etc. A biocompatibilidade do MTA e do CER com os tecidos dentais já está testada <sup>[23-24]</sup> com animais e pacientes humanos.

As figuras 1.4-a e 1.4b ilustraram o procedimento da preparação da amostra de MTA e seu endurecimento na boca humana. As vantagens da aplicação do MTA na odontologia podem ser destacadas por sua aplicação em meio úmido como a boca, formando uma barreira dentinária, baixa solubilidade e boa capacidade de selamento não permitindo a entrada de micro-organismos para dentro do canal radicular. Esta ação antimicrobiana cria uma barreira de proteção mineral no tecido do dente. Também apresenta uma resistência a compressão de 40MPa após 24 horas e 65MPa após 21 dias, é mais radiopaco do que a dentina e o osso, têm uma estabilização do PH com um fator 12 (alta alcalinidade) e solidifica-se em um ambiente úmido com um tempo de presa de aproximadamente 2:30 horas <sup>[25-26]</sup>. Por causa da presença do  $\text{CaO}$ , ocorre um processo de dissociação iônica, formando íons de cálcio e de hidroxila. Este cimento foi patenteado em 1993 pelo pesquisador Mahmoud Torabinejad, na Califórnia nos Estados Unidos, conquistando a autorização clínica em 1998 da U.S Food And Drug

Administration e lançado comercialmente no ano seguinte com o nome de Pro-Root MTA. Em 2001, em Londrina no Brasil, a empresa Angelus Soluções Odontológicas anunciou a patente do MTA-Angelus, sendo composto por 80% de cimento Portland e 20% de BiO com o tempo de presa entre (10-15) minutos <sup>[27- 29]</sup>. A retirada do SO<sub>3</sub> da composição foi fundamental para a redução do tempo de presa. A resistência a compressão posterior há 28 dias é de 44,2MPa, o que é bom, pois não há abertura do canal depois da sua aplicação. O tempo de presa pode ser compreendido como o período de tempo entre o início da mistura até quando a agulha (figura 1.4-c) não penetra mais na superfície do material. Após o contato com o tecido humano (cemento) o MTA endurece transformando sua estrutura com fases de óxido de cálcio cristalino e fosfato de cálcio amorfo, a fase cristalina têm a composição média de 87% de Ca, 2,47% de SiO<sub>2</sub> e 9,53% de O, enquanto que a estrutura amorfa apresenta 33% de Ca, 49% de Ca<sub>3</sub>(Po<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2% de C, 3% de CaCl<sub>2</sub> e 6% de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 1.4 (a)- A pá dosadora mede a quantidade do pó de MTA necessária, 200mg para cada 57 µL de água <sup>[29]</sup>. (b)- A água endurece o pó de MTA formando a massa que será aplicada na boca humana para aplicações clínicas <sup>[29]</sup>. (c)- A agulha de Gilmore é utilizada para verificar o tempo de presa do MTA <sup>[29]</sup>**

Mas os dentistas diagnosticaram três dificuldades para trabalhar com o MTA: A necessidade da diminuição do tempo de presa ao colocar este selador na boca dos pacientes, o segundo problema é o difícil manuseio já que o MTA é bastante poroso e por fim o alto custo para a população.

## 1.9.O Cimento Endodôntico Rápido-CER

Nos últimos séculos, a ciência vê alargar-se, renovar-se sem cessar seu campo de exploração. Todos os dias com auxílio de seus eficientes instrumentos de observação e análise descobrem-se novos aspectos da matéria. Aliada ao desenvolvimento tecnológico existe uma grande interligação entre diversas áreas promovendo uma evolução da qualidade de vida geral do mundo moderno. Atualmente existe um grande interesse nas áreas de saúde, ciência e tecnologia em conjuntos dos materiais biocompatíveis e terapêuticos que possam ser utilizados nas restaurações e implantes sem causar algum tipo de efeito nocivo com maior acessibilidade para as pessoas e um menor tempo de tratamento. Em decorrência de algumas inconveniências para se trabalhar com o MTA apresentadas no final da seção anterior, o Grupo de Vidros e Cerâmicas de Ilha Solteira, sobre a coordenação do professor doutor João Carlos Silos Moraes, desenvolveu um novo cimento endodôntico. Assim como o MTA, o CER é um material também biocompatível com o tecido e com as células humanas [23-24,30] e com características de aplicação odontológica, possuindo características biológicas, químicas e físicas semelhante ao MTA.

A composição do CER é basicamente é de 75% do clínquer, 20% de sulfato de bário (que é radiopaco) e 5% de um gel emulsificante com o tempo de presa de sete minutos, podendo ser manipulado de forma mais simples do que o MTA, em razão do gel em sua formulação que auxilia na melhor solidez deste material. As propriedades térmicas dos cimentos estão sujeitas a dependência com a proporção pó-líquido, tamanho dos poros, a temperatura, a umidade e quantidade de ar aprisionado nas amostras [28-31], podendo ser relacionadas com as propriedades de transporte térmico e com a estrutura da amostra. O aumento da porosidade e da solubilidade dos cimentos está relacionado com o aumento da concentração de água no material.

Alguns atributos físico-químicos já foram analisados como tempo de presa, infiltração marginal, liberação de íons de cálcio e expansão térmica mostrando que o CER têm qualidades semelhantes ao do MTA, com a conveniência do menor tempo de presa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Almond.D., Patel.P.M., *Photothermal Science and Techniques*, Ed.London: Champman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.1, 1996
- [2] Mandelis.A., *Diffusion Waves and their Uses*, Journal Physics Today, **Vol.53**, pp.29-34, 2000
- [3] Bell.A.G., *On the Production and Reproduction of Sound by Light*, American Journal Science, **Vol.118**, pp.305-324, 1880
- [4] Parker.J.G., *Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique*, Journal of Applied Optics, **Vol.12**, pp.2974-2977, 1973
- [5] Roseicwaig.A, Gersho.A.J., *Theory of Photoacoustic Effect with Solids*, Journal of Applied Physics, **Vol.47**, pp.64-69, 1976
- [6] Bennet.C.A., Patty.R.R, *Thermal Wave Interferometry: a potencial application of the Photoacoustic effect*, Journal of Applied Optics, **Vol.21**, pp.49-54, 1982
- [7] Morris.J.D., *Thermal Wave Testing of Ceramics*, Tese de Doutorado em Filosofia, University of Bath, Bath, United Kingdom, 1990
- [8] Bento.A.C., *Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes*, Dissertação de Mestrado em Física, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1987
- [9] Coelho.T.M, Nogueira.E.S, Weinard.W.R, Lima.W.M, Steimarch.A, Medina.A.N., Baesso.M.L., Bento.A.C., *Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste*, Journal of Applied Optics, **Vol.101**, pp.84701-84706, 2007
- [10] Bento.A.C, Almond.D.P., Brow.S.R., Turner.I.G., *Thermal and optical characterization of the calcium phosphate biomaterial hydroxyapatite*, Journal of Applied Physics, **Vol.79**, pp.6848-6852, 1996



[11] Bento.A.C, Almond.D.P, Brow.S.L., Turner.L, *Thermal wave non-destructive thickness measurements of hydroxyapatite coatings applied to prosthetic hip stems*, Journal of Materials Science: Materials In Medicine, **Vol.6**, pp.335-339, 1995

[12] Silva.E.N., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para a Análise das Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e Revestimentos acrílicos*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005

[13] Bento.A.C., Almond.D.P., *The accuracy of thermal wave interferometry for the evaluation of thermophysical properties of plasma-sprayed coatings*, Journal Meas. Science and Technologic, **Vol.6**, pp.1022-1027, 1995

[14] Gibkes.J., Bein.K, krugen.D., Pelzl.J., *Thermophysical Characterization of Fine Grain Graphites Based of Thermal Waves*, Journal Carbon, **Vol 31**, pp. 801-807, 1993

[15] Loctite: Catálogo Hysol 1C™ resin epoxy, 2012

Disponível em:< [http://www.tedpella.com/technote\\_html/891-60%20TN.pdf](http://www.tedpella.com/technote_html/891-60%20TN.pdf) >

Acesso em: 11 de agosto de 2012

[16] Barker.D., Wilson.I., *Measurement of the Thermophysical Properties of a Thermoplastic Ceramic Paste Across its Solidification Range Using Power-Compensated Differential Scanning Calorimeter*, Journal American Ceramic Society, **Vol.88**, pp.3116-3124, 2005

[17] Catálogo Semikro, Thermal Paste Application, 2010

Disponível em: < <http://www.Semikro.com//thermalpaste>>

Acesso em: 12 de março de 2012

[18] Associação Brasileira de Cimento Portland, *Guia básico de utilização do cimento Portland*, Boletim Técnico, 7º edição, São Paulo, pp.6-28, 2002

[19] Grande.F.M., *Fabricação de Tijolos Modulares de Solo-Cimento Por Prensagem Manual Com E Sem Adição De Sílica Ativa*, Dissertação de Mestrado Defendida em Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo em São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil, 2003

[20] Disponível em: <<http://compromissoconsciente.blogspot.com.br/2011/09/cimento-e-petroleo-o-que-e-clinquer-um.html>>

Acesso em 28 de setembro de 2012

[21] Disponível em: [http://www.lafarge.com.br/wps/portal/br/5\\_4\\_AResearch\\_centers](http://www.lafarge.com.br/wps/portal/br/5_4_AResearch_centers)

Acesso em 28 de setembro de 2012

[22] Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/product-free/cement-opc-clinker-42-5-52-5-111941212.html>>

Acesso em 28 de setembro de 2012

[23] Gomes.J E.F., Rodrigues.G., Watanabe.S., Bernabé.P.F.E., Lodi.C.S., Gomes.A.C, Farias.M.D., Santos.A.D, Moraes.J.C.S., *Evaluation of The Tissue Reaction To Fast Endodontic Cement (CER) and Angelus MTA*, Journal Endod., **Vol.35**, pp.1377-1380, 2009

[24] Bozeman.T.B., Lemon.R.R., Eleazer.P.D., *Elemental analysis of crystal precipitate from gray and white MTA*, Journal of Endodontics, **Vol.32**, pp.425-432, 2006

[25] Torabinejad.M., Watson.T.F., Ford.R.P., *Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material*, Journal Endod., **Vol.19**, pp. 591–595, 1993

[26] Viola.N.V., Tanomaru.M.F., Cerri.P.S., *MTA versus Portland Cement: review of literature*, Journal RSBO, **Vol.52**, pp. 446-452, 2011

[27] Embalagem MTA-Angelus, *Cimento Reparador*, Londrina, Paraná, Brasil, 2011

[28] Santos.A.D., Moraes.J.C.S., Lofego. L., *Tempo de Presa e Microdureza do Cimento CER em Função da Proporção Pó-líquido*, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência das Matérias, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2006

- [29] Astrath.F.G.C., *Determinação de Propriedades Térmicas dos Materiais Odontológicos utilizando a Técnica Fotoacústica Com Célula Aberta*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2007
- [30] Santos.A.D., Moraes.J.C.S., Araujo.E.B., Yukimitu.K., Valério.W.V.F., Physicochemical properties of MTA and a novel experiment cement, *Journal International Endodontic*, **Vol.38**, pp.443-447, 2005
- [31] Astrath.F.B.G., Astrath.N.G.C., Baesso.M.L., Bento.A.C., Moraes.J.C.S., Santos.A.D., *Open Photoacoustic cell for thermal diffusivity measurements of a fast hardening cement used in dental restoring*, *Journal of Applied Physics*, **Vol.111**, pp.14701-14706, 2001

## 2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

### 2.1. Conceitos Teóricos Iniciais

A partir deste capítulo é importante que se tenha bem compreendido o conceito de alguns parâmetros térmicos e ópticos que serão trabalhados nas equações teóricas e nos resultados analisados para a técnica da PRT. A tabela 2.1 auxiliará neste entendimento.

Fisicamente, a difusividade térmica,  $\alpha$ , é a medida da "velocidade" que o calor flui da região mais quente para a menos quente, o coeficiente de acoplamento térmico,  $b$ , controla a razão das efusividades térmicas na interface, a efusividade térmica,  $e$ , por sua vez é a medida da sensibilidade térmica do material. Para as medidas da efusividade térmica são misteres as condições de interface, isto é, quando um meio é inserido em contato com outro meio de temperatura distinta os materiais absorvem ou liberam mais ou menos energia térmica. O coeficiente de absorção óptica,  $\beta$ , controla a opacidade ou a transparência do material já o calor específico,  $c$ , tem a função de armazenar a energia térmica de um meio que é submetido a uma variação de temperatura. O coeficiente de reflexão térmico efetivo,  $\Gamma$ , está relacionado com as razões da efusividade térmicas entre duas interfaces (equação 2.44). A habilidade que um material tem para monitorar o fluxo de calor está expressa por sua condutividade térmica,  $K$ , o comprimento de absorção óptico,  $l_o$ , mede a distância percorrida pela luz na amostra até atingir  $e^{-1}$  da intensidade inicial da radiação incidente (APÊNDICE A). O coeficiente de reflexão térmico,  $R$ , é definido como a razão entre o campo elétrico da onda térmica refletido pelo campo elétrico da onda térmica incidente, enquanto que o coeficiente de transmissão térmico  $T$  é a razão entre o campo térmico da onda térmica transmitida pelo campo da onda incidente, e estes dois termos dependem do coeficiente de acoplamento térmico  $b$ . O comprimento de difusão térmica,  $\mu_s$ , mede a distância que a amplitude de flutuação térmica transmitida por uma fonte de calor que se atenua ao valor de  $1/e$  da amplitude da fonte. A temperatura,  $\theta$ , pode ser considerada a grandeza física que mede a energia cinética média para cada grau de liberdade.

PARÂMETRO	DENOMINAÇÃO	UNIDADE	CLASSIFICAÇÃO
$\alpha_i = K_i / \rho_i c_i$	difusividade térmica	cm <sup>2</sup> /s	Térmico
b	coeficiente de acoplamento térmico	adimensional	Térmico
$\beta$	coeficiente de absorção óptico	cm <sup>-1</sup>	Óptico
c	calor específico	J/gK	Térmico
$e_i = (\rho_i c_i K_i)^{1/2}$	efusividade térmica	Ws <sup>1/2</sup> /cm <sup>2</sup> K	Térmico
$l_o$	comprimento de absorção óptico	cm	Óptico
$a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$	coeficiente de difusão térmica	cm <sup>-1</sup>	Térmico
$\Gamma$	coeficiente de reflexão efetivo da onda térmica	adimensional	Térmico
${}^{ii}\sigma_i = (1+j) a_i$	coeficiente complexo de difusão térmica	cm <sup>-1</sup>	Térmico
K	condutividade térmica	W/cmK	Térmico
l	espessura da amostra	cm	Geométrico
$\rho_i$	densidade	g/cm <sup>3</sup>	Mecânico
R	coeficiente de reflexão de onda térmica	adimensional	Térmico
T	coeficiente de transmissão de onda térmica	adimensional	Térmico
$\mu_i = 1/a_i$	comprimento de difusão térmica	cm	Térmico
$\theta$	temperatura	K	Térmico

**Tabela 2.1- Alguns parâmetros físicos mais abrangentes na teoria da PRT [1]. Os subscritos g, simbolizam o gás, b, o substrato, s, a amostra e i o meio analisado. As unidades de medida estão submetidas ao sistema cgs**

Outra grandeza física que a PRT permite encontrar via cálculo da efusividade, difusividade e condutividade térmica é a capacidade térmica volumétrica,  $\rho c = \frac{K}{\alpha}$ , entendida como a propensão que um material tem em acumular energia térmica.

---

<sup>ii</sup>  $j = (-1)^{1/2}$

Na verdade os coeficientes R e T podem ser comparados aos coeficientes de reflexão e de transmissão das ondas eletromagnéticas, porém para o caso das ondas térmicas o que ocorre é que estas ondas são acumuladas nas interfaces e então viajam através dos meios.

## 2.2. Equações Diferenciais para a Condução e Transferência de Calor-1D

Considerando um pequeno elemento de volume infinitesimal  $dv = Sdx$ , onde passa um fluxo de calor,  $q_x = \frac{dQ}{dt}$ , difundindo termicamente e atravessando uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo, poderemos encontrar a equação de difusão do calor.

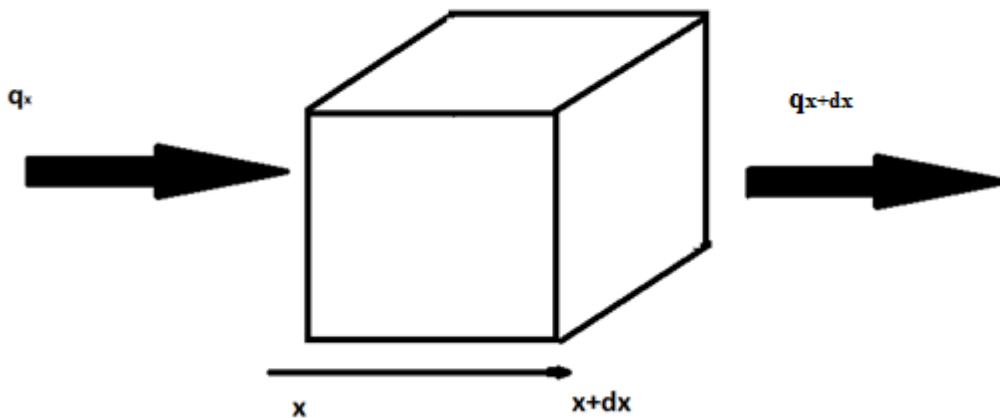


Figura 2.1- Um pequeno elemento de volume de um corpo sólido na forma de cubo, com um fluxo de calor atravessando a superfície S

A quantidade total de calor no sistema obedece a seguinte expressão:

$$Q_i + Q_g - Q_s = Q_a \quad (2.1)$$

Onde a quantidade de calor que entra no elemento por unidade de tempo,  $Q_i$ , o calor gerado no elemento por unidade de tempo,  $Q_g$ , o calor que deixa o sistema por unidade de tempo,  $Q_s$  e a energia interna armazenada,  $Q_a$ :

$$Q_i = q_x$$

$$Q_g = \dot{g}dx$$

$$Q_s = q_{x+dx} = q_x + \frac{dq_x}{dx} dx$$

$$Q_a = \rho c \frac{d\theta}{dt} dx$$

(2.2)

É através da condução de calor que o calor  $Q_i$  e  $Q_s$  entra e sai do elemento de volume, o calor gerado  $Q_g$  acontece por causa da transformação de outra forma de energia (mecânica, elétrica, química ou nuclear) em calor. Todas estas equações são expressas satisfazendo à lei de Fourier para a condução de calor:

$$q_x = -K \frac{d\theta}{dx} \quad (2.3)$$

O sinal negativo que vem da lei da Fourier porque o fluxo de calor atravessa a superfície em sentido oposto ao da variação da temperatura, fluindo sempre da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Substituindo a equação (2.3) no conjunto de equações (2.2) e em seguida na expressão (2.1) após um pouco de álgebra obtemos a lei da calorimetria:

$$K \frac{d^2\theta}{dx^2} dx + \dot{g} dx = \rho c \frac{d\theta}{dt} dx \quad (2.4)$$

O primeiro termo a esquerda da equação acima representa a nova razão do calor conduzido por unidade de volume, o segundo termo a contribuição da energia térmica gerada também por unidade de volume e o termo a direita da igualdade, a energia interna do sistema por unidade de volume. Eliminando  $dx$  da equação (2.4) e assumindo  $K$  uniforme e  $\rho c$  independentes da temperatura, torna-se possível obter a distribuição da temperatura,  $\theta = \theta(x, t)$  como função do tempo, encontrando assim quatro casos especiais <sup>[2-6]</sup>:

i) Para um meio isotrópico:

$$-K \frac{d^2\theta}{dx^2} + \dot{g} = \rho c \frac{d\theta}{dt} \quad (2.5)$$

- ii) Sem o termo de geração de calor,  $Q_g$ , a distribuição de temperatura será exatamente a equação de Fourier ou também chamada equação da difusão de calor:

$$-K \frac{d^2\theta}{dx^2} = \rho c \frac{d\theta}{dt} \quad (2.6)$$

- iii) No estado estacionário, onde a temperatura é independente do tempo, o sistema não armazena energia interna, pois  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , mas com  $Q_g \neq 0$ , sendo este resultado similar ao da equação de Poisson :

$$-K \frac{d^2\theta}{dx^2} + \dot{q} = 0 \quad (2.7)$$

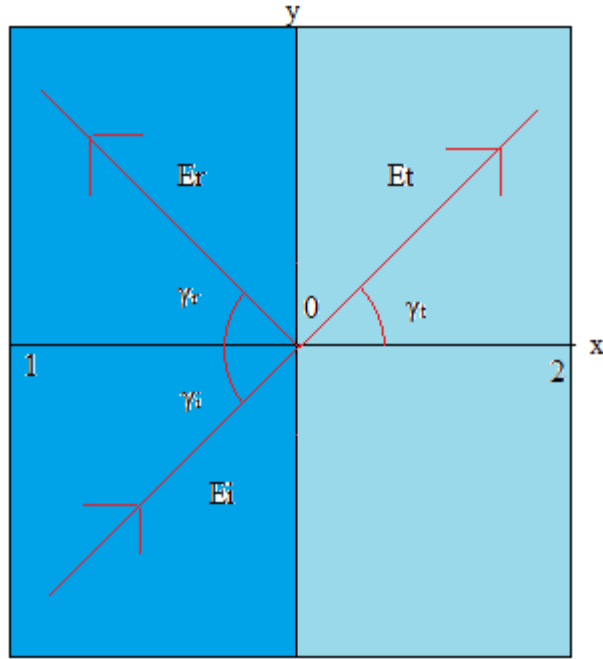
- iv) No estado estacionário e sem a geração de calor, obtêm a equação de Laplace para a distribuição de temperatura na condução de calor:

$$-K \frac{d^2\theta}{dx^2} = 0 \quad (2.8)$$

### 2.3. Coeficientes de Fresnel

Considerando dois meios distintos homogêneos, isotrópicos separados por uma interface localizada sobre o plano xy (figura 2.2). O campo elétrico da onda térmica com amplitude  $E_i$  viaja através do meio 1 e incide sobre a interface, formando um ângulo  $\gamma_i$  com o eixo y. Este campo elétrico então tem uma parte com amplitude  $E_r$  "refletindo" no meio 1 com um ângulo  $\gamma_r$  e outra parte "transmitida"  $E_t$  no meio 2 com propagação mediante ângulo  $\gamma_t$ . Este comportamento das ondas térmicas é similar ao das ondas eletromagnéticas na faixa espectral da luz visível e das ondas acústicas.





**Figura 2.2- De maneira análoga a luz visível e ondas acústicas, as ondas térmicas incidem, refletem e transmitem ao estarem em contato com uma interface que separa dois meios**

As expressões assumidas para as equações das temperaturas incidentes, refletidas e transmitidas são <sup>[2,5-6]</sup>:

$$\begin{aligned}\theta_i &= Ae^{(-\sigma_1 x \cos(\gamma_i) - \sigma_1 y \sin(\gamma_i) + j\omega t)} \\ \theta_r &= ARe^{(+\sigma_1 x \cos(\gamma_r) - \sigma_1 y \sin(\gamma_r) + j\omega t)} \\ \theta_t &= ATe^{(-\sigma_2 x \cos(\gamma_t) - \sigma_2 y \sin(\gamma_t) + j\omega t)}\end{aligned}\tag{2.9}$$

Onde A é a amplitude inicial da onda térmica incidente. A primeira condição de contorno <sup>[2]</sup> assume a temperatura distribuída na interface  $x = 0$  e de acordo com figura 2.2 para a continuidade da temperatura nesta interface encontramos a relação das temperaturas,  $\theta_i + \theta_r = \theta_t$ :

$$Ae^{-\sigma_1 y \sin(\gamma_i)} + RAe^{-\sigma_1 y \sin(\gamma_r)} = ATe^{-\sigma_2 y \sin(\gamma_t)} \tag{2.10}$$

Com relação ao tempo, os coeficientes de Fresnel, R e T, deverão ser os mesmos em qualquer instante, assumindo então que  $t=0$  na equação 2.10, por simplicidade dos

cálculos. Eliminando A da equação (2.10) e desde que isto seja verdadeiro para todo y, os argumentos destas exponenciais devem ser iguais, logo:

$$\sigma_1 \sin(\gamma_i) = \sigma_1 \sin(\gamma_r) = \sigma_2 \sin(\gamma_t) \quad (2.11)$$

E

$$1 + R = T \quad (2.12)$$

Comprovando a lei de reflexão óptica,  $\gamma_i = \gamma_r$  e a lei de refração de Snell,  $\sigma_1 \sin(\gamma_i) = \sigma_2 \sin(\gamma_t)$ .

A segunda condição de contorno, agora para  $y = 0$ , envolve equação da continuidade no fluxo de calor,  $\mathbf{J} = -K\nabla\theta$ . Na equação (2.13) tanto os termos A e y são simplificados para a exposição do resultado assumindo novamente que para todo y os argumentos dentro das exponenciais são idênticos. Aplicando segunda condição de contorno na relação  $\theta_i + \theta_r = \theta_t$ , encontra-se:

$$K_1\sigma_1 \cos(\gamma_i) - RK_1\sigma_1 \cos(\gamma_r) = TK_2\sigma_2 \cos(\gamma_t) \quad (2.13)$$

Substituindo estas igualdades entre os ângulos de incidência e de reflexão encontramos:

$$(1 - R)K_1\sigma_1 \cos(\gamma_i) = (1 + R)K_2\sigma_2 \cos(\gamma_t) \quad (2.14)$$

Desta relação nos deparamos com o "coeficiente de reflexão" da onda térmica:

$$R = \frac{\sigma_1 K_1 \cos(\gamma_i) - \sigma_2 K_2 \cos(\gamma_t)}{\sigma_1 K_1 \cos(\gamma_i) + \sigma_2 K_2 \cos(\gamma_t)} \quad (2.15)$$

Considerando o caso em que o ângulo de incidência é de zero grau e chamando  $b = \frac{K_2\sigma_2}{K_1\sigma_1}$ , o coeficiente de reflexão térmico é escrito como:

$$R = \frac{1 - b}{1 + b} \quad (2.16)$$

Da equação (2.12), obtemos:

$$T = \frac{2}{1 + b} \quad (2.17)$$

Tanto o coeficiente de reflexão como o de transmissão de ondas térmicas são reais, independentes da frequência e totalmente dependentes de  $b$ .

## 2.4. Temperatura Superficial na Amostra

As ondas térmicas podem se propagar em um meio quando a superfície da amostra sofre um aquecimento <sup>[2,5,7]</sup>. Como não se pode considerar o processo de transferência de calor por radiação (porque não há radiação gerada durante as transições de estados de energia) e nem por convecção já que a onda térmica não é considerada um fluido, pode-se supor inicialmente que o processo transferência de calor durante a propagação das ondas térmicas aconteça por condução <sup>[8-9]</sup>. Considerando um meio isotrópico, homogêneo e semi-infinito, em  $x=0$ , a equação geral da difusão de calor pode ser reescrita em termos da difusividade térmica <sup>[10-12]</sup>.

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (2.18) \quad x < 0, t > 0$$

Este meio está submetido a um aquecimento plano periódico com uma radiação incidente <sup>[13-14]</sup>. A intensidade da onda que chega à superfície da amostra é:

$$I(x = 0, t) = \frac{I_o}{2} [1 + \cos(\omega t)] = \text{Re} \left[ \frac{I_o}{2} (1 + e^{j\omega t}) \right] \quad (2.19)$$

Onde  $I_o$  é a amplitude inicial da onda incidente emitida pela fonte de excitação. A distribuição de calor difundido na amostra obedece à lei de Lambert-Beer:

$$\Delta Q = \Delta Q(x, t) = -n \frac{dI(x = 0, t)}{dx} \quad (2.20)$$

A temperatura em qualquer ponto deste material é dada por:

$$\theta(x, t) = \theta_0 + \theta_{ac}(x, t) \quad (2.21)$$

Sendo:

$\theta_0$  = temperatura ambiente;

$\theta_{ac}(\mathbf{x}, t)$  = temperatura dependente do tempo;

Substituindo (2.21) em (2.18) e chamando  $\theta_{ac}(\mathbf{x}, t) = Re[(\mathbf{x})e^{j\omega t}]$  encontramos:

$$e^{j\omega t} \left( \frac{d^2 \theta_{ac}}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} \theta_{ac} \right) = 0 \quad (2.22)$$

A distribuição espacial da temperatura <sup>[4,6-8,13,17-19]</sup> satisfaz a equação de Helmholtz. Descartando o termo exponencial a solução geral para a temperatura estacionária é:

$$\theta(\mathbf{x}) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x} \quad (2.23)$$

Para  $x \rightarrow \infty, B=0$ . Aplicando a condição de contorno,  $-K \frac{d\theta(x=0)}{dx} = \frac{dI(x=0)}{dx}$ , encontramos:

$$-K \frac{d\theta(x=0)}{dx} = K\sigma A e^{-\sigma x} = \frac{I_0}{2} \quad (2.24)$$

Para  $x = 0, A = \frac{I_0}{2K\sigma}$ .

Substituindo  $A$  em (2.24) e em seguida em  $\theta_{ac}$  a solução para a equação da temperatura é:

$$\theta_{ac} = \frac{I_0}{2K\sigma} e^{(-\sigma x + j\omega t)} = \frac{I_0}{2K\sigma} e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} + j\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}\frac{\pi}{4})} \quad (2.25)$$

Refletindo sobre o resultado podemos apontar cinco fatores importantes:

- i) As ondas térmicas oscilam espacialmente e são atenuadas com a exponencial  $e^{j\omega t}$ .
- ii) A onda térmica é influenciada pelo comprimento de difusão térmica,  $\mu_s$ .
- iii) As ondas térmicas são muito dispersivas. Elas possuem uma velocidade de grupo,  $v_g = \sigma r - \omega t$  e velocidade de fase  $v_f = \mu \frac{dv_g}{dt} = \omega \mu = \sqrt{2\omega\alpha}$
- iv) A variação progressiva da fase entre a temperatura na superfície da amostra e o ponto  $x$  no qual a onda se propaga é:  $\varphi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}$ , havendo

uma diferença de fase de até  $\frac{\pi}{4}$  entre a fonte de calor e a superfície da amostra.

v) A impedância da onda térmica é definida por:  $Z = \frac{1}{K\sigma}$

Sabendo que a dependência temporal da equação da temperatura é dada pela equação (2.25) e partindo da equação da difusão de calor (2.7), podemos encontrar a relação da impedância com a capacidade térmica volumétrica do material. Temos que:

$$\frac{d\theta_{ac}}{dt} = \frac{I_0}{2K\sigma} j\omega e^{(-\sigma x + j\omega t)} \quad (2.26)$$

$$\frac{d^2\theta_{ac}}{dx^2} = \frac{I_0}{2K} \sigma e^{(-\sigma x + j\omega t)}$$

Logo encontramos,  $\sigma = \sqrt{\frac{\rho c j \omega}{K}}$ , substituindo a equação (2.26) na equação (2.18).

A impedância da onda térmica pode então ser escrita em termos da capacidade térmica volumétrica:

$$Z = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho c K}} \quad (2.27)$$

## 2.5. Equações Fundamentais da Radiometria de Ondas Térmicas Considerando a Amostra Opaca Sem Influência da Camada de Aderência

Considere que a condição para que o substrato homogêneo obedeça ao regime termicamente grosso (apêndice A) em relação à amostra depositada sobre tal e que a camada de gás acima da amostra seja o próprio ar. Se a espessura  $l$  da amostra for menor do que o comprimento de onda da luz incidente surgem muitas reflexões entre as interfaces amostra-gás e amostra-substrato e esta somatória de ondas sobrepostas podem afetar a amplitude da onda térmica transmitida <sup>[2,5,7-31]</sup>. A figura 2.3 apresenta o comportamento da onda térmica gerada na fonte de calor dentro das regiões do suporte, amostra e gás.

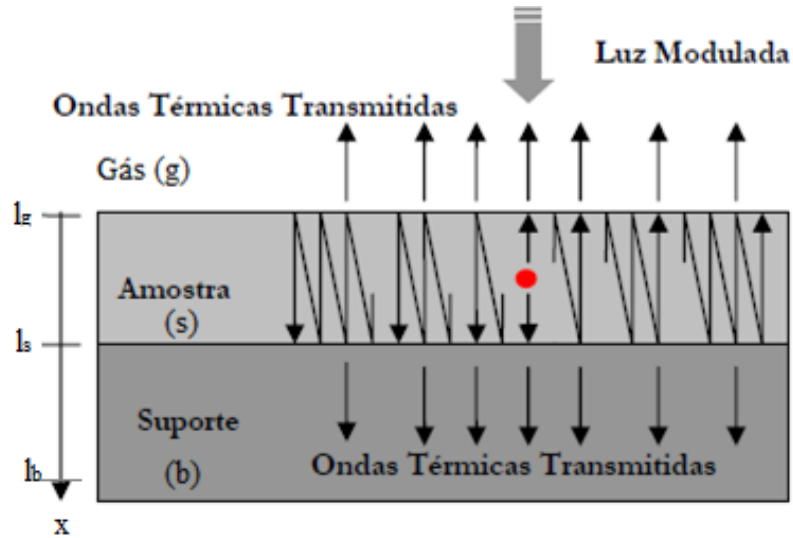


Figura 2.3- As setas indicam que a onda térmica é transmitida para o substrato refletem na interface amostra-substrato e é transmitida novamente na interface amostra-gás<sup>[18]</sup>

As ondas térmicas costumam a ser geradas em diferentes profundidades dentro da amostra e abaixo da superfície. Por meio de um detector de infravermelho o sinal IV pode ser monitorado no interior das amostras por flutuações periódicas da temperatura, sendo possível neste caso preterir a contribuição não periódica térmica e a intensidade da radiação absorvida dentro das amostras entre os pontos  $x$  e  $x+dx$  com a amplitude incidente descrita na equação 2.19. Parte das ondas geradas se propagaram diretamente para a interface amostra-substrato e parte delas vão para a interface amostra-gás (figura 2.3). A intensidade da energia que chega a fonte de calor (regiões entre  $x$  e  $x+dx$ ) é<sup>[2, 7-11, 20, 24, 27,30-32]</sup>:

$$I(x, t) = \frac{I(x=0,t)}{2} \beta e^{-\beta x} = A_{tw} \beta e^{-\beta x} \quad (2.28)$$

E:

$$A_{tw} = \frac{I_0 \beta e^{-\beta x}}{4K_s \sigma_s} dx$$

Derivando (2.28) com relação à  $x$  obtemos a distribuição de calor na amostra:

$$\begin{aligned} \Delta Q = \Delta Q(x, t) &= -n \frac{d}{dt} \left[ \frac{I_0}{2} \beta [Re(1 + e^{j\omega t})] \right] e^{-\beta x} \\ &= n I_0 \frac{\beta}{4} e^{-\beta x} \omega \sin(\omega t) \quad (2.29) \end{aligned}$$

O objetivo é encontrar a contribuição da onda térmica na superfície da amostra, logo não é necessário considerar as ondas térmicas "transmitidas ou acumuladas no substrato". Estas ondas depois que são transmitidas para o substrato não retornam a superfície da amostra não contribuindo então com a variação de temperatura superficial. As ondas múltiplas transmitidas para o substrato são em parte refletidas para interface amostra-gás, que vêm refletidas na interface amostra-substrato são expressas na forma:

$$TWup = A_{tw}T_g e^{-\sigma_s x} \left[ 1 + R_g R_b e^{-2\sigma_s l_s} + (R_g R_b)^2 e^{-4\sigma_s l_s} + \dots (R_g R_b)^n e^{-2n\sigma_s l_s} \right] \quad (2.30)$$

Com  $n$  pertencente aos números naturais e  $TWup$  sendo estas ondas térmicas que estão refletidas para o ar. Os termos  $R_b$  e  $R_g$  são escritos como:

$$R_b = \frac{1 - b}{1 + b}$$

$$R_g = \frac{1 - g}{1 + g}$$

$$T_g = \frac{2}{1 + g}$$

$$(2.31)$$

E:

$$b = \frac{e_b}{e_s}$$

$$(2.32)$$

$$g = \frac{e_g}{e_s}$$

A equação (2.30) é reescrita como:

$$TWup = A_{tw}T_g e^{-\sigma_s x} \sum_{n=0}^{n=\infty} (R_g R_b e^{-2\sigma_s l_s})^n \quad (2.33)$$

Aplicando a série de Laurence até a primeira ordem para os termos da somatória (2.33) reescrevemos a contribuição das ondas térmicas refletidas na interface amostra-gás e obtemos então:

$$TWup = \frac{A_{tw}T_g e^{-\sigma_s x}}{1 - R_g R_b e^{-2\sigma_s l_s}} \quad (2.34)$$

Para encontrar a distribuição das ondas térmicas transmitidas para o gás após serem refletidas da interface amostra-gás e amostra-substrato aplicamos novamente a série de Laurence nos termos da somatória.

$$TWdown = A_{tw}T_g e^{\sigma_s x} [R_b e^{-2\sigma_s l_s} + R_b(R_b R_g)e^{-4\sigma_s l_s} + \dots R_b(R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})^n] \quad (2.35)$$

$$TWdown = A_{tw}T_g R_b e^{\sigma_s x} e^{-2\sigma_s l_s} \sum_{n=0}^{n=\infty} (R_b R_g e^{-2n\sigma_s l_s})^n = \frac{A_{tw}T_g R_b e^{-2\sigma_s l_s}}{1 - R_g R_b e^{-2\sigma_s l_s}} e^{\sigma_s x}$$

Tanto a equação (2.34) como a equação (2.35) são séries geométricas<sup>iii</sup> com a mesma razão,  $r$  e  $TWdown$  estas ondas térmicas que são refletidas para o substrato.

$$r = R_g R_b e^{-2\sigma_s l_s} \quad (2.36)$$

A quantidade total das ondas térmicas refletidas é dada pela integral no intervalo de  $x=0$  até  $x=l$  (espessura total da amostra) para a soma,  $TWup + TWdown$ , da contribuição das ondas transmitidas <sup>[3, 11, 21]</sup> nas duas interfaces e podem ser escritas com:

$$TWup + TWdown = \frac{A_{tw}T_g}{1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s}} [e^{-\sigma_s x} + R_b e^{-2\sigma_s l_s} e^{\sigma_s x}] \quad (2.37)$$

Integrando (2.37) temos:

$$\theta_{ac}(x) = \int_0^l \frac{I_o \beta e^{-\beta x} T_g}{4K_s \sigma_s (1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} [e^{-\sigma_s x} + R_b e^{-2\sigma_s l_s} e^{\sigma_s x}] dx$$

---

<sup>iii</sup> Série geométrica:

$$\sum_{n=0}^{\infty} ar^n = \frac{a}{1 - r}$$



$$\theta_{ac}(x) = \frac{I_o \beta T_g}{4K_s \sigma_s (1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} \left[ \frac{(1 - e^{-(\sigma_s + \beta)l})}{\sigma_s + \beta} + \frac{R_b e^{-2\sigma_s l_s} (1 - e^{-(\sigma_s - \beta)l})}{\sigma_s - \beta} \right] \quad (2.38)$$

O primeiro termo representa a contribuição da onda térmica que se propaga da amostra para o gás e o segundo termo o da contribuição da onda térmica que viaja da amostra para o substrato, daí o termo  $R_b$ . A equação da temperatura é uma quantidade complexa, pois  $\sigma_s$  é o coeficiente complexo da difusão térmica e fisicamente representa a diferença de temperatura entre o calor gerado na superfície da amostra e a temperatura proveniente da fonte de calor.

O sinal PRT experimental depende da resposta do detector de temperatura, da emissão de calor e da geometria da coleta. Procurando um sistema adequado podemos escolher uma amostra que se enquadra no limite termicamente grosso, a qual se associa ao sinal desde que não apresente nenhuma estrutura devido à sobreposição das ondas térmicas. O sinal normalizado é:

$$|R(\omega)| = M/M_r \quad (2.39)$$

Onde  $M$  é a amplitude total e  $M_r$  a amplitude no limite termicamente grosso devido à frequência de modulação desde que  $|\sigma_s l_s| \gg 1$ .

$$M = \frac{I_o \beta T_g}{4K_s \sigma_s (1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} \left[ \frac{(1 - e^{-(\sigma_s + \beta)l})}{\sigma_s + \beta} + \frac{R_b e^{-2\sigma_s l_s} (1 - e^{-(\sigma_s - \beta)l})}{\sigma_s - \beta} \right]$$

$$M_r = \frac{I_o \beta T_g}{4K_s \sigma_s}$$

$$R(\omega) = \frac{1}{(1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} \left[ \frac{1 - e^{-(\sigma_s + \beta)l}}{\sigma_s + \beta} + \frac{R_b e^{-2\sigma_s l_s} (1 - e^{-(\sigma_s - \beta)l})}{\sigma_s - \beta} \right] \quad (2.40)$$

Considerando a amostra opaca,  $\beta \gg |\sigma_s|$  e  $\beta l \rightarrow \infty$ ,  $R(\omega)$  se torna:

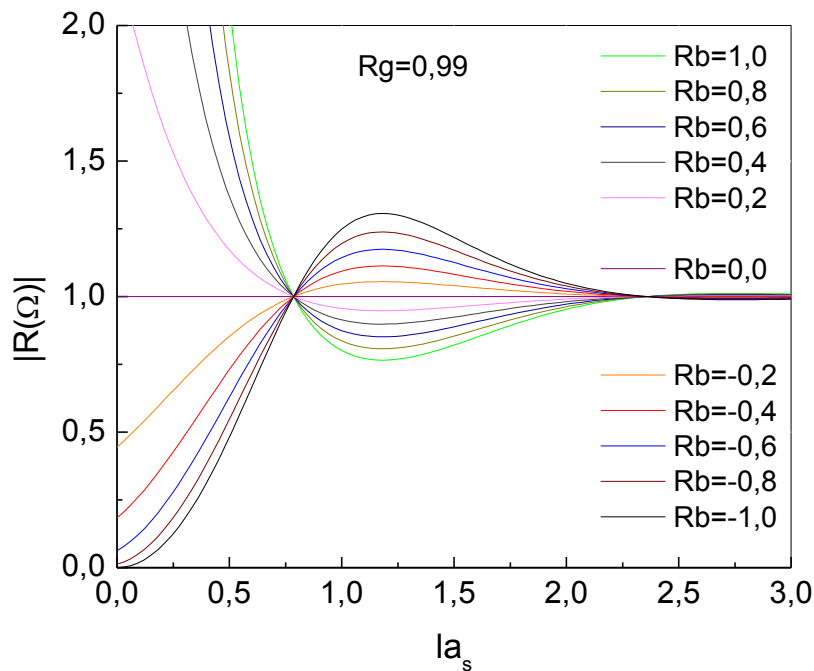
$$R(\omega) = \frac{1 + R_b e^{-2\sigma_s l_s}}{(1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} = \frac{1 + R_b e^{-2a_s l_s} e^{-2ia_s l_s}}{(1 - R_b R_g e^{-2a_s l_s} e^{-2ia_s l_s})} \quad (2.41)$$

Como  $|R(\omega)| = \sqrt{R(\omega)R^*(\omega)}$ , usando a fórmula de Euler,  $e^{\pm 2la_s} = \cos 2la_s \pm i \sin 2la_s$  e conhecendo o cosseno do arco duplo<sup>iv</sup>, encontramos o sinal normalizado no regime termicamente grosso para amostras opacas. A simulação teórica está apresentada no gráfico da figura 2.4:

$$|R(\omega)| = \sqrt{\frac{(1 + R_b e^{-2a_s l_s})^2 - \frac{F}{R_g} \sin^2(a_s l_s)}{(1 - R_b R_g e^{-2a_s l_s})^2 - \frac{F}{R_g} \sin^2(a_s l_s)}} \quad (2.42)$$

F é o fator de Finesse da onda térmica:

$$F = \frac{R_b R_g}{(1 - R_b R_g e^{-2a_s l_s})^2} e^{-2a_s l_s}$$



**Figura 2.4-** Simulação teórica do sinal normalizado versus a espessura térmica normalizada  $la_s$  para variados coeficientes de reflexão térmico entre substrato e amostra,  $-1 < R_b < 1$ . O valor assumido para  $R_g = 0,99$ . A difusividade térmica usada para a simulação é  $30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e

$l_s = 200 \mu\text{m}$

<sup>iv</sup>  $\cos(2x) = \cos^2(x) - \sin^2(x)$

Se  $R_b > 0$  (figura 2.4) as ondas refletidas da interface amostra-substrato devem chegar à interface amostra-gás em fase gerando uma sobreposição construtiva na região termicamente fina da amostra e este limite ocorre até  $la_s \cong 0,75$ , sendo  $la_s$  conhecida como a espessura térmica normalizada. A partir deste valor as ondas térmicas começam a ficarem "amortecidas", ou seja, para as frequências que deixam a amostra no regime termicamente grosso com relação ao substrato a efusividade térmica dos dois meios passa a ser muito semelhante. Mas se  $R_b < 0$  (figura 2.4) acontece o contrário, ou seja, o padrão de sobreposição destrutiva se passa no limite inferior a  $la_s \cong 0,75$  e construtiva superior a  $la_s$ . Para calcular a diferença de fase do sinal normalizado, separamos a parte real e imaginária da equação (2.41). Representando a diferença de fase,  $\varphi$  com coordenadas polares, temos:

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}(R(\omega))}{\text{Re}(R(\omega))} \right) =$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{-(1 + R_g)R_b e^{-2a_s l} \sin(2a_s l)}{1 + R_b(1 - R_g)\cos(2a_s l) - R_b^2 R_g e^{-4a_s l}} \right) \quad (2.43)$$

A figura 2.5 mostra que após  $la_s \cong 1,5$ , ocorre um forte amortecimento das ondas térmicas para a diferença de fase. Se  $R_b$  é negativo ou  $b > 1$ , a efusividade térmica da amostra é menor do que a do substrato, caso contrário se  $R_b$  é positivo ( $b < 1$ ) a efusividade térmica do material medido é maior do que a do substrato. Quanto maior for à diferença da efusividade térmica do substrato e da amostra, maior será a diferença de fase entre a fonte de calor e a temperatura na superfície da amostra. Para o caso especial  $e_s \cong e_b$ , ocorre o chamado casamento térmico conhecido também como perfeito acoplamento térmico, já que não existe neste caso uma variação de fase.

Observando o gráfico simulado na figura 2.5 entendemos que a concavidade da curva da diferença de fase é positiva para  $R_b$  negativo e a concavidade é negativa quando encontramos  $R_b$  positivo.

É possível encontrar a difusividade e a efusividade térmica dos materiais com a radiometria de ondas térmicas tanto por análise do sinal normalizado como diferença de fase em função de  $la_s$ . Mas geralmente é analisada a diferença de fase, pois ela se apresenta mais sensível que o sinal, já que a estrutura com a defasagem é vista até  $la_s \cong 1,5$ , enquanto que para o sinal ela é observada até  $la_s \cong 0,75$  (figura 2.4).

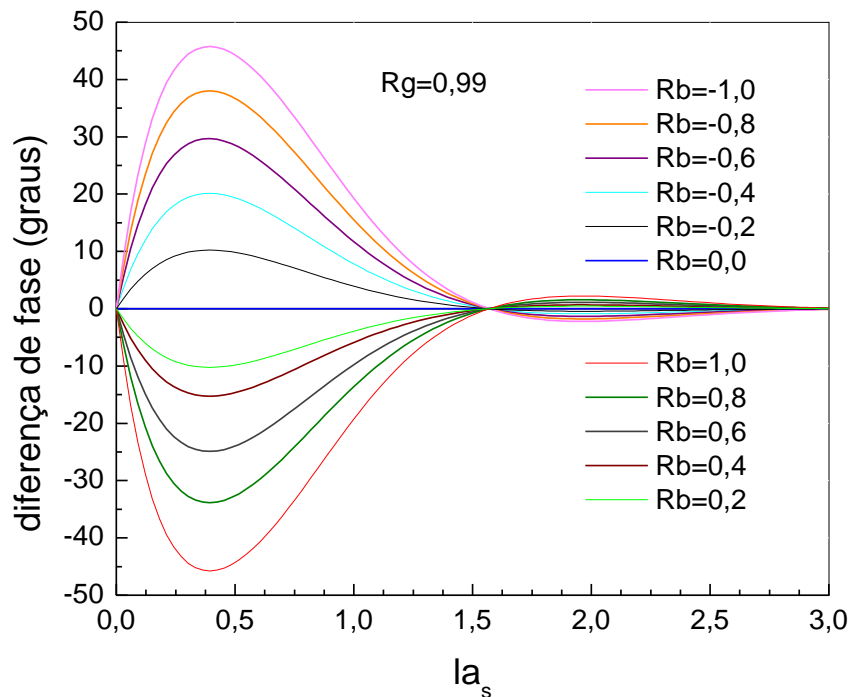


Figura 2.5- Simulação teórica para a  $\varphi$  versus  $la_s$  considerando  $R_g = 1$ . A diferença de fase não é superior a  $45^\circ$ . A simulação considerou o intervalo para  $R_b \rightarrow [-1, 1]$ . A difusividade térmica é  $30 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $l_s = 200 \mu\text{m}$  usada na simulação

## 2.6. Equações Fundamentais da Radiometria de Ondas Térmicas Considerando a Amostra Opaca Com Influência da Camada de Aderência

Quando temos outra camada existente entre a amostra e o substrato, por exemplo, para uma melhor adesão, é necessário se levar em conta as propriedades térmicas deste novo meio para a obtenção das características térmicas da amostra.

As interfaces podem ser consideradas gás (ar)-amostra, amostra-camada de aderência e camada de aderência-substrato. A camada de aderência será representada ao longo da seção através do subíndice  $c$ . O principal efeito ocorrido com esta nova camada é a alteração da amplitude da diferença de fase resultante da variação da temperatura. Considerando a camada de aderência como um meio semi-infinito, homogênea e isotrópica.

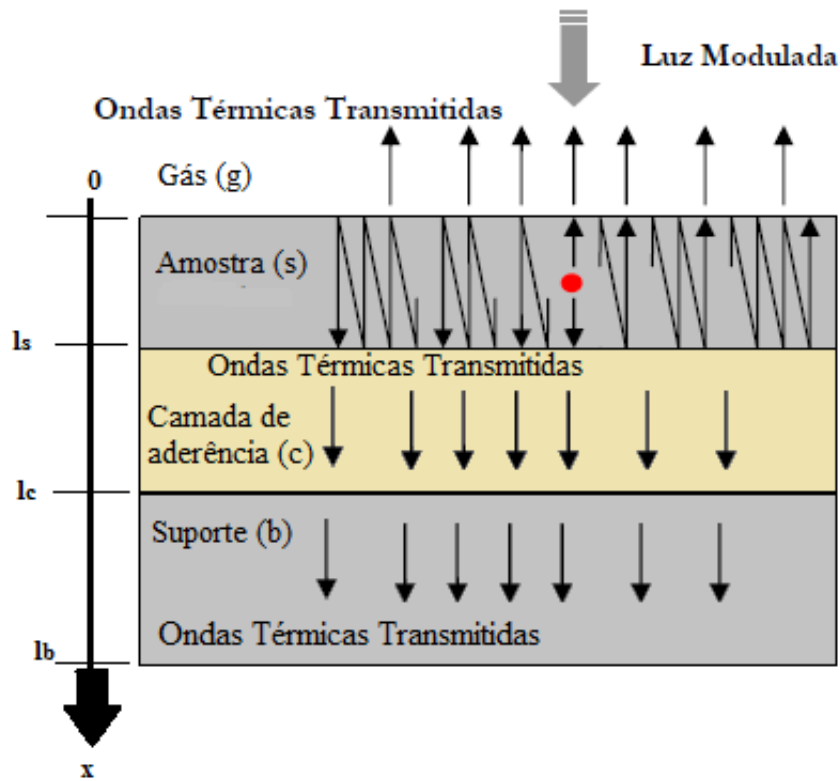


Figura 2.6- As ondas térmicas transmitidas atravessam a camada de aderência e vão para o substrato, são refletidas na interface camada de aderência-amostra e transmitidas pela interface amostra-gás

O coeficiente de reflexão efetivo com uma camada intermediária é <sup>[3, 6, 9,33-37]</sup>:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{cs} + \Gamma_{bc} e^{-2\sigma_c l_c}}{1 + \Gamma_{cs} \Gamma_{bc} e^{-2\sigma_c l_c}} \quad (2.44)$$

Sendo  $b_{\frac{i+1}{i}} = \frac{\sigma_{i+1} K_{i+1}}{\sigma_i K_i}$

A espessura da camada de aderência influencia no coeficiente de reflexão efetivo. Para a interface entre a amostra-camada de aderência, as ondas térmicas se propagam da dianteira da interface camada de aderência-amostra até a superfície da amostra (interface amostra-gás) e na interface camada de aderência-substrato as ondas térmicas são transmitidas através da camada de aderência para o substrato. O coeficiente de reflexão efetiva da interface entre amostra-camada de aderência e camada de aderência-substrato é respectivamente:

$$R_g = 0,99$$

$$\Gamma_{cs} = \frac{1 - b_{cs}}{1 + b_{cs}}$$

$$\Gamma_{bc} = \frac{1 - b_{bc}}{1 + b_{bc}}$$

$$(2.45)$$

Novamente temos a seguinte situação: estamos considerando apenas a temperatura na superfície do material. As ondas térmicas que são transmitidas e acumuladas nas interfaces ligadas à pasta e ao substrato não estão sendo considerados. As ondas térmicas transmitidas para a interface camada de aderência-amostra e refletidas na interface amostra-gás ( $TW'up$ ) são expressas com a forma:

$$\begin{aligned} TW'up &= A_{tw}T_g e^{-\sigma_s x} \left[ 1 + R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s} + (R_g \Gamma)^2 e^{-4\sigma_s l_s} + \dots (R_g \Gamma)^n e^{-2n\sigma_s l_s} \right] = \\ &= A_{tw}T_g e^{-\sigma_s x} \sum_{n=0}^{\infty} (R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s})^n = \frac{T_g A_{tw} e^{-\sigma_s x}}{1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}} \end{aligned}$$

$$(2.46)$$

E a contribuição das ondas térmicas refletidas novamente na interface camada de aderência-substrato ( $TW'down$ ) é dada por:

$$\begin{aligned} TW'down &= A_{tw}T_g e^{\sigma_s x} (\Gamma e^{-2\sigma_s l_s} + \Gamma(R_g \Gamma) e^{-4\sigma_s l_s} + \dots \Gamma(R_g \Gamma)^n e^{-2n\sigma_s l_s}) \\ &= A_{tw}T_g e^{\sigma_s x} \Gamma e^{-2\sigma_s l_s} \sum_{n=0}^{\infty} (R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s})^n = \frac{A_{tw}T_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}}{1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}} e^{\sigma_s x} \end{aligned}$$

$$(2.47)$$

A quantidade total das ondas térmicas refletidas é dada pela soma das duas contribuições anteriores:

$$TW'up + TW'down = \frac{A_{tw}T_g [e^{-\sigma_s x} + \Gamma e^{-2\sigma_s l_s} e^{\sigma_s x}]}{1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}} \quad (2.48)$$

Integrando  $TW'_{up} + TW'_{down}$  de  $x=0$  até  $x=l$ , encontramos a temperatura superficial:

$$\theta_{ac}(x) = \int_0^l dx \frac{T_g I_0}{4K_s \sigma_s} \beta \frac{[e^{-\sigma_s x} + \Gamma e^{-2\sigma_s l_s} e^{\sigma_s x}]}{1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}} =$$

$$\frac{T_g I_0}{4K_s \sigma_s} \frac{\beta}{(1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s})} \left[ \frac{1 - e^{-(\sigma_s + \beta)l}}{\beta + \sigma_s} + \frac{\Gamma e^{-2\sigma_s l_s} (1 - e^{-(\sigma_s - \beta)l})}{\sigma_s - \beta} \right]$$

(2.49)

Novamente considerando que a amostra é opaca,  $\beta \gg l$  e  $e^{-\beta l} \approx 0$  e termicamente grossa  $u_s \ll l_s$  podemos simplificar a equação da temperatura. A dependência da temperatura superficial com o de absorção óptica permanece para o caso da camada de aderência. O coeficiente de reflexão efetivo tem papel análogo ao do  $R_b$  opaco com a diferença que é um termo complexo envolve a efusividade térmica da amostra, da camada aderente e do substrato.

$$\theta_{ac}(x) = \frac{T_g I_0 (1 + \Gamma e^{-2\sigma_s l_s})}{4K_s \sigma_s (1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s})} \quad (2.50)$$

O sinal normalizado é:

$$|\Lambda(\omega)| = M' / M'_r = \sqrt{\Lambda(\omega) \Lambda(\omega)^*} \quad (2.51)$$

$$M' = \frac{I_0 T_g}{4k_s \sigma_s} \left[ \frac{1 + \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}}{1 - R_g \Gamma e^{-2\sigma_s l_s}} \right]$$

$$M'_r = \frac{I_0 T_g}{4k_s \sigma_s}$$

$M'$  é a amplitude total e  $M'_r$  a amplitude de referência no regime termicamente grosso. Seguindo o mesmo procedimento para o modelo opaco encontramos o sinal normalizado:

$$\Lambda(\omega) = \frac{1 + \Gamma e^{-2a_s l_s} e^{-i2a_s l_s}}{1 - R_g \Gamma e^{-2a_s l_s} e^{-i2a_s l_s}} \quad (2.52)$$

Sabendo que:

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}(\Lambda(\omega))}{\text{Re}(\Lambda(\omega))} \right) =$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left[ \frac{-\Gamma(1 + R_g)e^{-2a_s l_s} \sin(2a_s l_s)}{1 - R_g[\Gamma e^{-2a_s l_s}]^2 + \Gamma(1 - R_g) \cos(2a_s l_s)} \right] \quad (2.53)$$

Substituindo a expressão (2.44) em (2.53), a expressão para diferença de fase encontrada é:

$$\varphi$$

$$= \tan^{-1} \left( -2 \frac{[R_2 + R_1 R_3 \sin 2(a_s l_s) + R_3 \sin(2(a_s l_s + a_c l_c) - R_1 R_2 \sin(2(a_c l_c - a_s l_s)))]}{1 + R_1^2 - R_2^2 - R_3^2 - 2R_2 R_3 - R_1 \cos(2a_c l_c)} \right)$$

$$(2.54)$$

Onde:

$$R_1 = \Gamma_{bc} \Gamma_{cs} e^{-2[a_c l_c]}$$

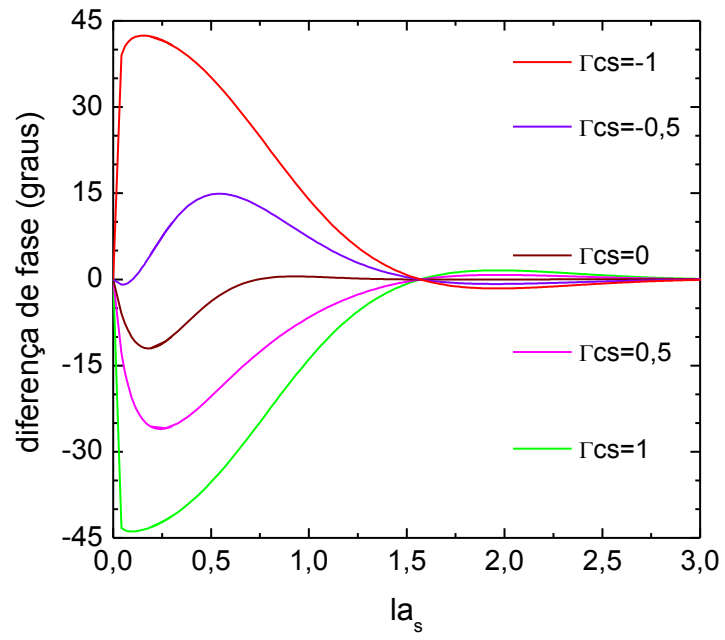
$$R_2 = \Gamma_{cs} e^{-2[a_s l_s]}$$

$$R_3 = \Gamma_{bc} e^{-2[a_c l_c + a_s l_s]}$$

A diferença de fase e a temperatura dependem termicamente da difusividade e da efusividade térmica, geometricamente de espessura da amostra, camada de aderência e substrato. Podemos observar através da figura 2.7, que a transição para o regime termicamente grosso acontece em  $la_s = 1,5$  assim como no caso sem a camada de aderência entre amostra e substrato. Observa-se aqui novamente que quanto maior a diferença entre as efusividades térmicas do meio aderente e da amostra medida, maior a variação da fase e a difusividade térmica aumentará a direita do eixo x e com a espessura da onda amortecida. Com respeito á concavidade das curvas da diferença de fase o comportamento é similar ao modelo considerando a amostra opaca. Para a simulação do gráfico da figura 2.7 usamos  $\alpha_s = 60.10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_c = 2.10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ,

$l_s = 600 \mu\text{m}$  e  $l_c = 200 \mu\text{m}$ .





**Figura 2.7-** Gráfico obtido para as amostras odontológicas da diferença de fase versus a espessura térmica normalizada

## Referências Bibliográficas

- [1] Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techniques*, Ed.London: Champman&Hall, Londres, Vol.1, Introduction, 1996
- [2] Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techniques*, Ed.London: Champman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**,Cap.2, 1996
- [3] Kreith.F., Manglik.R.M., Bohn.M.S., *Principles of Heat Transfer*, Ed.Censage, Stanford, Estados Unidos da América, **Vol.7**, Cap.2, 2011
- [4] Mariucci.V.V.G., *Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando Uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica  $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$* , Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2011
- [5] Patel.P., *An Evaluation of the Technique of Photothermal Radiometry For the Non-Destructive Testing and Characterization of Plasma-sprayed Coatings*, Tese de Doutorado em Filosofia, University of Bath, Bath, United Kingdom, 1988
- [6] Carslaw.H.S., Jaerser.J.C., *Conduction of heat in solids*, Ed.Claredon, Oxford, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.2, 1959
- [7] Silva.E.N., *Montagem e Aplicação da Radiometria de Ondas Térmicas ao Estudo de Filmes Espessos e Imagens de Defeitos em Sólidos Amorfos*, Universidade Estadual de Maringá, Dissertação de Mestrado em Física, 2002
- [8] Morris.J.D., *Thermal Wave Testing of Ceramics*, University of Bath, Tese de Doutorado em Filosofia, Bath, United Kingdom 1990
- [9] Coelho.T.M., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para o Estudo de Materiais: Filmes Poliméricos, Corantes Alimentícios e Hidroxiapatita Natural*, Tese de Dourorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005
- [10] Silva.E.N., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para a Análise das Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e Revestimentos Acrílicos*, Tese de Dourorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005

- [11] Bennet.C.A., Patty.R.R., *Thermal Wave Interferometry: a potencial application of the Photoacoustic effect*, Journal of Applied Optics, **Vol.21**, pp.49-54, 1982
- [12] Brusse.G., Dewhurst.R.J., Nikoonahad.M., Scruby.C.B, *Imaging With Optically Generated Thermal Waves*, Journal Philosophical Transactions of The Royal Society A, **Vol.320**, pp.181-186, 1986
- [13] Cernhusci.F., Figari.A., *Thermal Wave Interferometry for measuring the thermal diffusivity of thin slabs*, Journal of Materials Science, **Vol.35**, pp. 5891-5897, 2000
- [14] Bento.A.C., Almond.D.P., Brow.S.L., Turner.L.G., *Thermal wave non-destructive thickness measurements of hydroxyapatite coatings aplicated to prosthetic hip stems*, Journal of Materials Science-Materials In Medicine, **Vol.6**, pp.335-339, 1995
- [15] Prandel.L.V., *Implementação da Célula Fotoacustica de Célula Aberta Para a Obtenção da Difusividade Térmica dos Metais*, Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2009
- [16] Dahod.A.A.H., *Photothermal Materials Characterization at Higher Temperatures by means of IR Radiometry*, Dissertação de Mestrado em Física e em Astronomia, Universty Bochum, Maythalon, Nablus, Palestina, 1999
- [17] Butkov.E., *Physics Mathematics*, Ed.Addison Wesley Publishing Company, Boston, Estados Unidos da América, **Vol.1**, Cap.3,5,14, 1973
- [18] Moksini.M.M., Almond.D.P., *Non-destructive examination of paint coatings using the thermal wave techniques*, Journal of Materials Science, **Vol.30**, pp.2251-2253, 1995
- [19] Bento.A.C., Almond.D.P., *The accuracy of thermal wave interferometry for the evalution of thermophysical properties of plasma-sprayed coatings*, Journal Measurement Science and Technology, **Vol.6**, pp.1022-1027, 1995
- [20] Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techniques*, Ed.London: Champman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.3, 1996
- [21] Butkov.E., *Physics Mathematics*, Ed.Edson Wesley Publishing Company, Boston, Estados Unidos da América, **Vol.1**, Cap.2, 1973

- [22] Gibkes.J., Bein.B.K., Ktugen.D., Pelzl.J., *Thermophysical Characterization of Fine Grain Based on Thermal Waves*, Journal Carbon, **Vol.31**, pp.801-807, 1993
- [23] Coelho.T.M, Nogueira.E.S., Weinard.W.R., Lima.W.M., Steimarcher.A., Medina.A.N., Bento.A.C., *Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste*, Journal of Applied Optics, **Vol.101**, pp.84701-84706, 2007
- [24] Silva.E.N., Pereira.J.R.D., Baesso.M.L., Bento.A.C., *Study of layered and defective amorphous solids by means of thermal wave method*, Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol.318**, pp.314-321, 2003
- [25] Roseicwaig.A., Gersho.A.J., *Theory of the photoacoustic effect with solids*, Journal of Applied Optics, **Vol.47**, pp.64-69, 1976
- [26] Mandelis.A., *Hamilton-Jacobi formulation and quantum theory of thermal wave propagation in solid state*, Journal Math. Phys, **Vol.26**, pp.2676-2683, 1985
- [27] Lima.J.A.P., Silva.M.G., Massunaga.M.S.O., Cardoso.S.L., Vargas.H., *Monitoring of gas diffusion in air using the PRT: Thermal diffusivity measurements made easy*, Journal of Scientific Instruments, **Vol.74**, pp.842-844, 2003
- [38] Olenka.L., *Utilização das Técnicas Fototérmicas Para a Determinação de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados*, Tese de Dourorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2003
- [29] Nogueira.E.S., Santos.M.A., Baesso.M.L., Bento.A.C., *Comparison between PRT and OPC for studying porous metallic slabs*, Journal de Physique, **Vol.4**, pp 569-572, 2005
- [30] Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techniques*, 1996, Ed.London: Chapman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.7 e 9, 2005
- [31] Born.M., Wolf.E., *Principles of Optics*, Ed.Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, **Vol.6**, Cap.1, 1980
- [32] Zijp.F., *Near Field Optical Data Storage*, Ed.Copyright, Phoenix, Estados Unidos da América, **Vol.1**, Cap.4, 2007

[33] Barbone.P.E., *Estudo de Espalhamento de Ondas Ultra Sônicas por interfaces defeituosas*, 6° Congresso Tecnologia de Equipamentos, Salvador, Bahia, Brasil, 2000

[34] Patel.M.P., Almond.D.P., Reither.H., *Thermal Wave detection and characterization of surfaces defects*, Journal of Applied Physics, **Vol.43**, pp.9-15, 1987

### **3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Propriedades Térmicas de Vários Materiais**

O conhecimento de muitas propriedades físico-químicas dos materiais já estudados na literatura científica contemporânea possibilita a expansão do conhecimento de novas propriedades de diversos materiais, assim como também a produção de novos materiais que possam ser utilizados a serviço da sociedade.

Para a técnica de radiometria de ondas térmicas é fundamental conhecer a efusividade térmica de seu substrato, pois é a referência de toda a análise obtida experimentalmente.

No caso do desenvolvimento de um novo material odontológico como o CER fez-se necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas do cimento Portland, dos cimentos endodônticos já existentes e do dente para que este produto pudesse ser planejado. A tabela 3.1 exibe determinadas características térmicas para alguns materiais conhecidos.

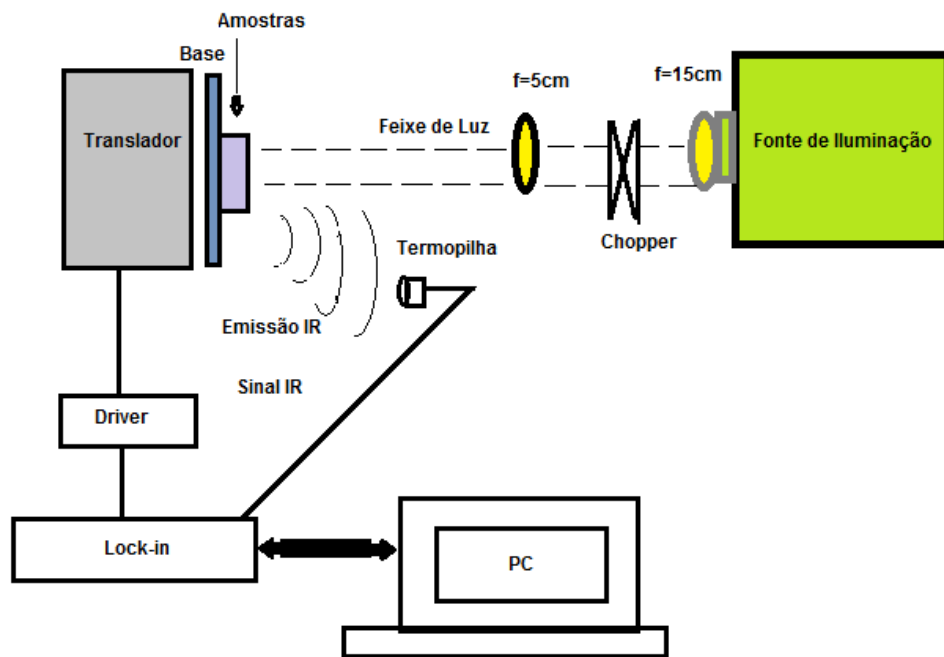
MATERIAL	$c$ (J/kgK)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s)	$e$ (Ws <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> K)	$K$ (W/mK)
aço inox AISI 316	468	8238	3,48	7187,64	13,4
aço inox AISI 304	500	8030	4,03	8064,92	16,2
vidro soda lime	858	2510	0,46	1467,51	1,0
alumínio (puro)	945	2700	93,28	24642,59	238
cobre	385	8933	116,6	37136,52	401
bronze	420	8800	14,07	13863,33	52
ouro	129	19300	127,32	28093,32	317
ferro	447	7870	22,8	16796,87	80,2
magnésio	1024	1740	87,55	16671,97	156
níquel	444	8900	22,95	18931,72	90,7
prata	235	10500	173,86	32535,48	429
titânio	522	4500	9,32	7172,38	21,9
tungstênio	132	19300	68,3	21054,27	174
diamante	509	3500	1291,05	64011,33	2300
germânio	322	5360	34,71	10167,72	59,9
vidro de quartz	730	2210	0,87	1502,87	1,4
ar	1007	1,16	22,26	5,51	0,026
hélio	5193	0,1785	153	11,32	0,14
acetona	2210	792	0,0914	529,23	0,16

Tabela 3.1- Propriedades térmicas de alguns materiais <sup>[1-7]</sup>

### 3.2. Montagem Experimental da PRT

A PRT é uma técnica experimental não destrutiva. O sistema experimental é composto por: uma fonte de excitação que neste trabalho são: Lâmpada de Arco Xenônio ORIEL 1000W (Newport modelo 69920), Laser TTL de Diodo (DHOM-M) 500mW@532nm e Laser Argônio 6W Coherent (TEM00 modelo Innova 90-Plus) na linha 514nm, chopper mecânico (SR540 da Stanford Research), um detector térmico (Termopilha Oriel 71765) com a janela de germânio e consegue realizar uma leitura na região de (8-14)  $\mu\text{m}$ , o pré-amplificador lock-in EG&G 5110, um computador para receber e atualizar os dados do lock-in e gerenciar a viagem do motor de passo (TYPE 23LM-K005/20-MINEBEA LTDA), um translador com 20cm construído no departamento de Física da UEM conectado ao motor de passos, além de 2 lentes BK7

com 15 e 5 cm de distância focal e um espelho plano de área de 9cm<sup>[2]</sup>. A figura 3.1 apresenta o aparato experimental usado neste trabalho.



**Figura 3.1- Representação esquemática da montagem experimental da PRT**

A superfície da amostra aquecida é monitorada por um detector térmico, a termopilha que está posicionada de forma que a abertura frontal (janela de germânio) fique o mais próximo possível da superfície aquecida da amostra. A emissão térmica proveniente das amostras é detectada pela Termopilha conectada ao lock-in que monitora os valores de sinal e fase coletados, o qual combina este sinal com a referência do modulador. Um computador com um software desenvolvido na graduação por mim como projeto de iniciação científica com a colaboração de Vitor Santaella Zanuto para a técnica PRT tem monitoração de uma interface RS 232, obtendo os dados de sinal e fase através da porta paralela do computador e este controla a viagem do motor de passos durante a aquisição. As condições experimentais para as amostras medidas podem ser observadas na tabela 3.2.

O termo "medir os subpontos" significa medir o número de leituras realizadas em cada ponto monitorado no sistema durante a aquisição dos dados. No caso da pasta térmica o spot medido é 4mm para a lâmpada e 5mm para os lasers, 300mW para a lâmpada de xenônio, 350mW para o laser de TTL, 500mW para o laser de argônio e 800W para a lâmpada de xenônio, 500mW para o laser de TTL e 675mW para o laser



de argônio. A detecção da potência que chega às amostras é feita com o sensor de potência (Spectra Physics 470-A) posicionado acima das amostras.

AMOSTRA	FONTE DE EXCITAÇÃO	INTERVALO DE FREQUÊNCIA (Hz)	POTÊNCIA NA AMOSTRA (W)	POTÊNCIA DA FONTE (W)	SUB-PONTOS	SUBSTRATO
CER/MTA	lâmpada de arco Xe	1-25	0,26	750	30	aço inox 316AISI
PORTLAND	lâmpada de arco Xe	1-34	0,3	880	20	vidro soda lime
PASTA TÉRMICA	lâmpada de arco Xe, laser de diodo/TTL, laser de Ar	0,5-80	0,3 0,35 0,5	800 0,5 0,675	60	vidro soda lime e aço inox 304AISI
RESINA EPÓXI	lâmpada de arco Xe	0,7-44	0,31	880	50	vidro soda lime

**Tabela 3.2- As condições experimentais utilizadas neste trabalho para cada grupo de amostra**

Para cada 1mm medido varremos 4 pontos e optamos por usar o passo completo 2 porque têm maior torque dentre os passo existentes para comandar o motor de passos <sup>[8]</sup>. A precisão do motor de passo é de 10µm.

O substrato escolhido precisa ser termicamente grosso em comparação com a amostra para que não contribua com a interferência das ondas térmicas das amostras.

Com relação à frequência o manual do chopper mecânico garante maior estabilidade para as frequências superiores a 10Hz <sup>[9]</sup>. É observado durante os experimentos que dependendo da quantidade de subpontos lidos e do sinal absorvido por cada amostra a estabilidade da frequência ocorre entre (6-10) Hz, ou seja, quando o sinal adquirido apresenta um espectro bem definido, sem que haja interferência dos demais equipamentos eletrônicos. Para resolver este problema e evitar a ruídosidade do sinal, que afeta a fase medida optamos em trabalhar com uma constante de tempo maior, 10s em todas as frequências inferiores a 10Hz.

### 3.3. Preparação das amostras

#### i) CER e MTA

As amostras do CER são preparadas no departamento de Físico-Química da UNESP de Ilha Solteira pelo grupo de Vidros e Cerâmica.

As 16 amostras do cimento endodôntico são preparadas com anéis de aço inoxidável com 10mm de diâmetro interno e 2mm de espessura para cada das amostras usando a relação pó- líquido variando o tamanho do grão em 25, 38, 45, 53  $\mu\text{m}$  e também o volume de emulsão 140, 150, 160, 170  $\mu\text{L}$  para 600mg de pó de clínquer. Para fazer a mistura utiliza uma espátula de aço e uma placa de vidro preenchendo os anéis com o cimento sustentados sob uma lâmina de vidro com 1mm de espessura. Depois de pronta deposita sobre o anel outra lâmina de vidro com 1mm de espessura para nivelar a superfície da amostra <sup>[10]</sup>. Todo o processo de preparo das amostras é realizado em temperatura ambiente já que o grupo de lâmina/anel/lâmina está em compartimento com uma estufa com a temperatura média de 37°C, próxima a temperatura da boca humana e umidade entre 95% e 100%. Para medir o tempo de presa utiliza-se a técnica de penetração da agulha de Gilmore <sup>[10]</sup> na superfície da amostra repetindo a penetração da agulha a cada 2 minutos até que não haja mais marcas na superfície da amostra.

A amostra do MTA pode ser adquirida no mercado local. Para se preparar as amostra de MTA coloca-se 200mg do pó com uma granulometria menor que 10 $\mu\text{m}$  e volume de emulsão com 57 $\mu\text{L}$  de água destilada sobre o molde padrão de uma chapa metálica com 550 $\mu\text{m}$  de espessura e 6mm de diâmetro <sup>[11-12]</sup>. Por 30 segundos esta mistura é espatulada até chegar a uma homogeneização completa. O resultado é uma massa parecida com a do cimento Portland e análogo ao da amálgama com uma consistência arenosa de maior umidade.

Um exemplo de como é a incidência do feixe luminoso na amostra pode ser observado na figura 3.2a. O feixe de luz incide sobre as amostras que estão coladas ao substrato com ou sem um meio aderente. A figura 4.2 detalha como é a distribuição das amostras sobre o substrato.

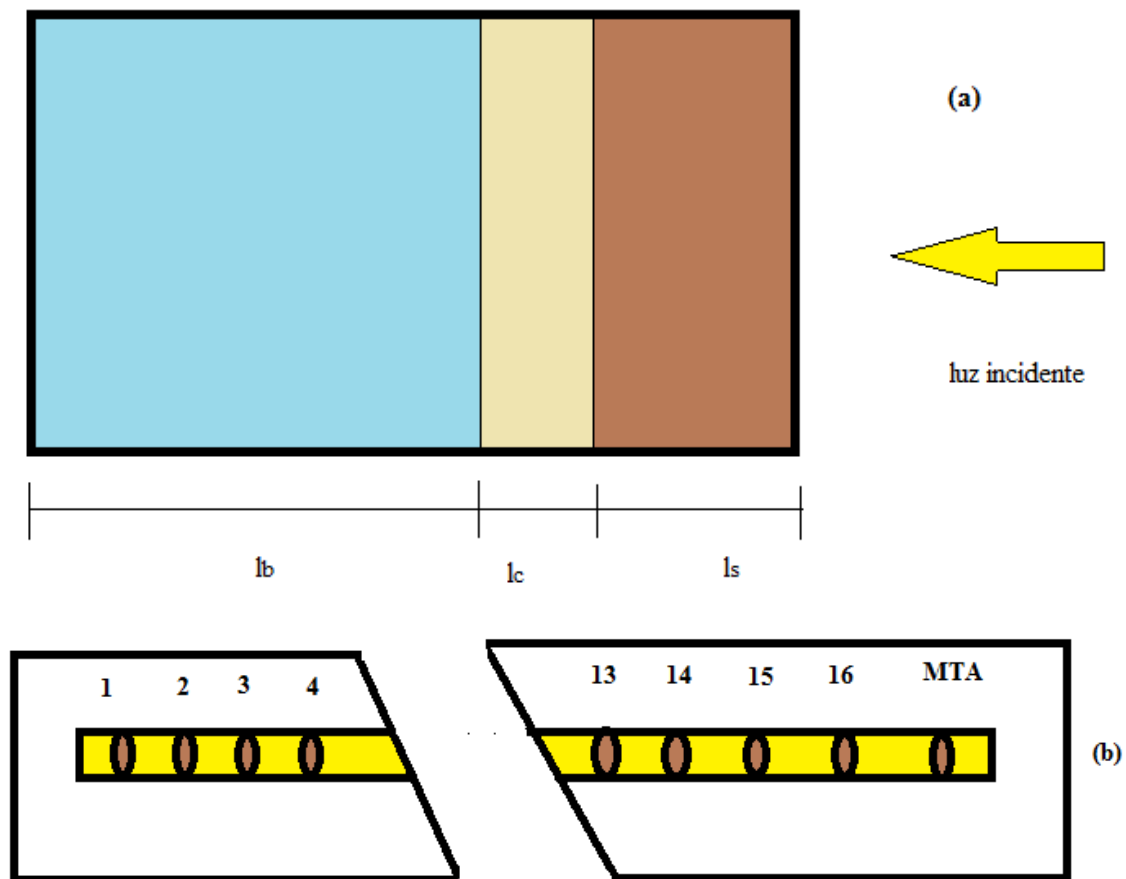


Figura 3.2 (a)- Geometria para as amostras de cimentos odontológicos com espessura média de  $600\mu\text{m}$ , colados sobre camadas de pasta térmica com espessura aproximada de  $218\mu\text{m}$ . O substrato utilizado é o aço inox 316AISI com  $3,16\text{mm}$  de espessura. (b)- As 4 primeiras amostras são do grupo de  $25\mu\text{m}$  de granulometria, com a sequência do volume de emulsão em ordem crescente ( $140-170$ )  $\mu\text{L}$ , em sequência as amostras do grupo de  $38\mu\text{m}$ ,  $45\mu\text{m}$  e  $53\mu\text{m}$ , mantendo sempre a ordem de emulsão. A amostra MTA está por último

Sobre o substrato de aço inox AISI 316 com  $3,16\text{ mm}$  de espessura, deposita-se inicialmente as camadas de pasta térmica a espessura média de  $218\mu\text{m}$  e posteriormente sobre as pastas às amostras dos materiais odontológicos, a espessura média de  $600\mu\text{m}$  e diâmetro médio de  $6\text{mm}$ . O substrato de aço inox é limpo com acetona e lixado com lixas d' água 400, 600, 800, 1200.

As medidas das espessuras foram realizadas com o auxílio do micrômetro Mytutoyo com precisão de  $1\mu\text{m}$ . As espessuras dos cimentos são medidas antes destas amostras serem coladas no substrato assim como as do próprio inox. É necessário muito cuidado ao medir a espessura das amostras CERs/MTA porque com o aumento da

granulometria as amostras ficam mais quebradiças devido ao aumento de porosidade [12].

Depois de coladas as amostras com a pasta térmica, medimos o conjunto total (substrato+pasta+amostras) com o micrômetro e subtraímos as espessuras do aço e dos cimentos para obtermos a espessura da pasta, como está apresentada na tabela 3.3.

<b>AMOSTRA</b> ( $\mu\text{m}/\mu\text{L}$ )	<b>CIMENTOS ODONTOLÓGICOS</b> ( $\mu\text{m}\pm 1$ )	<b>PASTA TÉRMICA</b> ( $\mu\text{m}\pm 1$ )
25/140	580	216
25/150	532	217
25/160	592	216
25/170	565	217
38/140	564	228
38/150	645	216
38/160	486	217
38/170	565	225
45/140	640	230
45/150	610	226
45/160	617	232
45/170	598	217
53/140	640	218
53/150	625	222
53/160	735	216
53/170	606	209
MTA	589	184

**Tabela 3.3- Espessuras das amostras dos CERs, MTA e pasta térmica**

## **ii) Cimento**

Dentro da placa de petri as amostras do cimento Portland CP1(Votorantim) são preparadas com uma mistura de 2,59g de cimento e 2,5mL de água destilada pesadas na balança analítica (AND GH-202) com precisão de 0,1mg, e medidas no balão volumétrico graduado com 1mL.

Depois de bem homogeneizada a mistura fica com um estado arenoso, porém viscoso. Para que o endurecimento do cimento não ocorra tão rapidamente dificultando seu manuseio experimental, as amostras são posicionadas com o auxílio de espátulas de aço inox sobre o substrato de vidro soda lime com 2mm de espessura, lixado com a lixadeira elétrica da marca Maylon deixando a superfície do substrato rugosa, dando uma melhor associação mecânica para o contato natural entre as amostras e o substrato, não precisando assim de uma outra camada intermediária. O preparo do substrato abarca operações que permitem limpeza e rugosidade. A limpeza elimina as impurezas e a rugosidade da superfície melhorando a aderência. O diâmetro médio de cada amostra é 9,6mm (figura 3.3).

Para o molde da espessura das amostras é utilizada sobre o substrato de vidro uma fita dupla face, cuja parte adesiva de tal fita mede 58 $\mu$ m, e a parte adesiva e branca, com o dobro 116 $\mu$ m. A temperatura ambiente na sala é 20°C e a umidade relativa do ar está em torno de 51 % medido pelo termostato (ICEL Manaus Ht-208). Depois o conjunto (amostra sobre vidro) é levado para estufa (LabStore Nova Etica 10115-xx) por 2:15 h com 36 °C. As espessuras das amostras estão na tabela 3.4.

CAMADA 1 ( $\mu\text{m} \pm 1$ )	CAMADA 2 ( $\mu\text{m} \pm 1$ )	CAMADA 3 ( $\mu\text{m} \pm 1$ )	CAMADA 4 ( $\mu\text{m} \pm 1$ )	CAMADA 5 ( $\mu\text{m} \pm 1$ )
120	130	250	390	420

**Tabela 3.4- Espessuras das cinco camadas do cimento**

É muito importante que exista uma variação entre a espessura das camadas para que os sistemas de varreduras sejam abrangentes tanto nas regiões termicamente fina e grossa. Como esta condição depende das frequências de aquisição e da espessura das amostras  $la_s \gg 1,5$  e  $la_s \ll 1,5$  temos que avaliar os limites de frequência de nosso sistema e os limites espessuras. Para as menores espessuras temos maior possibilidade de estarmos no limite termicamente fino dependendo da frequência utilizada, assim como as amostras mais espessas tem maior possibilidade de estarem na no regime termicamente grosso da PRT. O nosso limite de frequência <sup>[9,13]</sup> inferior é 0,5 Hz permitido pelo o lock-in e o limite inferior adequado para a realização das medidas é até onde tenha sinal superior ao ruído de fundo do detector, 1,5 $\mu$ V.

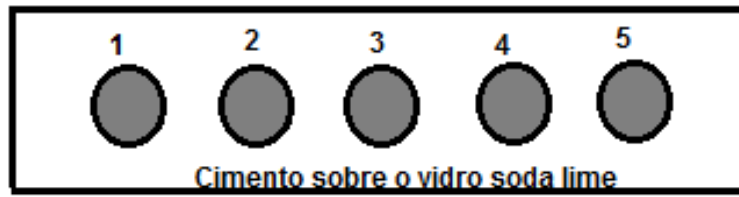


Figura 3.3- Desenho ilustrativo para as amostras de cimento com espessuras descritas na tabela 3.4.

A granulometria do grão é  $58\mu\text{m}$  medindo o grão sobre a pressão do micrômetro.

### iii) Pasta Térmica

A efusividade térmica da pasta térmica utilizada como camada de aderência para os experimentos dos materiais odontológicos precisa ser conhecida, pois é o valor de referência para a obtenção da efusividade térmica das amostras. Esta pasta utilizada tem procedência de uma empresa brasileira cujo seus dados físico-químicos não estão disponibilizados.

As medidas na pasta térmica são realizadas com 2 substratos distintos, vidro com espessura de 3mm, e aço inox 304AISI com espessura de 3mm, variando também as fontes de excitação: lâmpada de arco xenônio, laser de argônio e o laser de diodo TTL. Para todas estas fontes as varreduras são realizadas sobre os 2 substratos. A composição da pasta térmica trabalhada é silicone e óxido de zinco (apêndice D).

Tanto o substratos de inox e de vidro são limpos com acetona e lixados com lixas d'água 400, 600, 800, 1200. Após os cuidados com a limpeza e rugosidade dos substratos a pasta térmica é aplicada em camadas com 10cm de diâmetro com a ajuda das espátulas de aço inox e de moldes com espessuras finas feitos com materiais simples, alumínio  $10\mu\text{m}$ , papel contact  $60\mu\text{m}$ , folha de papel sulfite  $100\mu\text{m}$ , lixa d'água 1200 com a espessura de  $170\mu\text{m}$ , embalagem da caixa de haste de algodão  $278\mu\text{m}$  e papel cartão comercial  $343\mu\text{m}$ , auxiliaram a construir as camadas de pasta térmica sobre os substratos (ver tabela 3.5 e figura 3.4). O excesso de pasta é retirado com a ajuda das espátulas de inox.

Como manualmente não é tão simples obter exatamente a mesma espessura dos moldes, pois a pasta é muito viscosa e adere com facilidade à espátula, às amostras

secaram por 24 horas no ambiente medindo novamente as suas espessuras com moldes dos mesmos materiais e mesmas espessuras que os utilizados para a preparação delas.

	CAMADA 1 ( $\mu\text{m}\pm 1$ )	CAMADA 2 ( $\mu\text{m}\pm 1$ )	CAMADA 3 ( $\mu\text{m}\pm 1$ )	CAMADA 4 ( $\mu\text{m}\pm 1$ )	CAMADA 5 ( $\mu\text{m}\pm 1$ )
AÇO INOX 304AISI	20	74	106	147	278
VIDRO	38	90	166	343	

Tabela 3.5- Espessuras da pasta térmica sobre os dois substratos de aço inox e vidro

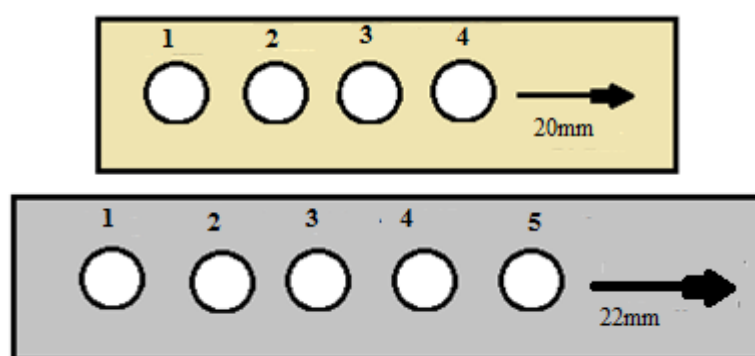


Figura 3.4- Desenho esquemático do posicionamento das camadas de pasta térmica sobre os substratos de vidro soda lime e aço inox 304AISI

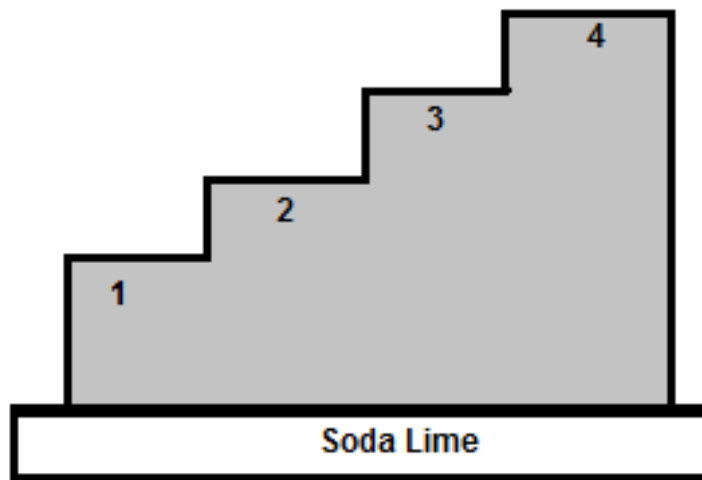
#### iV) Resina Epóxi

A resina epóxi (Loctite) também é encontrada no mercado local. Tanto a parte branca da resina epóxi como a cinza são pesadas na balança analítica medindo a massa de 8,55g (parte branca) e 8,64g (parte cinza). Estas misturas são preparadas na placa de petri com a adição de 5mL de água destilada medida por balão volumétrico graduado em 1mL, mexendo e misturando a mistura até atingir o estado homogêneo.

Inicialmente na placa de vidro soda lime com 2mm de espessura a resina epóxi se encontra em estado viscoso é preparado na forma de rampa com o auxílio da espátulas e de uma lâmina de microscópio (1mm de espessura) fazendo um "sanduiche" com o substrato. O substrato é preparado da mesma maneira como

explicado para as amostras de cimentos cimento Portland lixado com o lixador elétrico e limpo com acetona.

O molde para as espessuras das amostras da resina epóxi são realizados com a ajuda da fita dupla face (com e sem adesivo). A temperatura ambiente na sala é 26°C e as amostras secam sobre o vidro por 3 horas em temperatura ambiente e mais 24 horas secando na estufa a 37°C. Após a secagem as amostras da resina são lixadas com lixas dá água, 320, 400, 600 e 1000. A figura 3.5 apresenta como são distribuídas as camadas da resina sobre o substrato e a tabela 3.6 mostra as espessuras medidas para estas amostras.



**Figura 3.5- Resina epóxi com várias espessuras sobre o vidro soda lime**

O diâmetro médio entre as amostras é 5,3mm.

<b>CAMADA 1</b> <b>(<math>\mu\text{m}\pm 1</math>)</b>	<b>CAMADA 2</b> <b>(<math>\mu\text{m}\pm 1</math>)</b>	<b>CAMADA 3</b> <b>(<math>\mu\text{m}\pm 1</math>)</b>	<b>CAMADA 4</b> <b>(<math>\mu\text{m}\pm 1</math>)</b>
80	200	290	480

**Tabela 3.6- Espessuras para as quatro camadas de epóxi**



### **3.4. Os Substratos De Aço Inox**

Os aços inoxidáveis são ligas de cromo e ferro contendo entre outros elementos o níquel. Os aços inox com composição superior a 12% de cromo são denominados aços inoxidáveis <sup>[2,14]</sup>: austenítico, ferrítico e martensítico. Devido à adição do cromo estes materiais são muito resistentes a corrosão e a oxidação, enquanto que a adição do níquel permite a manutenção do material a temperatura ambiente. Neste trabalho são abordados mais detalhadamente os dois aços utilizados como substrato. Os aços austeníticos são os aços com maior resistência a corrosão, porém sem o níquel, os martensíticos tem menor resistência à corrosão do que os austeníticos, entretanto com maior dureza e os austeníticos apresentam dureza elevada e menor resistência a corrosão.

#### **i) Aço Inox 316AISI:**

O aço inox 316AISI pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos com estruturas cúbicas de face centrada e não são magnéticos. A composição deste aço é de no máximo 0,08% de carbono, (17-19)% de cromo, (66-74)% de ferro, igual ou inferior a 2% de manganês, (13-15,5)% de níquel, 0,025% de fósforo, 1% máximo de silício, 0,01% de enxofre, entre (2-3)% de molibdênio igual ou inferior a 0,1% de nitrogênio e 0,5% de cobre.

#### **ii) Aço Inox 304AISI:**

O aço inox 304AISI também é do grupo dos aços austeníticos. Este material contém 0,08% de carbono, (18-20)% de cromo, (66-74)% de ferro, no máximo 2% de manganês, (8-10,5)% de níquel, 0,05% de fósforo, 1% máximo de silício e 0,03% de enxofre.

### **3.5. O Substrato de Vidro Soda Lime**

Os vidros soda lime são compostos basicamente por <sup>[3]</sup> sílica 73% (SiO<sub>2</sub>), óxido de sódio 15% (Na<sub>2</sub>O), 11% de óxido de cálcio (CaO) e 1% de outros elementos. São excelentes isolantes térmicos e usados na indústria, por exemplo, para a fabricação de janelas.

### **3.6. As Fontes de Excitação**

Neste trabalho é proposta para técnica da Radiometria de Ondas Térmicas o uso da lâmpada de arco xenônio como fonte de excitação diferentemente do diagrama geral mais utilizado na literatura cuja fonte de excitação é um laser. A lâmpada de arco xenônio possui espectro de radiação de (200-4000) nm. Como método de comparação para as medidas da pasta térmica são usados também o laser de argônio (TEM<sub>00</sub>) na faixa do visível e o laser de Diodo TTL emprestado ao GEFf pelo Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### **i) Lâmpada de Arco Xenônio:**

As lâmpadas de arco xenônio são lâmpadas com um espectro emissão quase contínuo na região do ultravioleta A, B, e C da luz visível e com alguns picos de intensidade no infravermelho próximo e médio.

Dois eletrodos (cátodo e ânodo) separados são conectados aos terminais de uma fonte de corrente estabelecendo assim um contato elétrico. Ao ligar a fonte da lâmpada a corrente segue para o cátodo e o ânodo gerando um arco entre eles produzindo uma carga luminosa de luz branca.

#### **ii) Lasers de Argônio e de Diodo TTL:**

Os lasers são fontes de luz coerente (todas as ondas sobrepostas estão em fase), monocromáticas, basicamente funcionam se ocorrer excitação dos átomos levando a uma inversão de população que significa uma maior quantidade de átomos alojados em

um estado excitado do que no estado fundamental, levando como consequência a emissão espontânea dos fótons. O laser de argônio emitem dois  $\lambda$  diferentes na faixa do visível, 480 e 514nm e o laser diodo emite  $\lambda=532\text{nm}$ .

### 3.7. Detectores de Infravermelho

Em princípio qualquer dispositivo que produza uma resposta à radiação incidente é um detector. O mais comum é o olho, pois neste existem células fotorreceptoras sobre as quais são formadas as imagens. Entretanto este tipo de receptor fornece uma resposta qualitativa subjetiva, porém o que queremos quando falamos de medição é justamente o contrário: medidas quantitativas. Os detectores que podem fornecer uma medida objetiva e quantitativa de luz podem ser divididos em dois grupos: detectores térmicos e detectores quânticos. Os detectores quânticos que respondem a taxa de fótons incidentes, ao invés de medirem o aquecimento do elemento devido à radiação incidente.

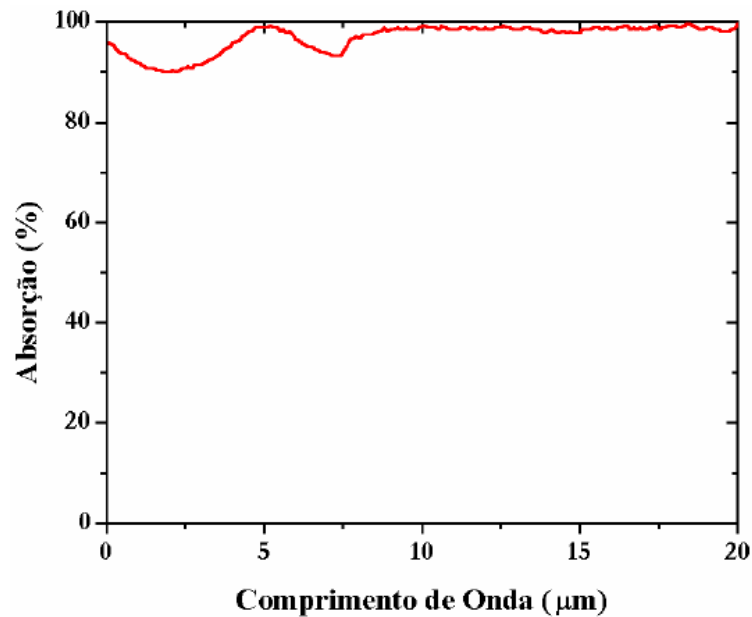


Figura 3.6- Espectro de absorção da termopilha <sup>[15]</sup>

Os detectores térmicos são chamados assim porque a resposta do detector a radiação tem um aumento em sua temperatura e geralmente tem uma banda de resposta muito larga (micro-onda/UV). Entre eles podemos destacar os termopares ou termopilhas. A figura 3.6 apresenta, por exemplo, o espectro de absorção da termopilha

com janela de germânio. No equilíbrio térmico há o aparecimento de uma barreira térmica entre um metal e outro. A altura desta barreira depende da temperatura. Quando a luz incide sobre uma das junções, é absorvida causando um aumento de temperatura. Quando a outra junção está a uma temperatura diferente da primeira, há um fluxo de elétrons entre as duas junções, de forma a equilibrar a diferença entre as barreiras e, portanto há o aparecimento de uma d.d.p (diferença de potencial) entre os terminais. Uma termopilha é um conjunto de termopares que tendem a aumentar a eficiência do dispositivo porque as d.d.p se somam. Estes detectores para radiação de taxa de repetição contínua ou alta são pequenos, usam uma tecnologia de filme fino, possuem uma resposta rápida e vem com uma janela protetora. Sua resposta só está limitada pelo plano espectral do filme fino e com as características de transmissão da janela de proteção. As propriedades espectrais são modificadas pelas propriedades de transmissão das janelas usadas com eles <sup>[15-16]</sup>.

Na tabela 3.7 encontraremos algumas das características dos detectores disponíveis comercialmente. A técnica PRT precisa de um detector que selecione apenas os comprimentos de ondas infravermelhos e que evitem a possível detecção de reflexões do feixe de excitação.

MODELO	ÁREA DE DETECÇÃO (mm)	JANELA	IRRADIAÇÃO MÁXIMA (W/cm <sup>2</sup> )	RESPOSTA DC (V/W)	RESISTÊNCIA (KΩ)	CONSTANTE DO TEMPO (ms)
7108	2x2	KBr	0,1	9-17	5-15	50-100
7109	2x2	KRS-5	0,1	9-17	5-15	50-100
71755	2x2	Ge	0,1	9-17	5-15	50-100
71765	2x2	Ge	0,1	18-30	5-15	150-300
71767	2x2	Safira	0,1	9-17	5-15	50-100
71768	2x2	CaF <sub>2</sub>	0,1	9-17	5-15	50-100

**Tabela 3.7- Principais características dos detectores térmicos da ORIEL CORPORATION**

## Referências Bibliográficas

[1] Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techinques*, Ed.London: Champman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.1, 1996

[2] Stainless Steel AISI 304: Data Sheet AK Stell 304/ 304L Stainless, 2011

Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/54991682/SS304-304L-Data-Sheet>>

Acesso em 12 de março de 2012

[3] Glass Soda Lime: DataSheet PPG Industries INC-Glass Technology Center-Starphure, 2012

Disponível em <<http://www.ppg.com/csr/dpwnoald/sodalime>>

Acesso em 12 de março de 2012

[4] Baesso.M.L., Shen.J., Snook.R.D., *Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass*, Journal Chemical Physics Letters, **Vol.197**, pp.255-258, 1992

[5] Shinoara.K., *Fundamental and Rheological Properties of Powders*, *Handbook of Powder Science & technology*, Ed.London: Champman & Hall, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.2, 1997

[6] Hudson.D.R., *Density and Packing in an Aggregate of Mixed Spheres*, Journal of Applied Physics, **Vol.20**, pp.154-162, 1949

[7] Mariucci.V.V.G, *Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando Uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica  $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$* , Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2011

[8] Disponível em <[www.roger.com/pparalela/IntroMotorPasso.htm](http://www.roger.com/pparalela/IntroMotorPasso.htm)>

Acesso em 11 de outubro de 2009

[9] Catalog Stanford Research Systems Model SR540-Optical Chopper, 1995

- [10] Santos.A.D., Moraes.J.C.S., Lofego. L., *Tempo de Presa e Microdureza do Cimento CER em Função da Proporção Pó-líquido*, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2006
- [11] Catálogo MTA-Angelus, *Cimento Reparador*, Londrina, Paraná, Brasil 2001
- [12] Astrath.F.G.C., *Determinação de Propriedades Térmicas dos Materiais Odontológicos Utilizando a Técnica Fotoacústica Com Célula Aberta*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2007
- [13] Catálogo EG&G Instruments, Pré Amplificador lock-in Modelo 5110, Princeton Applied Research, 1993-1994
- [14] Weinard.W.R., *Hidroxiapatita Natural Obtida Por Calcinação de Osso de Peixe e de sua Aplicação Na Produção de Materiais Compostos Cerâmicos Biocompatíveis*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2009
- [15] Silva.E.N., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para a Análise das Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e Revestimentos Acrílicos*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005
- [16] Coelho.T.M., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para o Estudo de Materiais: Filmes Poliméricos, Corantes Alimentícios e Hidroxiapatita Natural*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005.

## 4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Considerações Sobre As Propriedades Térmicas Dos Materiais Estudados

O maior objetivo do nosso trabalho é verificar se as amostras CERs também são compatíveis termicamente com o cimento MTA. Dentre estas propriedades destaca-se a efusividade térmica, pois é um parâmetro difícil de ser obtido via modo direto em uma técnica experimental (apesar de que a efusividade térmica é conseguida indiretamente, por exemplo, nas técnicas fototérmicas OPC<sup>[1]</sup> e miragem (também conhecida como técnica de deflexão fototérmica <sup>[2]</sup>), especialmente para amostras porosas. A vantagem da técnica PRT é fornecer o coeficiente de reflexão térmico entre as interfaces amostra-substrato ou amostra-camada de aderência para encontrar o valor do parâmetro de sensação térmica dos materiais. Além disso, na maior parte do trabalho usamos a lâmpada de radiação branca como fonte de excitação usada pela primeira vez para a técnica PRT e precisávamos verificar se esta fonte poderia ser válida para avaliação das propriedades térmicas via PRT. Para isto analisamos outros materiais como o cimento Portland, que é o material responsável pela maior parte da composição química do CER e do MTA, a pasta térmica e a resina epóxi. As tabelas apresentadas nesta seção ajudaram como referências para algumas propriedades térmicas de materiais semelhantes aos medidos, assim auxiliando como referência de comparação. São 4 tabelas com as propriedades térmicas para resina epóxi, pasta térmica, cimento Portland com e sem aditivos e por último os cimentos endodônticos.

MATERIAL	c (J/gK)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s)	e (Ws <sup>0,5</sup> /cm <sup>2</sup> K)	K (mW/cmK)	TÉCNICA EXPERIMENTAL
Epoxi-Loctite <sup>[3]</sup>	1,65	1,55	2,1	1,18	54,4	
Epoxi- Robnor <sup>[4]</sup>		1,70			85	
Epoxi- TEC-EPO <sup>[5]</sup>					50	
Epóxi <sup>[6]</sup>		1,55				
Tintas <sup>[7]</sup>			3,7	1,43	150	PRT
Epoxi com carga metálica <sup>[8]</sup>			5000	9,86	6975	OPC

Tabela 4.1- Parâmetros térmicos encontrados para as resinas

MATERIAL	c (J/gK)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s)	e (Ws <sup>0,5</sup> /cm <sup>2</sup> K)	K (mW/cmK)
silicone <sup>[9]</sup>	0,3	1,05	6,6	2,572	2,1
silicone/ZnO <sup>[10]</sup>		1,6			7,6
metal óxido/silicone <sup>[11]</sup>		2,8			7,9
T670 ASTM <sup>[12]</sup>	1	2,6	11,5		30,0

Tabela 4.2: Propriedades encontradas para as pastas térmicas

MATERIAL	c (J/gK)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s)	e (Ws <sup>0,5</sup> /cm <sup>2</sup> )	K (mW/cm)	TÉCNICA EXPERIMENTAL
SCMs <sup>[13]</sup>	0,74	2,32	20,98	7,86	36,02	Método Flash e Método do Transiente
Portland ASTM 3 <sup>[14]</sup>		1,83			26	Método Flash
adição de sílica fumê, látex e fibra de carbono-pastoso com água destilada <sup>[15]</sup>	0,75	1,81	29,5	23,3	400	Método Flash e Método do Transiente
Portland- pastilha de pó e água destilada <sup>[16]</sup>			13,5			OPC
Portland em pó <sup>[17]</sup>			34,8			OPC

Tabela 4.3- Propriedades térmicas encontradas para os cimentos

MATERIAL	c (J/gK)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s)	e (Ws <sup>0,5</sup> /cm <sup>2</sup> K)	K (mW/cmK)	TÉCNICA EXPERIMENTAL
CER <sup>[16]</sup>	0,9	2,5	19,97		19,12	OPC/MétodoArquimedes e Calorimetria
MTA <sup>[16]</sup>			46		48	OPC
Acrílico, Cavitine, Life, Lumicom, Prisma-Fi <sup>[18]</sup>			3			OPC
variedade de marcas comerciais conhecidas <sup>[19]</sup>			1,87		0,52	Método do Transiente

Tabela 4.4- Propriedades térmicas encontradas para os cimentos endodônticos



## 4.2. As Amostras da Resina Epóxi

Com a PRT pode-se medir a variação de fase de um material com diferentes espessuras posicionado sobre um substrato. A figura 4.1, por exemplo, apresenta a diferença de fase existente na resina epóxi entre cada espessura da resina. Realizou-se varreduras de frequência (ver tabela 3.2) sobre as amostras com 4 espessuras distintas (tabela 3.6) observando assim uma variação da amplitude das fases para cada amostra. Podemos observar (figura 4.1) que com a variação da frequência, varia-se também a diferença de fase entre a amostra de espessura mais fina e mais espessa em razão do próprio comportamento térmico do material. O comprimento de difusão térmica depende da frequência de modulação e da difusividade térmica da amostra, ao mudar a frequência modulada varia  $\mu_s$ , isto significa que dependendo da frequência ora a amostra estará na região termicamente fina onde a diferença de fase entre as espessuras de um mesmo material poderão ser maximizadas, e ora a amostra estará na região termicamente grossa, onde as ondas térmicas no interior da amostra serão amortecidas e a diferença de fase existente será minimizadas. As varreduras de frequências sempre são realizadas variando-se a posição das amostras. Conforme a espessura é aumentada, observamos que a fase na amostra diminui o que pode ser observado de acordo com a figura 2.5 ( $R_b$  é negativo).

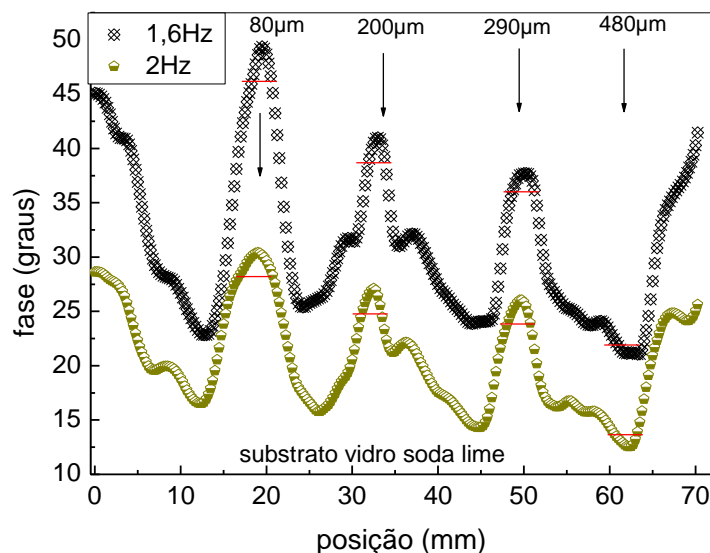
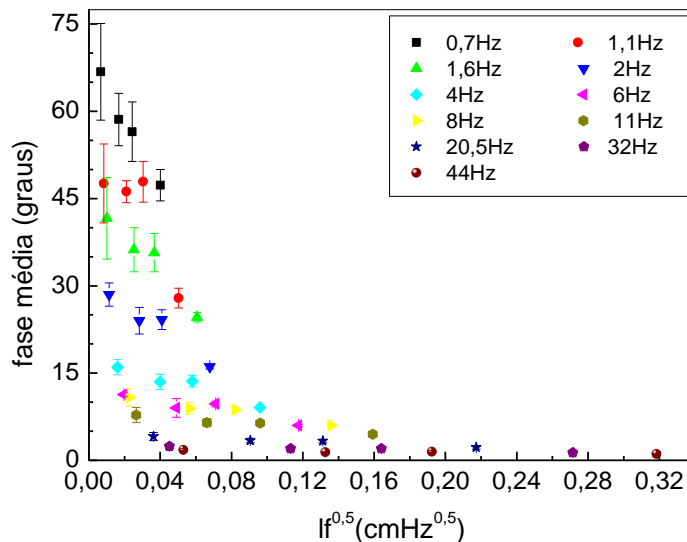


Figura 4.1- Gráfico adquirido experimentalmente da fase versus posição, com duas frequências de modulação medidas

Na sequência calculamos a fase média para cada amostra e traçamos um gráfico dos valores da fase média em função de  $la_s$ . Uma vez que  $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$  é constante podemos traçar o gráfico de  $\Delta\phi$  por  $l\sqrt{f}$  pois as espessuras das amostras são medidas previamente com o auxílio do micrômetro e as frequências são escolhidas durante as varreduras.

Os pontos são ajustados com as equações (2.42) e (2.43) do modelo que considera a amostra opticamente opaca ou (2.54) e (2.54) do modelo para a amostra opaca considerando a influência da camada da aderência e é correspondente a fase média medida para cada amostra. A fase média medida é na verdade a média da fase medida em todos os pontos da amostra. Como nosso limite experimental é a medida de 1 ponto a cada 0,25mm, para uma amostra de 9mm de diâmetro medimos 36 pontos que nos fornecem o sinal e a fase. Calcula-se então a fase média de todos estes pontos e a partir dela constrói-se o gráfico da fase média medida em cada uma das espessuras do epóxi ou de outro material em função da espessura térmica normalizada,  $la_s$  (figura 4.2). Estes ajustes têm como função encontrar a difusividade térmica,  $\alpha$ , e o coeficiente de reflexão entre amostra e substrato  $R_b$ . Ao medirmos uma única frequência encontraremos apenas alguns poucos dados experimentais para o ajuste comprometendo a análise dos resultados. Para resolver este problema várias aquisições de dados são feitas para cada frequência.



**Figura 4.2-** Fases médias das amostras agrupadas por frequências versus a espessura térmica normalizada

Com as menores frequências (inferiores a 8Hz) encontramos as maiores defasagens entre as espessuras medidas decaindo lentamente até começar a atingir o limite da onda térmica amortecida, ou seja, quando a amostra entra na região termicamente grossa para frequências superiores a 20,5Hz. Este limite de saturação é atingido já na região termicamente grossa da amostra quando a diferença de fase entre as diversas espessuras é praticamente nula. A tabela 4.5 mostra melhor esta ideia com as fases médias das amostras da resina epóxi considerando a menor e a maior frequência do experimento.

E por fim deslocamos todos os grupos de frequência da figura 4.2, ordenando as fases e  $la_s$  para chegarmos ao ajuste completo feito com a equação 2.43. O termo "ordenar" neste caso significa que organizamos as fases médias medidas em função da espessura térmica e assim encontrar a diferença de fase total entre as camadas. Fizemos três ajustes, um para a fase média mais o erro encontrado, outro para a fase média menos o erro e outro para a fase média. Calculando a média dos três ajustes chegamos ao resultado final (figura 4.3). As amostras estão produzidas diretamente sobre o substrato lixado de vidro soda lime obtendo boa aderência sem a necessidade da utilização de pasta térmica ou de outro material para criar uma aderência no conjunto amostra/substrato.

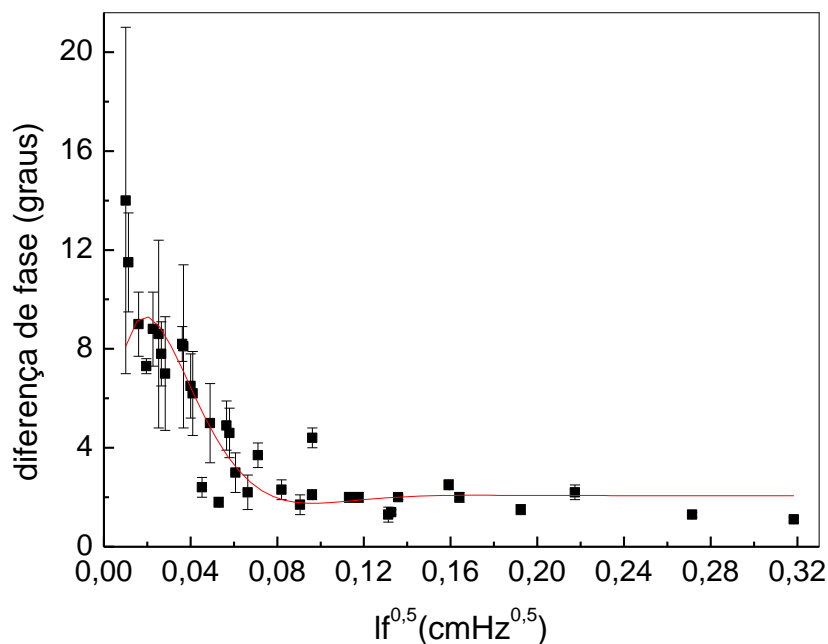
<b>Amostras/Espessuras</b>	<b>Fase Média (graus)</b>	<b>Fase Média (graus)</b>
<b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>1,6 Hz</b>	<b>44 Hz</b>
<b>80</b>	$48,8 \pm 7,0$	$1,8 \pm 0,2$
<b>200</b>	$40,6 \pm 3,8$	$1,6 \pm 0,1$
<b>290</b>	$37,5 \pm 3,8$	$1,5 \pm 0,2$
<b>480</b>	$24,6 \pm 0,8$	$0,8 \pm 0,1$

**Tabela 4.5- Dados das fases médias para a menor e maior frequência medida**

A linha contínua do gráfico representa o ajuste dos dados. As variações das fases medidas estão próximas a  $10^\circ$  com  $R_b = -(0,20 \pm 0,02)$  podendo se obter a razão entre as efusividades,  $b = \frac{1-R_b}{1+R_b}$ . Portanto a efusividade térmica da amostra é  $e_s = \frac{e_b}{b}$ , a condutividade térmica é obtida com  $K_s = e_s \sqrt{\alpha_s}$  e a capacidade térmica volumétrica  $\rho_s c_s = \frac{K_s}{\alpha_s}$ . A tabela 4.6 apresenta os resultados das quantidades térmicas para a resina epóxi.

O erro obtido via desvio relativo para a efusividade e difusividade térmica é de 7%. A condutividade térmica e capacidade térmica volumétrica tiveram um erro com aproximadamente 8,2% calculado via teoria de propagação dos erros.

Ao se observar a figura 4.3 vê-se que a espessura mínima obtida durante o preparo das camadas, 80 $\mu$ m deve ser considerada espessa por causa da difusividade térmica da resina dificultando a aquisição dos dados de toda região termicamente fina. As flutuações dos dados encontrados podem ser atribuídas a não total homogeneização das amostras.



**Figura 4.3-** Gráfico com o resultado experimental para a resina epóxi. Encontramos a região termicamente grossa após 20,5 Hz

A tabela 4.1 apresenta os resultados encontrados na literatura para amostras semelhantes já estudadas. As resinas possuem uma difusividade térmica da ordem de  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, garantindo uma boa validação da técnica de radiometria de ondas térmicas via fonte de radiação da luz branca.

$\alpha$ ( $10^{-3}$ cm <sup>2</sup> /s)	$e$ (Ws <sup>1/2</sup> /cm <sup>2</sup> K)	$K$ (mW/cmK)	$\rho c$ (J/cm <sup>3</sup> K)
$7,6 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,05$	$8,6 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,09$

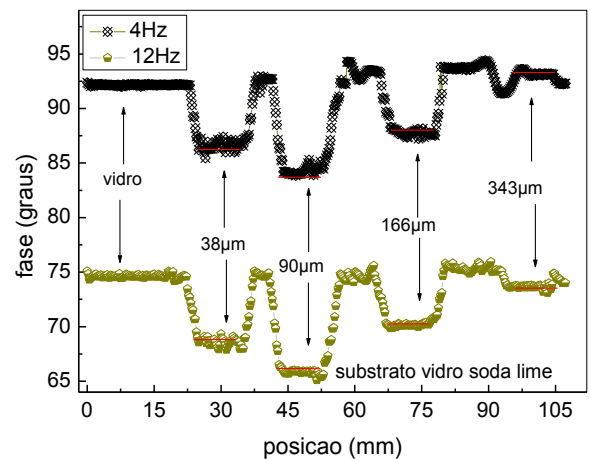
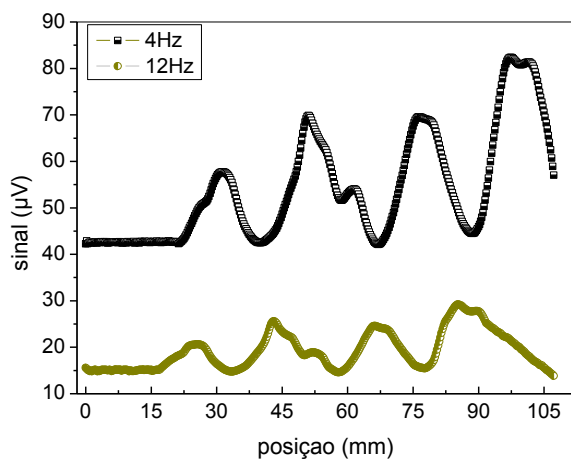
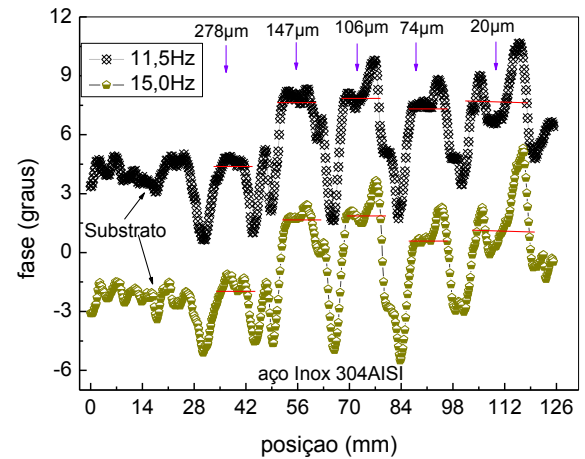
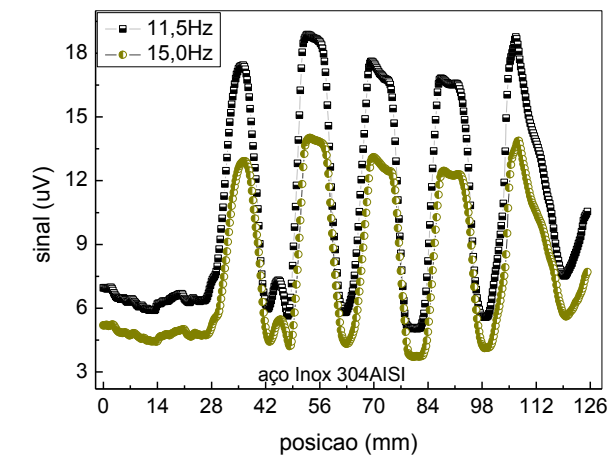
**Tabela 4.6-** Resultados das propriedades térmicas medidas e por meio da equação 2.43

### 4.3. Pasta Térmica

O objetivo das medidas com a pasta térmica é encontrarmos a efusividade térmica. Todos os ajustes matemáticos desta seção são realizados com a equação (2.43), pois não havia uma camada intermediária entre a pasta e os substratos.

#### i) Resultados Usando A Lâmpada de Xenônio

As amostras estão posicionadas sobre os substratos de aço inox 304AISI e vidro soda lime (figura 3.5). As varreduras mostram que a fase diminui com o aumento da espessura da amostra (figura 4.4) indicando que a efusividade dela é menor do que a do inox, com  $R_b < 0$ .



#### Figura 4.4- Gráficos encontrados experimentalmente para o sinal e a fase em função da posição

O intervalo de varredura de frequência nas amostras sobre o inox é (0,7-45) Hz e (1- 31) Hz nas amostras depositadas no substrato de vidro. O traço contínuo indica a fase média das amostras. As amostras de pasta sobre o vidro soda lime estão medidas na ordem das espessuras menores para as maiores. A figura 4.4 mostra que as fases médias crescem com a espessura das camadas da pasta, sugerindo que  $R_b > 0$  e a efusividade térmica da pasta é maior que a do vidro. O sinal detectado para as amostras apresentam um ligeiro decrescimento com a espessura confirmando as tendências de  $R_b$  para a fase. O ajuste é concretizado da mesma maneira ao da seção anterior, calculando-se a fase média para cada espessura da pasta e construímos o gráfico da fase média versus a espessura térmica normalizada,  $la_s$  como apresentado na figura 4.5.

A maior variação de fase entre as espessuras da pasta ocorre a partir de 5Hz indicando que pode-se medir alguns dados na região termicamente fina com o substrato de aço inox. Isto ocorre possivelmente por causa das espessuras delgadas, da baixa difusividade térmica do material e das baixas frequências de modulação utilizadas. Com relação ao substrato de vidro as fases médias da segunda menor espessura 90 $\mu$ m têm um menor valor da fase mostrando um pico que indica a transição entre as regiões térmicas fina e grossa. Para as frequências superiores a 9Hz o material já se encontra na região termicamente grossa, já que não há mais uma acentuada variação de fase entre as espessuras da pasta. O passo seguinte é mover os grupos de frequências da figura 4.6 ordenando as fases médias com  $la_s$ . Desse modo consegue-se a diferença de fase maximizada entre as espessuras da pasta. O ajuste médio está apresentado na figura 4.6.

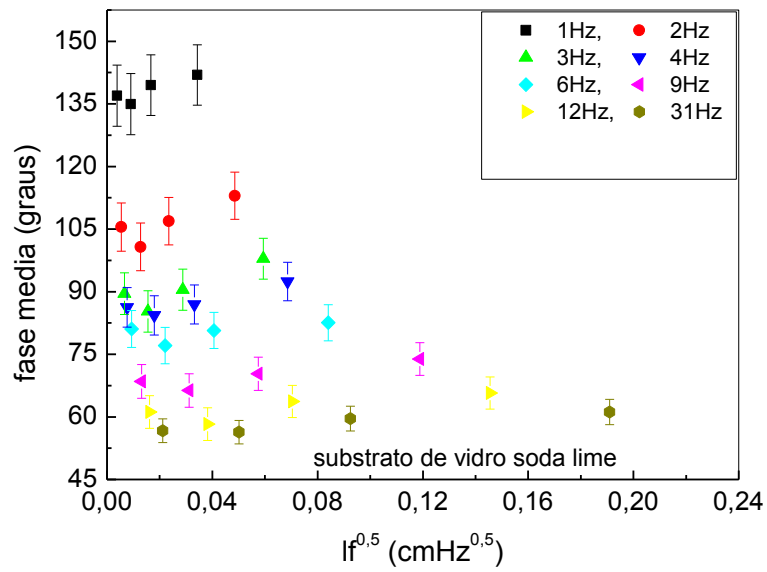
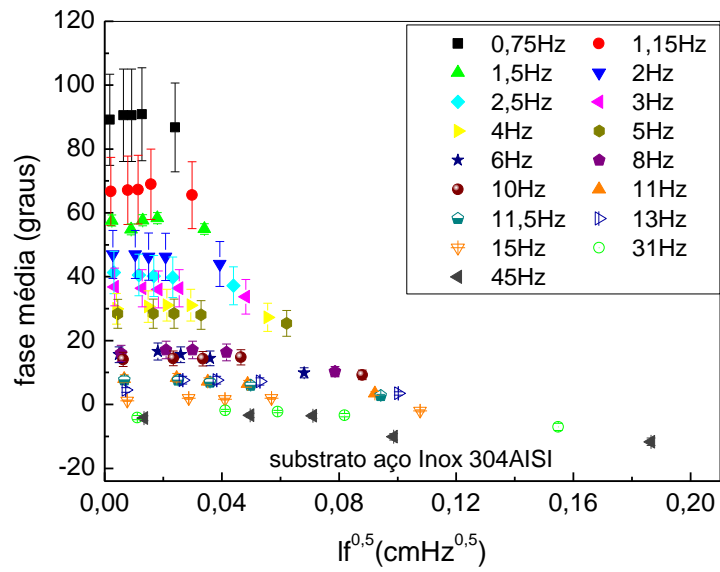


Figura 4.5- Gráficos das fases médias das amostras em função de  $L\sqrt{f}$  para os substratos de inox e de vidro

A diferença de fase para a pasta sobre o inox é aproximadamente  $8^\circ$  com

$$R_b = - (0,19 \pm 0,01) \text{ e sobre o soda lime } R_b = (0,27 \pm 0,01).$$

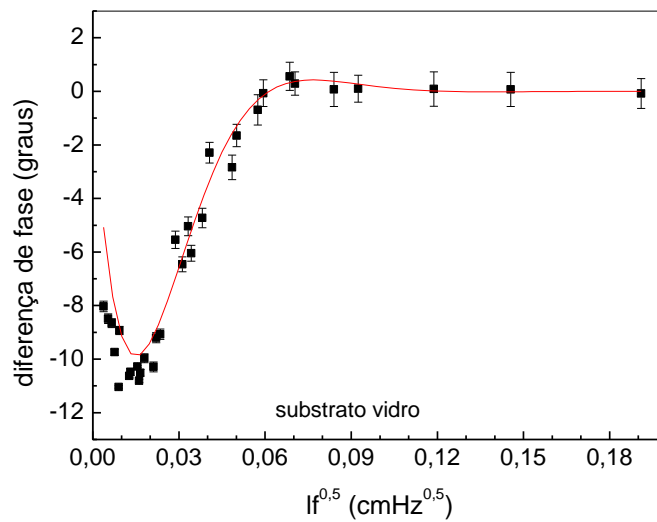
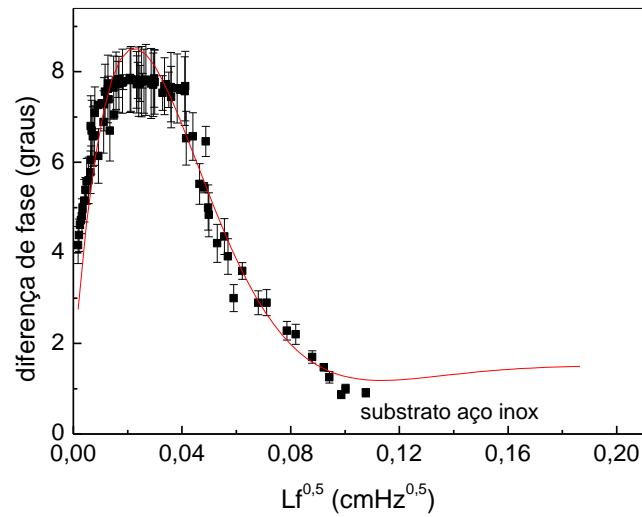


Figura 4.6- Dados ajustados para a pasta térmica sobre os substratos de aço inox e vidro soda lime respectivamente

## ii) Resultado Usando O Laser de Argônio

Para a pasta térmica posicionada no substrato de aço as frequências de varreduras estão na faixa de (1-80) Hz e sobre o substrato de vidro o intervalo de frequência é de (2,5-75) Hz (figura 4.7). Neste caso é possível realizar as medidas com um limite



superior para a frequência do que o apresentado no caso da fonte de Xe, pois a potência emitida pelo arranjo com o laser de Ar sobre as amostras é maior que a emitida pela lâmpada aumentando assim a potência absorvida pela pasta e amplificando o sinal.

A mesma tendência de comportamento para  $R_b$  se repete para os dados obtidos usando o laser de argônio. Observando os gráficos da fase na figura 4.7 pode-se concluir que a efusividade térmica da pasta é maior do que a efusividade do vidro e menor do que a do aço. Traçando o gráfico das fases médias medidas por  $l\sqrt{f}$  encontramos os seguintes resultados na figura 4.8.

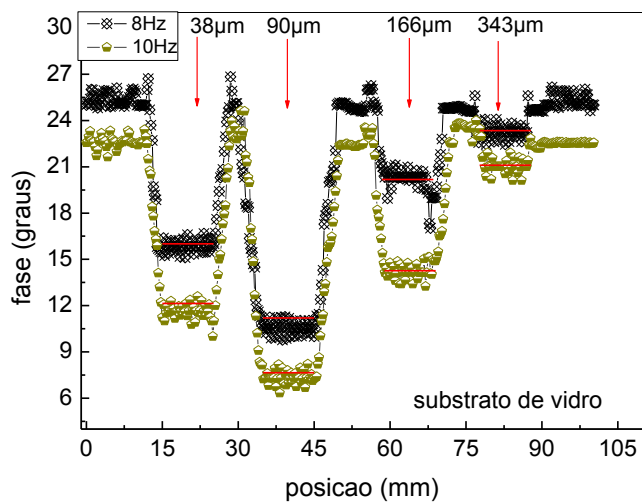
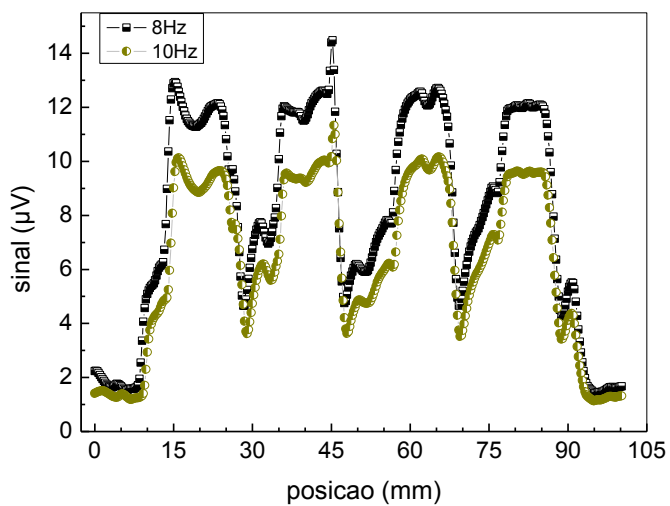
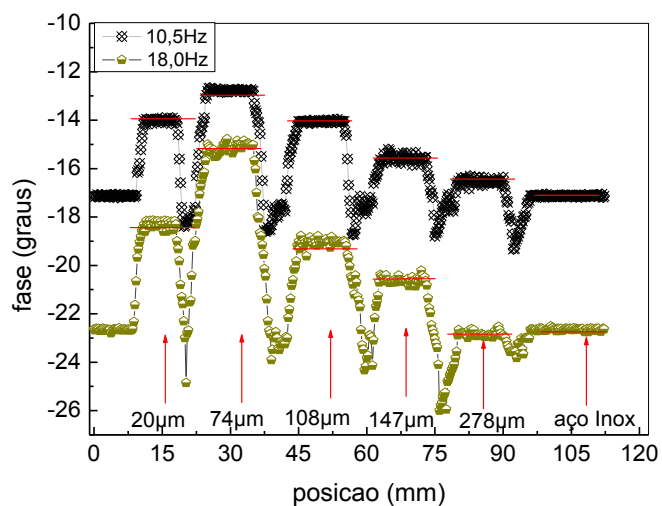
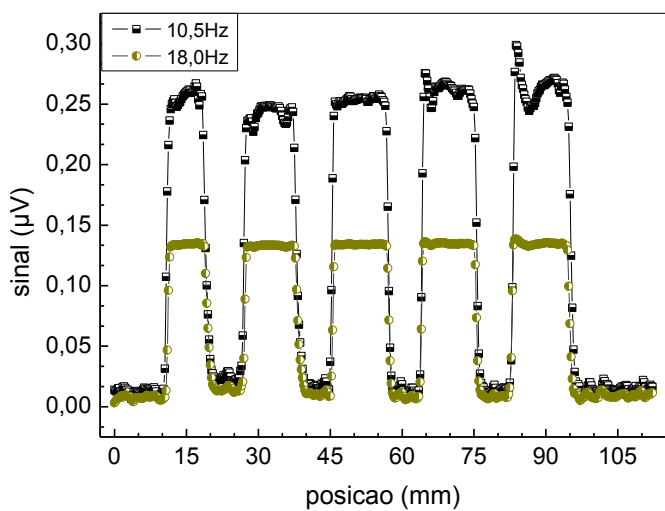


Figura 4.7- Sinal e fase da pasta térmica sobre os substratos de inox e de vidro respectivamente

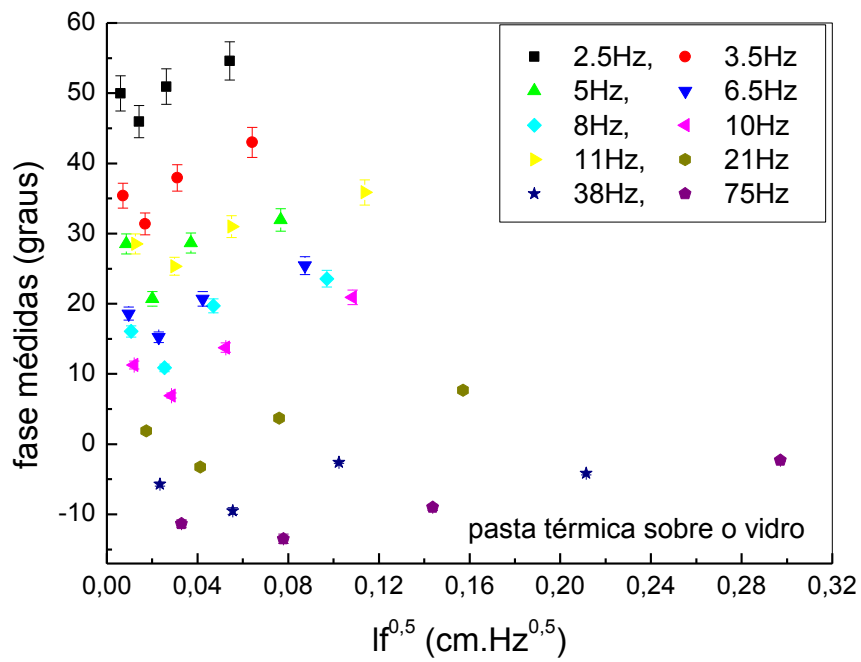
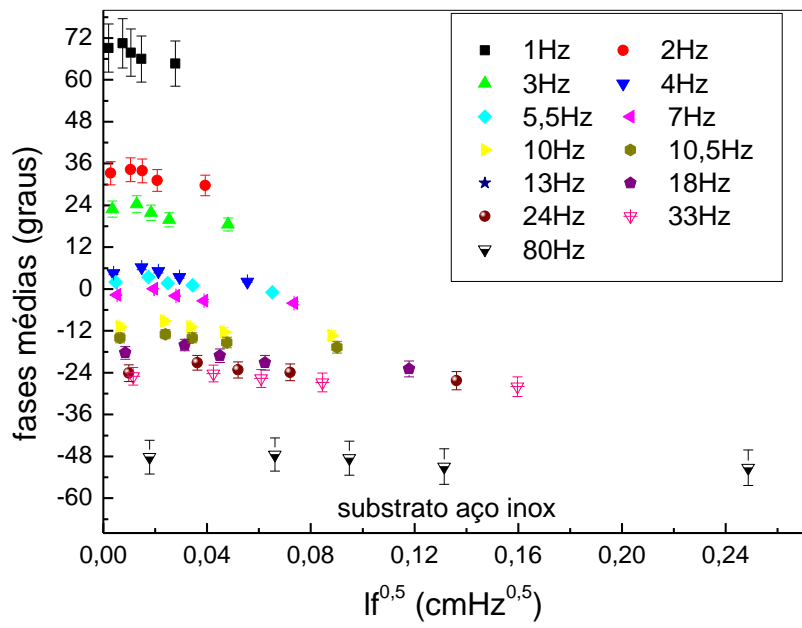
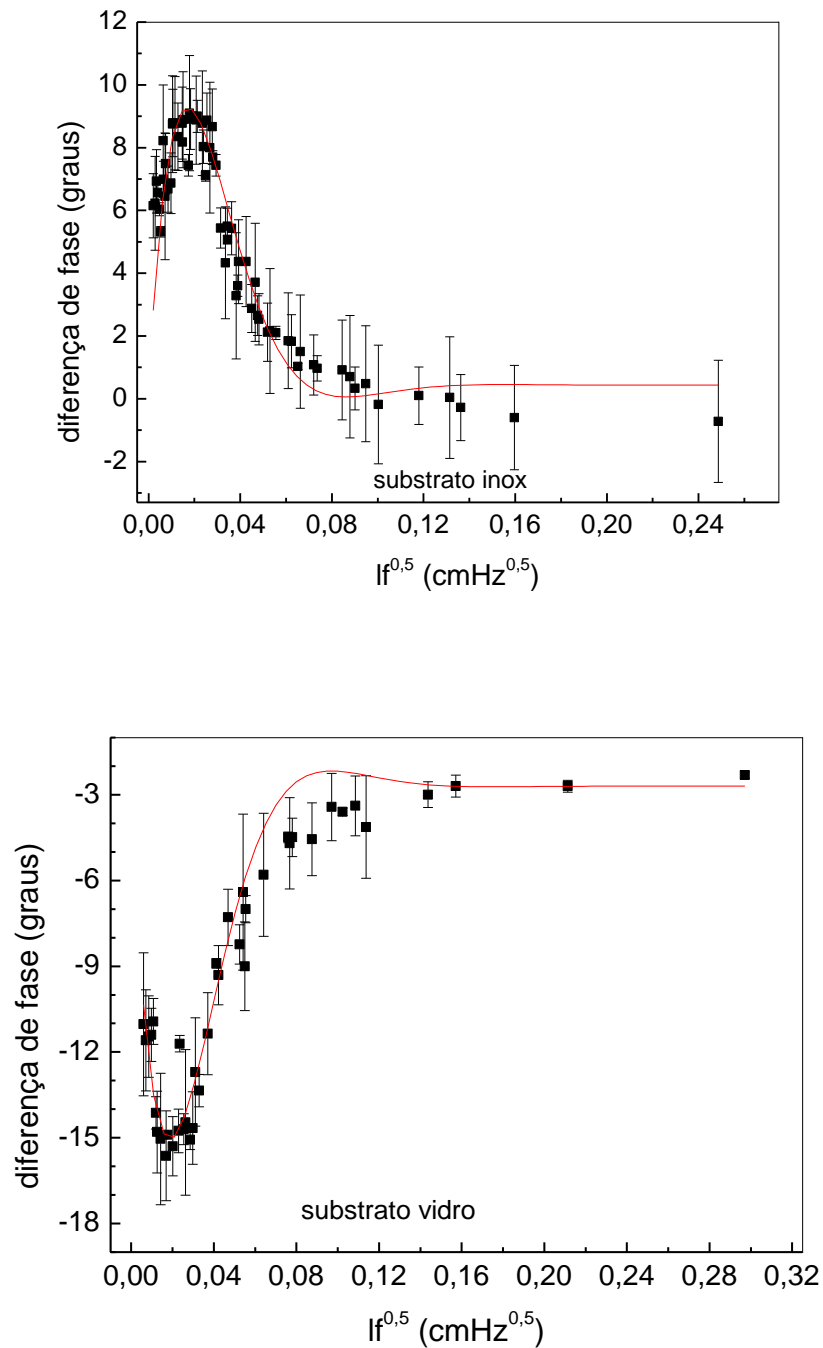


Figura 4.8- Fases médias versus  $l\sqrt{f}$

A partir de 18Hz a pasta sobre o substrato de inox está na região termicamente grossa ocorrendo o mesmo efeito para a pasta sobre o substrato de vidro a partir de 21Hz. Os ajustes para  $\alpha$  e  $R_b$  encontrados são apresentados na figura 4.9.

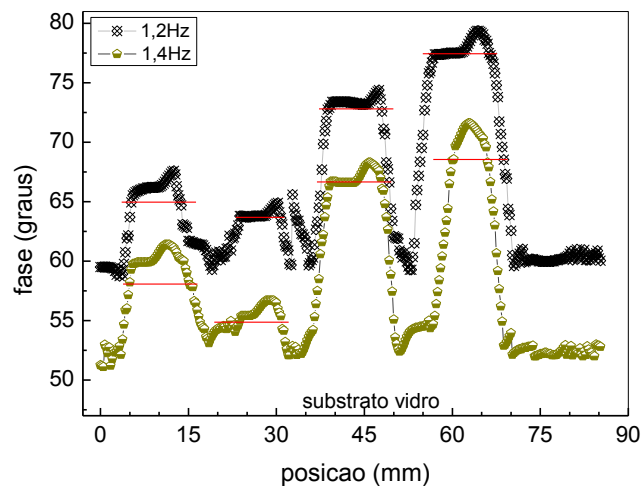
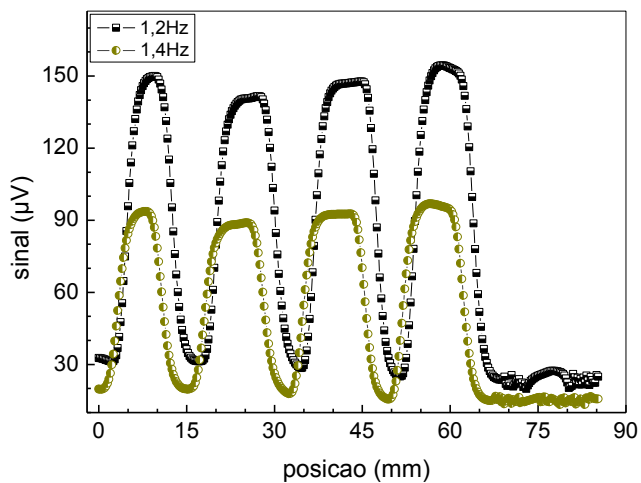
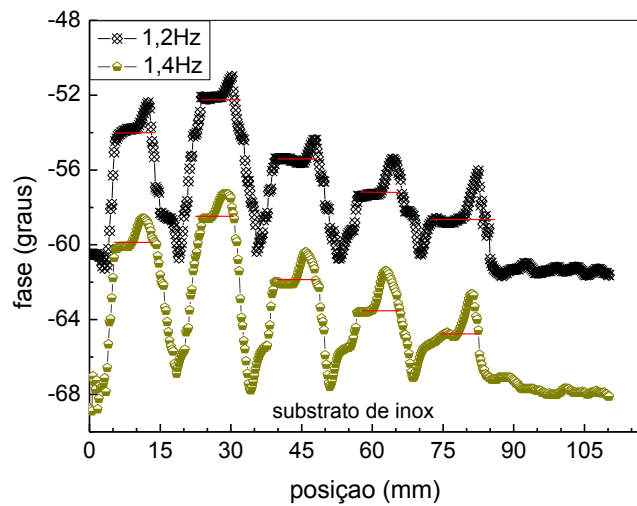
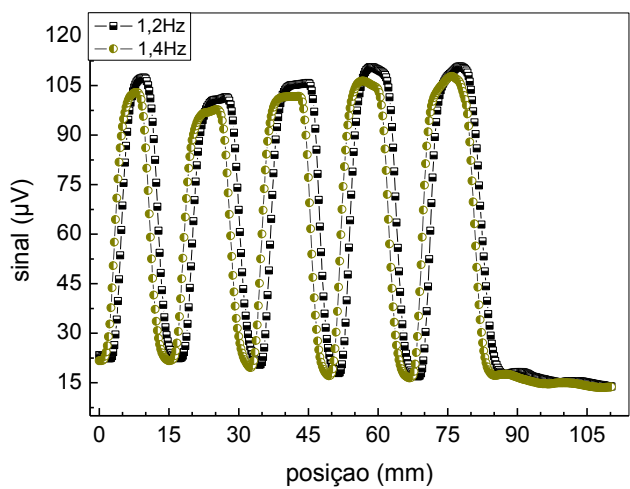


**Figura 4.9- Diferença de fase entre as espessuras das camadas em função da espessura térmica normalizada**

Para a pasta sobre o substrato de aço inox a diferença de fase encontrada é  $12^\circ$  com  $R_b = -(0,24 \pm 0,06)$  e sobre o substrato de vidro aproximadamente  $16^\circ$  com  $R_b = (0,42 \pm 0,02)$ .

### **iii) Resultado Usando O Laser de Diodo/ TTL**

Para o laser de TTL as varreduras de frequência nas amostras com os dois substratos estão no intervalo de (0,5 - 40) Hz. As varreduras foram realizadas no sentido da menor para maior espessura como exibe a figura 4.10.



**Figura 4.10-** Varreduras realizadas no sentido da menor para maior espessura. Fases e sinais observados experimentalmente

Seja o gráfico da fase média em função de  $la_S$ :

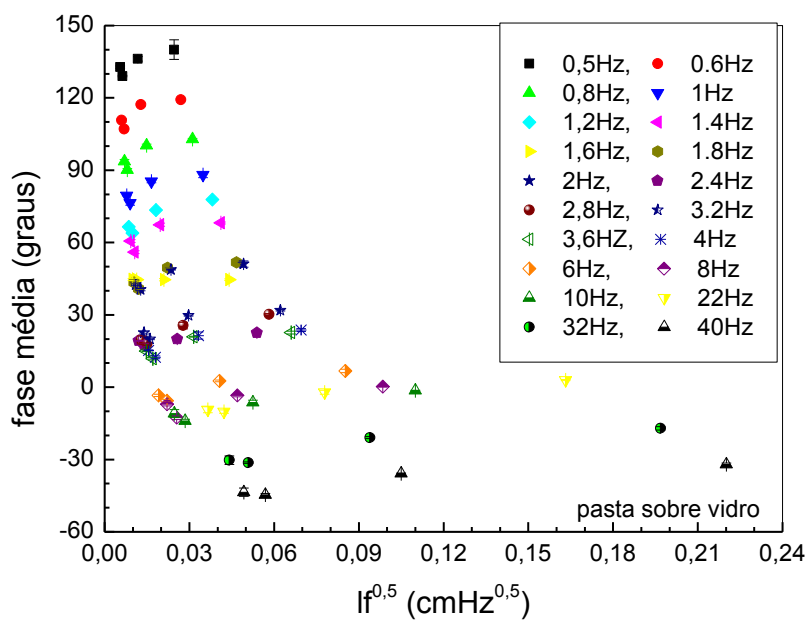
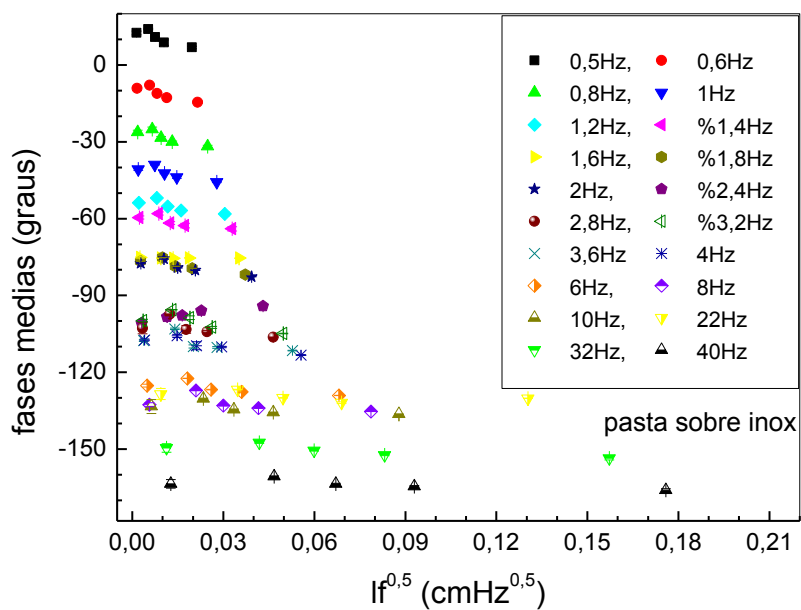
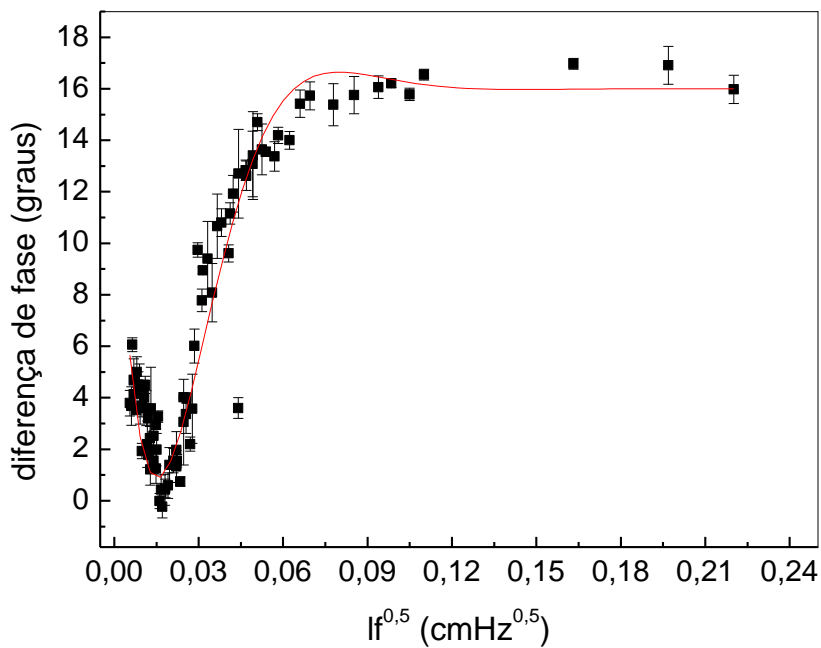
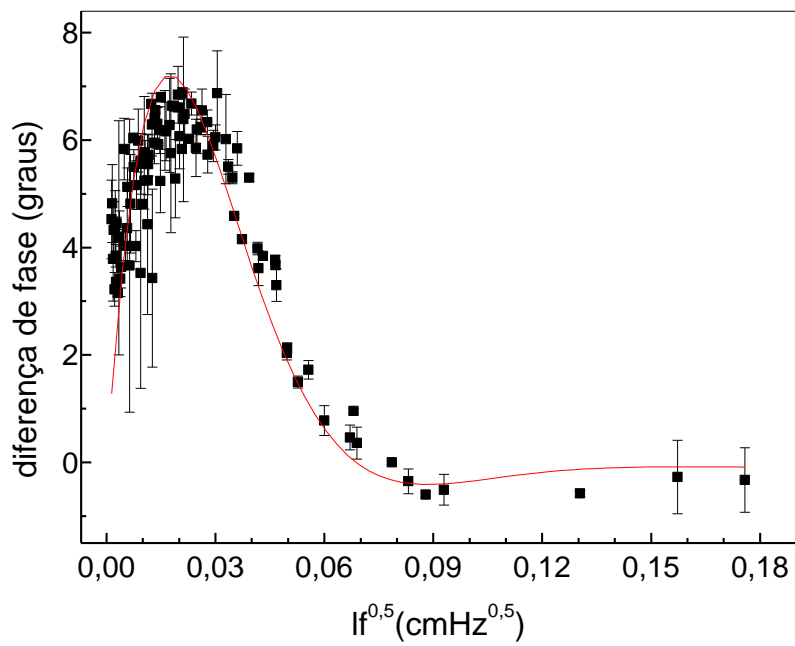


Figura 4.11- Fases médias medidas para as camadas de pasta térmica com diferentes espessuras

E os ajustes finais encontrados então exibidos na figura 4.12.



**Figura 4.12-** Ajuste da diferença de fase utilizando o modelo para a amostra opaca com amostras de pasta térmica sobre os substratos de aço inox 304 e vidro soda lime

Os valores de  $R_b$  encontrados respectivamente para as amostras com pasta térmica sobre os substratos de aço inox e de vidro soda lime são  $-(0,20 \pm 0,01)$  e  $(0,41 \pm 0,03)$ .



**iv) Resultados Das Propriedades Térmicas Medidas Para As Três Fontes De Excitação**

As propriedades térmicas encontradas para a pasta térmica utilizada estão detalhadas na tabela 4.7 de acordo com a fonte de excitação utilizada e o substrato. O valor encontrado para a efusividade térmica confirmou que a efusividade térmica da pasta é maior do que a efusividade do vidro e menor do que a do aço inox.

	<b>PARÂMETROS TÉRMICOS</b>	<b>AÇO INOX AI- SI304</b>	<b>VIDRO</b>
<b>LÂMPADA XE</b>	$\alpha$ ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$10,1 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,3$
	$R_b$	$-0,19 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
	$e$ ( $\text{Ws}^{0,5}/\text{cm}^2\text{K}$ )	$0,54 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,01$
	$K$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )	$55,0 \pm 7,0$	$18,0 \pm 2,0$
	$\rho c$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}^1$ )	$5,3 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,3$
<b>LASER Ar 514nm</b>	$\alpha$ ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$6,1 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,2$
	$R_b$	$-0,24 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,02$
	$e$ ( $\text{Ws}^{0,5}/\text{cm}^2\text{K}$ )	$0,50 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$
	$K$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )	$38,0 \pm 2,0$	$32,0 \pm 0,2$
	$\rho c$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}^1$ )	$6,4 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,2$
<b>LASER DIODO UEPG - 532nm</b>	$\alpha$ ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$8,0 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,2$
	$R_b$	$-0,20 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,02$
	$e$ ( $\text{Ws}^{0,5}/\text{cm}^2\text{K}$ )	$0,5 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,12$
	$K$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )	$48,0 \pm 3,0$	$30,0 \pm 0,3$
	$\rho c$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}^1$ )	$6,0 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,3$

**Tabela 4.7- Parâmetros térmicos obtidos da pasta térmica via PRT com 2 substratos e 3 fontes de excitação**

A maior variação entre as quantidades térmicas para as pastas sobre os dois substratos ocorreu quando a fonte de excitação é a lâmpada de xenônio. Como nos procedimentos que envolvam muitos parâmetros experimentais o melhor a ser feito é calcular a média total para os valores da pasta térmica:

$\alpha$ ( $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ )	$e$ ( $\text{Ws}^{0,5}/\text{cm}^2\text{K}^1$ )	$K$ ( $\text{mW}/\text{cm}^1\text{K}^1$ )	$\rho c$ ( $\text{Jcm}^3\text{K}^1$ )
$7,6 \pm 0,4$	$0,43 \pm 0,03$	$38,0 \pm 4,0$	$4,9 \pm 0,4$

**Tabela 4.8- Resultados dos parâmetros térmicos médios para a pasta térmica**

#### 4.4- Cimento Portland

A radiometria de ondas térmicas é uma técnica eficaz para realizar as medidas em materiais porosos como o cimento porque consegue analisar as variações espaciais nas interfaces. Como nos casos anteriores as varreduras são efetuadas ao longo das amostras, figura 3.3, passando sobre a superfície das cinco camadas sucessivamente. Na figura 4.13 apresentamos os espectros para as frequências de 9 e 17 Hz. As medidas são realizadas variando a frequência de modulação de (0,65 -32) Hz. As demais informações estão contidas na tabela 3.2.

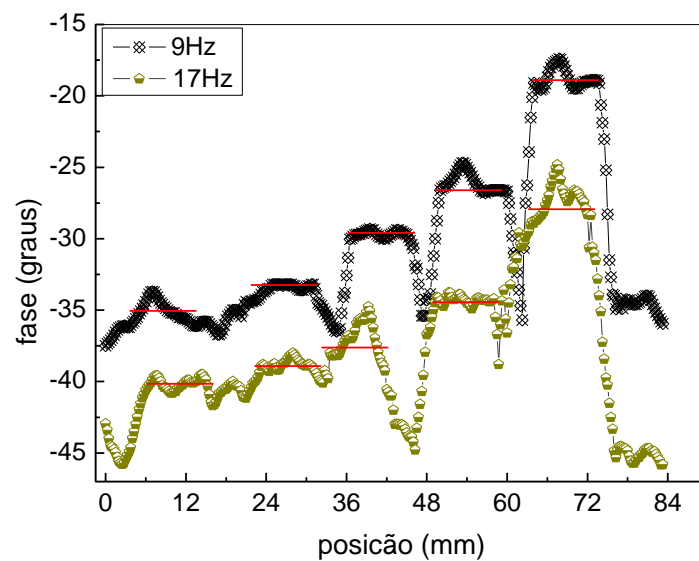
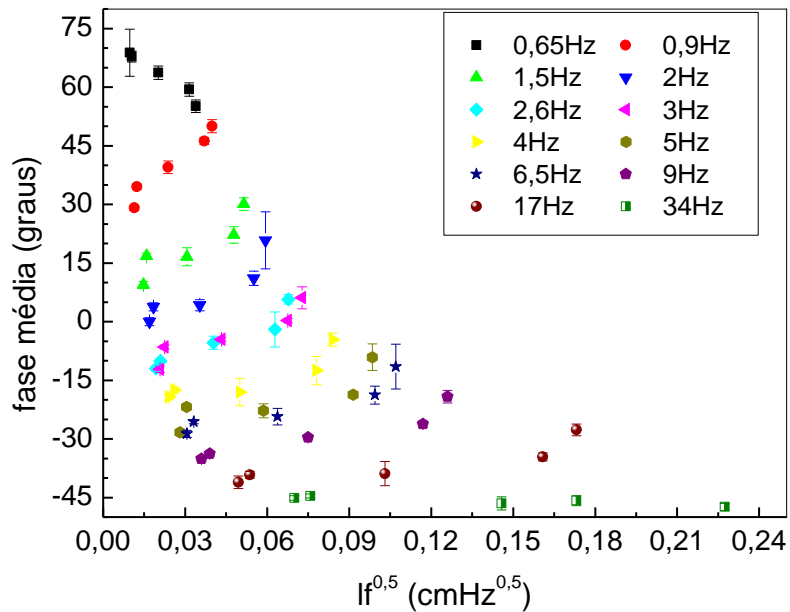


Figura 4.13- Fase para o cimento Portland

O espectro de fase mostra um crescimento da fase com a espessura das camadas de cimento podendo se concluir que o coeficiente de reflexão térmico entre a interface amostra-substrato é positivo e consequentemente a efusividade térmica do cimento Portland é maior do que a do vidro soda lime. O sinal absorvido pelas amostras se manteve quase invariável entre as camadas com espessuras diferentes para a mesma frequência evidenciando pouca sensibilidade das condições experimentais utilizadas para a técnica com relação aos sinais de camadas com diferentes espessuras. Este problema pode ter ocorrido por causa de alguns fatores, o primeiro deles com relação a espessura das amostras (a menor amostra tem 120 $\mu$ m) considerada grossa perante a difusividade do cimento, depois o limite inferior de frequência fornecido pelo pré-

amplificador lock-in dificultando assim a obtenção de uma quantidade satisfatória de dados na região termicamente fina e porque as ondas térmicas amortecem mais rapidamente com o sinal do que a diferença de fase para adentrar a região termicamente grossa como pode ser observado nas figuras 2.4 e 2.5. Para se realizar o ajuste dos dados traçamos um gráfico com as fases médias calculadas pela espessura térmica normalizada cujo resultado está apresentado na figura 4.14.



**Figura 4.14- Fases médias do cimento**

Para a frequência de 0,65Hz a diferença de fase entre as camadas reduz com o aumento da espessura enquanto que para praticamente todas as demais frequências ocorre o inverso. Isto pode ser explicado, pois quando existe uma inversão do comportamento da curva acontece à transição dos dados medidos nas regiões térmicas fina e grossa. Com a frequência de 34Hz pode-se perceber um início do amortecimento da curva da diferença de fase na região termicamente grossa, mas como o sinal medido já estava muito baixo (sinal inferior a 1,5 $\mu$ V corresponde a ruído do detector), estando assim impedido seguir com a varredura em faixas de frequências superiores.

Até 2Hz as diferenças de fase entre as camadas se mantiveram superiores a 20° diminuem lentamente até chegarem na região de menor defasagem com a frequência de

34Hz. O ajuste da amostra opaca feito com os dados obtidos pelo cimento medido com cinco espessuras diferentes pode ser observado na figura 4.15.

AMOSTRAS/ESPESSURAS ( $\mu\text{m}$ )	FASE MÉDIA 2Hz (graus)	FASE MÉDIA 34Hz (graus)
120	$0,0 \pm 1,0$	$-45,8 \pm 1,3$
130	$3,8 \pm 1,0$	$-45,1 \pm 0,6$
250	$4,2 \pm 1,4$	$-44,6 \pm 0,5$
390	$11,1 \pm 1,8$	$-46,5 \pm 1,7$
420	$20,8 \pm 7,3$	$-47,4 \pm 0,9$

Tabela 4.9- Fases médias para as amostras medidas com as frequências de 2 e 34 Hz

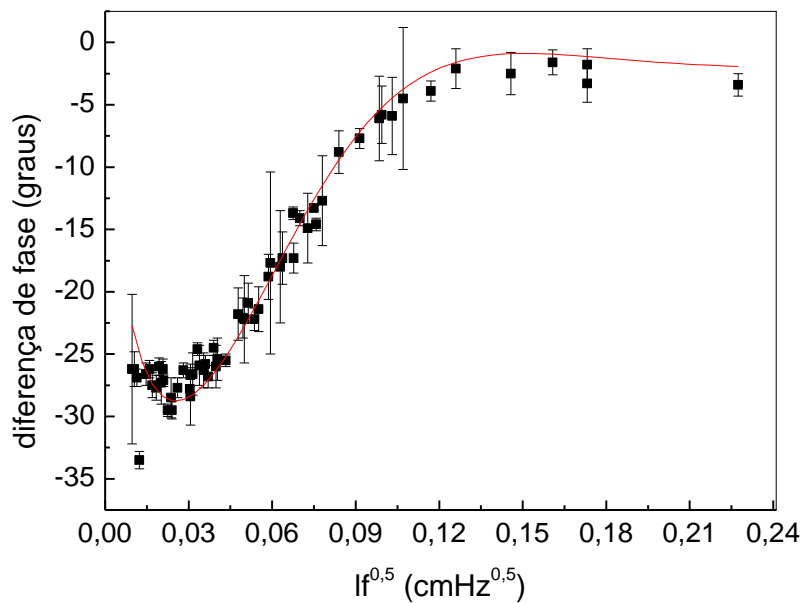


Figura 4.15- Ajuste médio usando o modelo da amostra opaca, uma diferença de fase de aproximadamente  $30^\circ$  entre as espessuras do cimento

O ajuste médio para as camadas de cimento é realizado com o modelo da amostra opaca para a diferença de fase, equação 2.43, e com ele encontramos  $R_b$  e  $\alpha$ . Com uma diferença de fase de aproximadamente  $30^\circ$  encontramos um valor positivo para

$R_b = (0,66 \pm 0,12)$ . As demais propriedades térmicas medidas e calculadas estão apresentadas na tabela 4.10.

Como descrito na tabela 4.3 a difusividade térmica encontrada para o cimento é da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos com outras técnicas descritas na literatura científica (ver tabela 4.3).

$\alpha$ ( $10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ )	$e$ ( $\text{Ws}^{0,5}/\text{cm}^2\text{K}$ )	$K$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )	$\rho c$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}^1$ )
$16,8 \pm 0,8$	$0,7 \pm 0,1$	$94,0 \pm 19,0$	$5,60 \pm 0,06$

**Tabela 4.10- Propriedades térmicas do cimento Portland obtidas via PRT**

#### **4.5. Cimento Endodôntico Rápido (CER): Efeitos Da Emulsão e Tamanho do Grão**

As varreduras sobre as amostras CER e MTA estão apresentadas na figura 3.2, separadas em 4 conjuntos com ordem crescente de granulometria, 25, 38, 45, 53  $\mu\text{m}$  e volume de emulsão, 140, 150, 160, 170  $\mu\text{L}$  mais a amostra de MTA (granulometria menor que 10 $\mu\text{m}$  e volume de emulsão com 57 $\mu\text{L}$ ). Devido à alta-porosidade dos cimentos odontológicos e sua grande fragilidade preferimos colocar tais amostras sobre o substrato de aço inox com o auxílio da pasta térmica. Como as amostras são muito quebradiças pôs-se a pasta térmica entre o substrato e as amostras criando uma camada aderente com aproximadamente 37% da espessura das amostras (espessura média da pasta  $(218 \pm 1) \mu\text{m}$ , enquanto que a espessura média das amostras é  $(595 \pm 1) \mu\text{m}$ ).

Neste caso como as espessuras das amostras pouco variava, calculamos a diferença entre a fase média de cada amostra, aproximadamente 6mm (24 pontos), com a fase média da varredura sobre o substrato de aço. Como tanto os dados do sinal e tanto os da fase apresentam muito ruído com a frequência de 1Hz, optamos em desconsiderá-los, avaliando assim as varreduras a partir de 1,5Hz. O passo seguinte é construir os gráficos da diferença de fase por  $la_s$ .

A figura 4.17 apresenta que a diferença de fase entre as amostras e o substrato se aproximou em  $13^\circ$  sendo um resultado semelhante para todas as outras amostras. O ajuste é feito com o auxílio da equação 2.54.

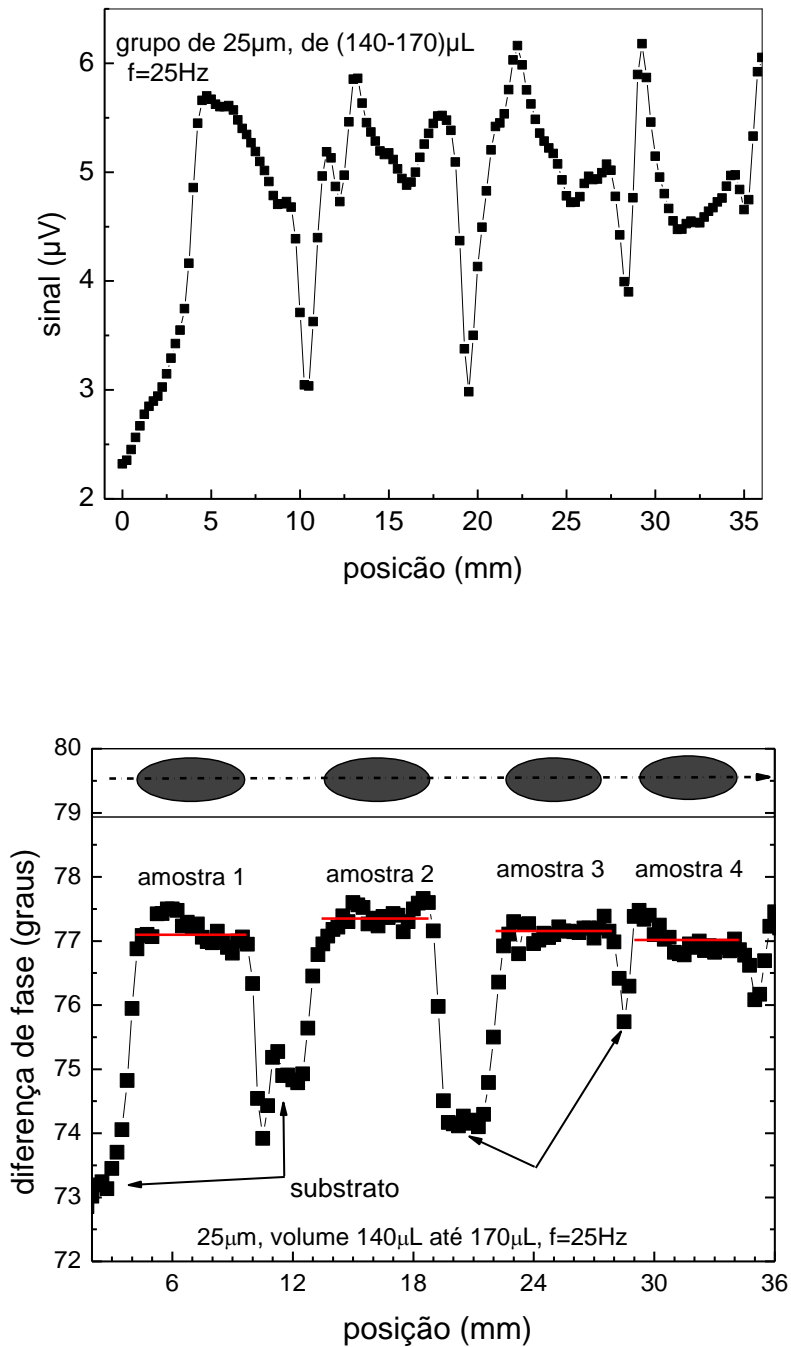
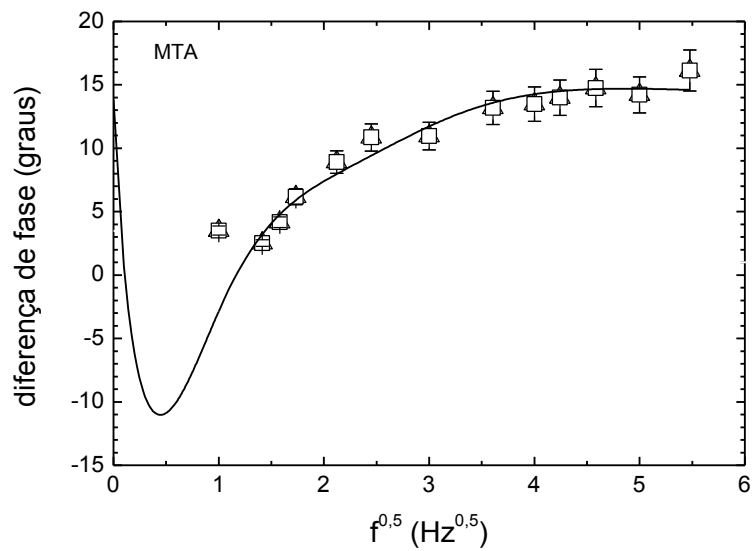
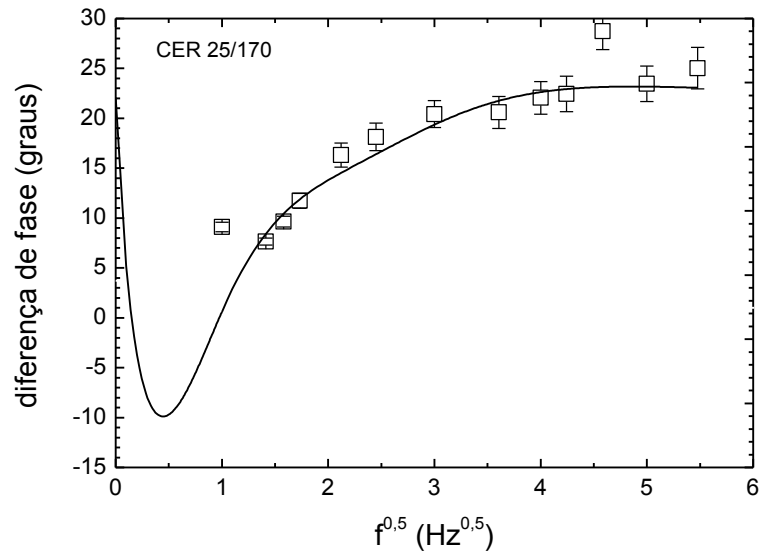


Figura 4.16- Resultados do sinal e fase com a frequência de 25Hz considerando o grupo de 25µm

Os gráficos apresentados na figura 4.17 descrevem a concavidade negativa para as curvas da diferença de fase, indicando que o coeficiente de reflexão térmico entre a pasta térmica e as amostras é positivo. O coeficiente de reflexão efetivo entre a interface camada de aderência-substrato encontrado é  $\Gamma = -(0,25 \pm 0,03)$ .



**Figura 4.17- Ajustes feitos utilizando a equação 2.54. Amostras CER 25/170 e MTA, a difusividade térmica encontrada para estas amostras odontológicas são**

$$\alpha_{25/170} = (37,8 \pm 3,0) \text{ e } \alpha_{MTA} = (44,2 \pm 3,6)$$

A quantidade  $\Gamma_{cs}$  da equação (2.45) nos leva a encontramos  $b_{cs} = \frac{1-\Gamma_{cs}}{1+\Gamma_{cs}}$ , e  $e_s = \frac{e_c}{b_{cs}}$ , a condutividade térmica é  $K = e_s \sqrt{\alpha_s}$ , e a capacidade térmica volumétrica  $\rho_s c_s = K_s / \alpha_s$ .

As propriedades térmicas para as amostras CERs/MTa encontradas considerando a influência da pasta térmica são descritas na tabela 4.11. O erro propagado obtido para a efusividade térmica ficou em torno de 6%, próximo a 8% para a difusividade térmica e 14% para a condutividade térmica e capacidade térmica volumétrica obtida por cálculo de propagação de erros.

$\alpha$ ( $10^{-3}$ cm <sup>2</sup> /s)	$e$ (Ws <sup>0,5</sup> /cm <sup>2</sup> K)	$K$ (mW/cmK)	$\rho c$ (J/cm <sup>3</sup> K)
40,2 ± 3,3	1,02 ± 0,06	205 ± 28	5,1 ± 0,7
39,4 ± 3,2	1,16 ± 0,07	230 ± 32	5,8 ± 0,8
41,7 ± 3,4	1,02 ± 0,06	209 ± 29	5,0 ± 0,7
38,8 ± 3,0	1,09 ± 0,06	212 ± 29	5,6 ± 0,8
42,4 ± 3,4	1,04 ± 0,06	214 ± 30	5,1 ± 0,7
48,3 ± 3,4	0,91 ± 0,05	200 ± 28	4,2 ± 0,6
33,7 ± 2,7	1,34 ± 0,08	246 ± 34	7,3 ± 1,0
42,7 ± 3,5	1,04 ± 0,06	214 ± 30	5,0 ± 0,7
44,5 ± 3,6	0,93 ± 0,05	196 ± 27	4,4 ± 0,6
40,5 ± 3,3	1,00 ± 0,06	201 ± 28	5,0 ± 0,7
43,8 ± 3,5	0,91 ± 0,05	191 ± 26	4,4 ± 0,6
43,1 ± 3,5	1,06 ± 0,06	221 ± 31	5,1 ± 0,7
51,5 ± 4,2	0,95 ± 0,06	215 ± 30	4,2 ± 0,6
42,6 ± 3,4	1,02 ± 0,06	210 ± 29	4,9 ± 0,7
58,2 ± 4,7	0,83 ± 0,05	201 ± 28	3,5 ± 0,5
42,9 ± 3,5	1,05 ± 0,06	217 ± 30	5,1 ± 0,7
44,2 ± 3,6	1,09 ± 0,06	228 ± 32	5,2 ± 0,7

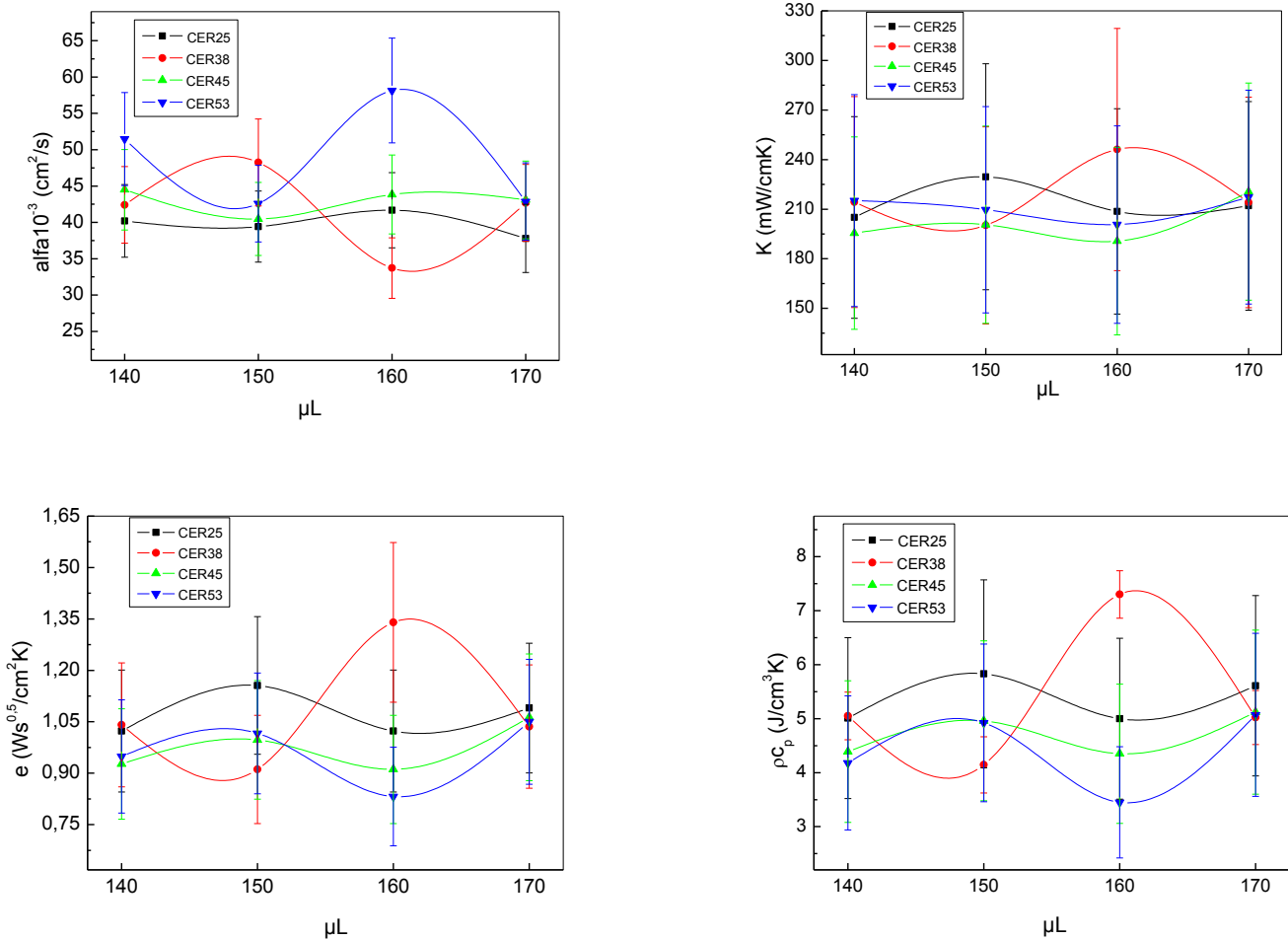
**Tabela 4.11- Parâmetros térmicos dos materiais odontológicos obtidos considerando a influência da pasta**

Em quase todos os grupos de tamanho de grãos e de volume de emulsão a efusividade térmica se manteve na média quase constante variando no intervalo de (0,8-1,3) Ws<sup>0,5</sup>/cm<sup>2</sup>K. Com o aumento da granulometria a difusividade térmica cresceu linearmente enquanto que as demais propriedades térmicas apresentaram uma leve tendência de decaimento quase linear (figura 4.18).

Para o grupo de 45µm a capacidade térmica volumétrica apresentou um crescimento quase linear com exceção à amostra de 160µL, sendo a amostra com maior espessura de



pasta térmica, 232 $\mu\text{m}$ , e com o grupo de 53 $\mu\text{m}$  surgiu uma disposição á elevação da capacidade térmica volumétrica exceto novamente para a amostra de 160 $\mu\text{L}$ . A condutividade térmica exibiu decaimento para o grupo de 160 $\mu\text{L}$  com reserva para a amostra de 38 $\mu\text{m}$ , que aliás é a amostra com espessura mais fina, 486 $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.18- Difusividade, condutividade, efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica em dependência com a concentração do volume de emulsão para os conjuntos de amostras separados para os grupos de (25, 38, 43 e 53)  $\mu\text{m}$**

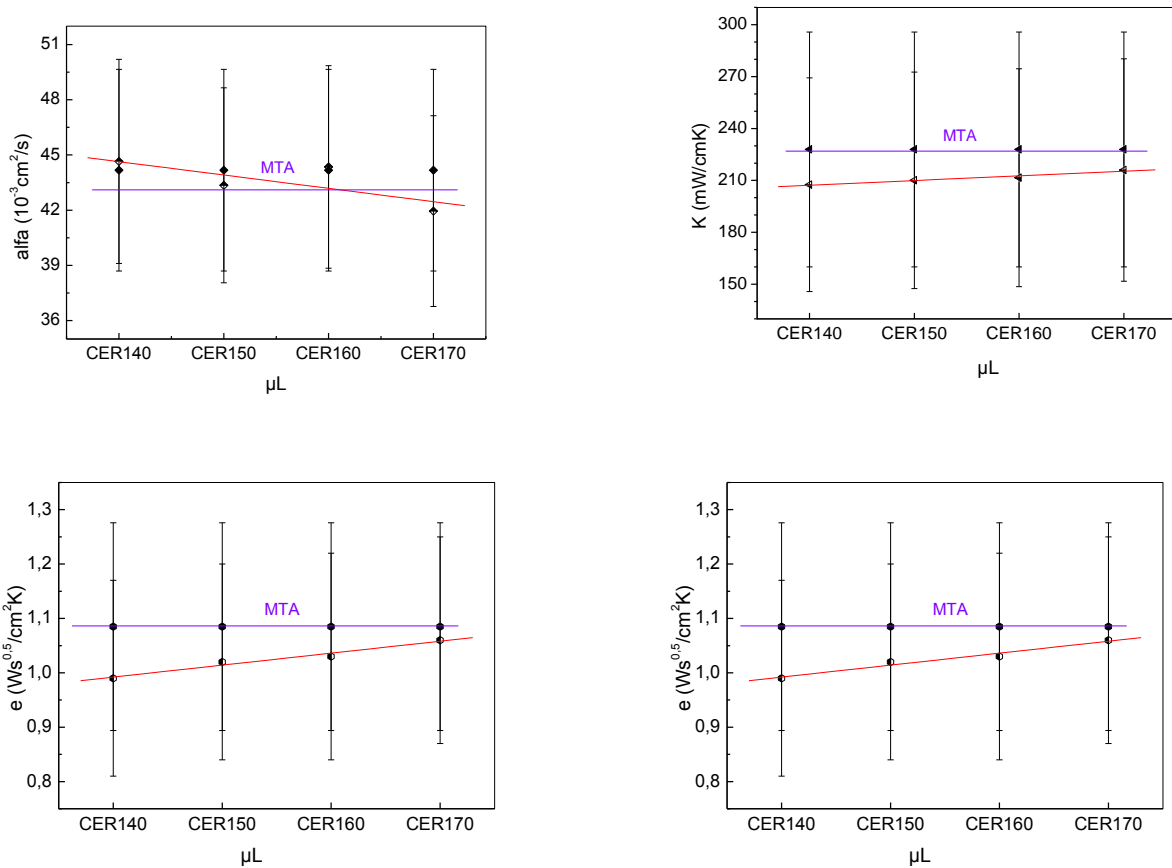
Para as amostras com maiores espessuras<sup>i</sup> (acima de 640 $\mu\text{m}$ ) a difusividade térmica obtêm os maiores valores no intervalo de  $(40,5 \pm 3,3 - 51,5 \pm 4,2) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e as menores condutividades na faixa de  $(191 \pm 26 - 215 \pm 30) \text{ mW/cmK}$ , enquanto para as amostras com espessuras menores<sup>ii</sup> (abaixo de 565 $\mu\text{m}$ ) a difusividade se conservou

<sup>i</sup> CER38/150, CER45/140, CER45/150, CER45/160, CER53/160 e CER 53/140 e CER53/150.

<sup>ii</sup> CER25/150, CER25/170, CER38/140, CER38/160 e CER38/170

na grande maioria com valores menores, no intervalo de  $(33,7 \pm 2,7 - 42,7 \pm 3,5) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . O contrário ocorreu para a condutividade térmica cujo os resultados ficaram no intervalo de  $(214 \pm 30 - 246 \pm 34) \text{ mW/cmK}$ . Calculando o valor médio dos grupos das propriedades térmicas por volume de emulsão encontramos uma relação quase linear que podem ser observados na figura 4.19.

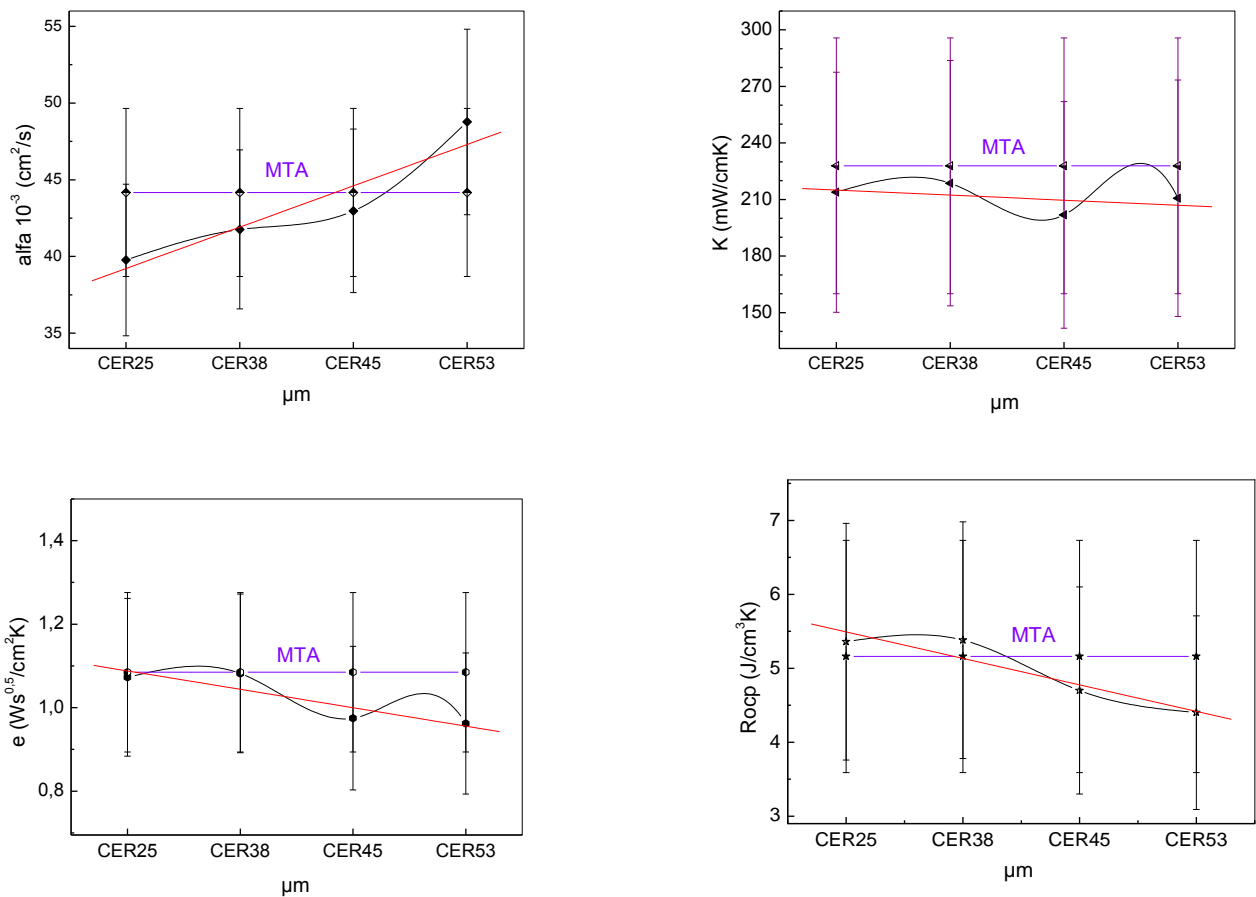
O aumento da porosidade por si só pode influenciar  $\alpha$ , pois se o espaço entre os poros aumenta com o ar e os gases resultantes das reações químicas armazenadas dentro dos poros. A difusividade térmica dos gases em geral é uma ordem de grandeza maior do que a dos cimentos podendo então elevar a difusividade do cimento com o aumento do tamanho dos grãos.



**Figura 4.19- Parâmetros térmicos médios: difusividade, condutividade, efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica em função da emulsão**

A figura 4.20 vem expor o comportamento dos valores médios das propriedades térmicas para os grupos de variados tamanhos dos grãos. Pode-se observar que o grupo com 170μL possui valores mais próximos ao da amostra padrão com exceção da

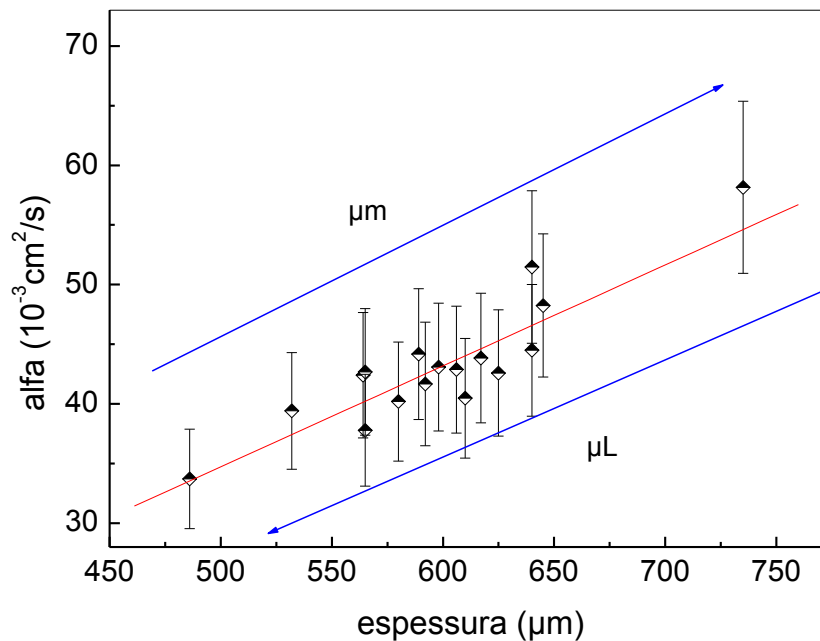
difusividade. Com o volume de emulsão variando a difusividade térmica decresce, a condutividade térmica aumenta quase linearmente e tanto a efusividade térmica como a capacidade térmica volumétrica mostram-se com uma tênue tendência para o aumento linear, porém mantendo-se aproximadamente constante. Não é estranho que a difusividade térmica diminua com o volume de emulsão, pois o gel emulsificante é um polímero que de modo geral possui a difusividade térmica mais baixa do que a do cimento (ordem de grandeza de  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ). Com a redução da difusividade, e cresce, pois é inversamente proporcional a  $\alpha$ , mas como depende mais diretamente de  $K$  que incrementa com a emulsão causando um leve aumento da sensação térmica no material. Para entender a relação do volume de emulsão com a granulometria das amostras, calculamos o valor médio de todos os parâmetros térmicos estudados por tamanho de grão.

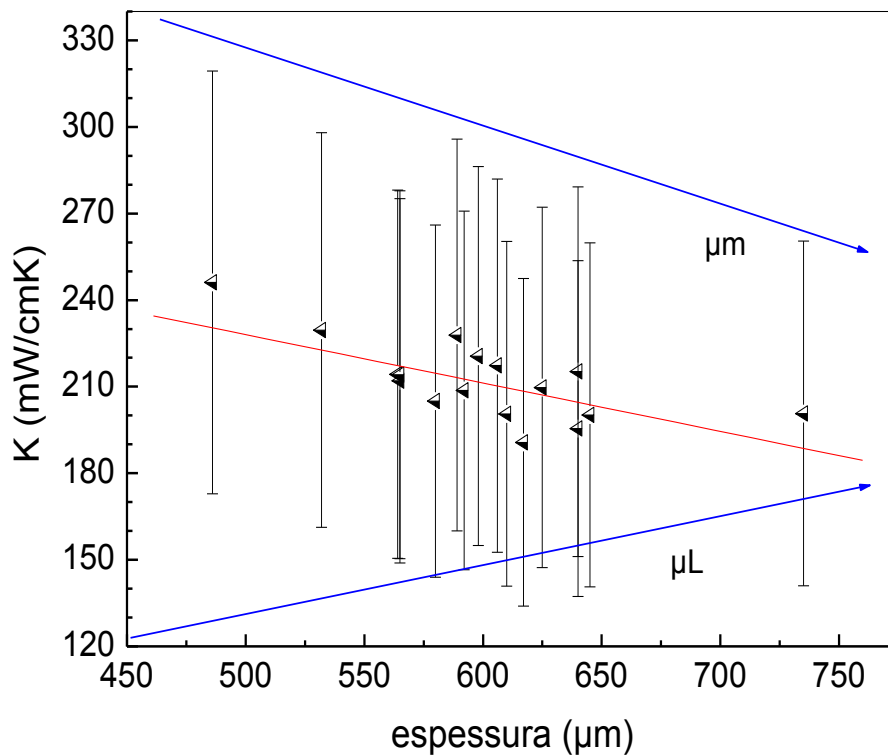


**Figura 4.20- Médias dos valores da difusividade, condutividade, efusividade térmica e a capacidade térmica volumétrica em função do tamanho de grão**

Exceto para a difusividade térmica,  $\alpha$ , o grupo com 25 $\mu\text{m}$  possui valores semelhantes ao MTA. Os parâmetros continuam apresentando um comportamento quase linear. Para a variação do tamanho do grão ocorre um comportamento inverso com o aumento do volume de emulsão, a difusividade térmica aumenta, a condutividade térmica é atenuada e a efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica permanecem em média constantes.

Observamos que as propriedades térmicas do CER são muito semelhantes as da amostra padrão. Para as quantidades térmicas,  $\alpha$  e  $K$ , o melhor tamanho de grão apresentado e o melhor volume de emulsão são 25 $\mu\text{m}$  e 170 $\mu\text{L}$ . Outra vantagem para se trabalhar com as amostras de menor granulometria é porque são amostras mais resistentes e menos porosas, o que facilita muito no manuseio experimental deste material. Porém com relação à efusividade térmica que se mantém aproximadamente constante e próxima ao do MTA e foi observado que este conjunto de combinações entre tamanho de grão e volume de emulsão responde uma compatibilidade térmica de forma satisfatória tomando como referência o cimento endodôntico MTA.





**Figura 4.21: Difusividade e condutividade térmica em função da espessura das amostras**

Comparando as propriedades térmicas dos cimentos odontológicos com as do cimento Portland que aliais os compõe pelo menos 75%, verificamos que a difusividade, efusividade e condutividade térmica obtiveram as mesmas ordens de grandezas que as do cimento da construção civil, porém com valores térmicos mais altos provavelmente devido à adição dos minerais de uso clínico na composição dos CERs e do MTA.

A espessura das amostras variam entre  $(486 \pm 1 - 732 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ . Os gráficos apresentados na figura 4.21 apresentam a relação entre a difusividade e condutividade térmica com as espessuras medidas para cada amostra. Diferentemente dos gráficos anteriores, nesta figura não há um agrupamento de grupos de emulsão ou tamanho do grão, podemos interpretar os gráficos aqui apresentados como uma estimativa visual que permite auxílio em uma melhor interpretação do comportamento térmico dos CERs. Para os grupos de 25 e 38  $\mu\text{m}$  as amostras possuem as menores espessuras (em média 567 e 565)  $\mu\text{m}$ , com o erro médio de 1 $\mu\text{m}$ , para o grupo de 45 $\mu\text{m}$  a espessura média das amostras é  $(621 \pm 1)$   $\mu\text{m}$  e finalmente para o grupo de 53 $\mu\text{m}$ , a espessura média das quatro amostras é  $(651 \pm 1)$   $\mu\text{m}$ . Ao mesmo tempo em que a difusividade térmica acompanha uma tendência de incremento com o aumento do tamanho do grão, ela sofre uma tendência oposta com relação ao volume de emulsão. Como as amostras de

espessuras mais espessas são aquelas que têm os maiores tamanhos de grãos, a condutividade térmica apresenta uma tendência de decréscimo com a granulometria e simultaneamente uma tendência do aumento quase linear com o volume do gel emulsificante.

## Referências Bibliográficas

[1] Orea.A.C., Delgadilho.I, Vargas.H., Pichardo.J.L., Gil.J.J.A., Miranda.L.C.M., *On The Use Of Photoacoustic Technique For The Measurement Of The Thermomechanical Properties Of Semiconductor Two- Layers Systems*, Journal Solid State Communications, **Vol.100**, pp.855-859, 1996

[2] Sato.F., *Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2009

[3] Resina Epoxi: Data Sheet-LOCTITE Hysol 1C™, 2007

Disponível em: <[http://www.tedpella.com/technote\\_html/891-60%20TN.pdf](http://www.tedpella.com/technote_html/891-60%20TN.pdf)>

Acesso em: 13 de setembro de 2012

[4] Resina Epoxi: Data Sheet- ROBNOR RESIN PX804C, 2009

Disponível em: <<http://www.robnor.co.uk/images/technical/epoxy/px804c%2009.pdf>>

Acesso em: 13 de setembro de 2012

[5] Resina Epoxi: Data Sheet- EPOXY TECHNOLOGY, 2007

Disponível em: <[http://www.epotek.com/SSCDOcs/MSDS/T7109-17\\_msdms.PDF](http://www.epotek.com/SSCDOcs/MSDS/T7109-17_msdms.PDF)>

Acesso em: 13 de setembro de 2012

[6] Weinard.W.R., *Hidroxiapatita Natural Obtida Por Calcinação de Osso de Peixe e de sua Aplicação Na Produção de Materiais Compostos Cerâmicos Biocompatíveis*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil 2009

[7] Coelho.T.M., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para o Estudo de Materiais: Filmes Poliméricos, Corantes Alimentícios e Hidroxiapatita Natural*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005

[8] Mamunya.Y.P., Davydenko.V.V., Pissis.P., Lebedev.E.V., *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, Journal European Polymer, Vol.38., pp.1887-1897, 2002

[9] Power Modules: Catálogo SEMIKRON Thermal Paste Application, 2010

Disponível em: <[http://www.semikron.com/skcompub/ko/Thermal\\_paste.pdf](http://www.semikron.com/skcompub/ko/Thermal_paste.pdf)>

Acesso em: 12 de março de 2012

[10] THERMAL INTERFACE COMPOUND: Data Sheet AAVID THERMALLOY-Thermal Grease with ZnO, 2004

Disponível em:

<<http://www.aavid.com/sites/default/files/products/interface/ultrastick.pdf>>

Acesso em: 02 de abril de 2012

[11] Thermal Grease Sil-Free 1020 AAVID THERMALLOY, 2012

Disponível em: < <http://www.aavid.com/product-group/interface/greases>>

Acesso em: 02 de abril de 2012

[12] Thermal Grease 670 PARKER, 2012

Disponível em:

<[http://vendor.parker.com/Groups/Seal/Divisions/Chomerics/Chomerics%20Product%20Library.nsf/24eb4985905ece34852569580074557a/c72bd4ba4470f5ff852570ce006d53a0/\\$FILE/Thermal%20Grease%20T650-T660.pdf](http://vendor.parker.com/Groups/Seal/Divisions/Chomerics/Chomerics%20Product%20Library.nsf/24eb4985905ece34852569580074557a/c72bd4ba4470f5ff852570ce006d53a0/$FILE/Thermal%20Grease%20T650-T660.pdf)>

Acesso em: 02 de abril de 2012

[13] Kirshnaiah.S., Singh.D.N., *Determination of thermal properties of some supplementary cementing materials used in cement and concrete*, Journal Construction and Building Materials, **Vol.20**, pp.193-198, 2006.

[14] Demimborga.R., Gul.R. *The effects of expanded perlite aggregate silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete*, Journal Cement and Concrete Research, **Vol.33**, pp.723-727, 2003



- [15] Fu.X., Chung.D.D.L., *Effects Of Silica Fume, Latex, Methylcellulose and Carbon Fibers on The Thermal Conductivity and Specific Heat of Cement Paste*, Journal Cement and Concrete Research, **Vol.12**, pp.1799-1804, 1997
- [16] Astrath.F.B.G, Astrath.N.G.C, Baesso.M.L, Bento.A.C, Moraes.J.C.S, Santos.A.D, *Open Photoacoustic cell for the thermal diffusivity measurement of a fast hardening cement used in dental restoring*, Journal of Applied Physics, **Vol.111**, pp.14701-14706, 2012
- [17] Mariucci.V.V.G., *Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando Uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica  $Gd_{5,09}Si_{2,03}Ge_{1,88}$* , Universidade Estadual de Maringá, Dissertação de Mestrado em Física, 2011
- [18] Pela.C.A., Rocha.S., Paula.E., Baffa.O., *Thermal parameters of dental materials determined by photoacoustic phase lag measurements*, Journal Review of Scientific Instruments, **Vol.69**, pp.3392-3397, 1998
- [19] Baffa.O., Mielnik.J., Panzeri.H., Vinhha.D., *Thermal diffusivity of dental cements*, Journal Dental Australian, **Vol.31**, 268-272, 1986

## **5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Primeiramente verificou-se que a aplicação da técnica de Radiometria de Ondas térmica é viável até mesmo com uma fonte de excitação não coerente e policromática como a lâmpada de arco xenônio. Uma segunda observação é a de que as amostras do CER são compatíveis também termicamente ao MTA. Depois a técnica permite a obtenção direta da efusividade térmica e a PRT é uma técnica experimental adequada para se trabalhar com materiais porosos por causa dos efeitos de contato térmico na interface. Por último é possível obter a sensibilidade de fases através da PRT para amostras com espessuras diferentes, observando a variação da fase entre as camadas. Para se trabalhar com materiais porosos, é melhor escolher uma fonte de excitação policromática e não coerente do que uma monocromática e coerente como os lasers porque pode ocorrer a queima das amostras quando iluminadas pelo laser em virtude do forte aquecimento pontual nos pontos iluminados do material.

Alguns pontos que ainda podem ser melhor trabalhados: Primeiro é preciso melhorar a precisão do motor de passo durante a aquisição da PRT, segundo pode-se melhorar o experimento se as espessuras das amostras medidas puderem ser reduzidas, o que ajuda na aquisição dos dados da região termicamente fina da amostra. E ainda uma troca das lentes BK7 por lentes que conseguiriam transmitir a radiação melhor na faixa do infravermelho como as de ZnSe por exemplo fornecendo assim maior ganho no sinal absorvido.

### **Perspectivas Para Trabalhos Futuros**

Estudar por meio da PRT as propriedades térmicas de outros materiais porosos, como solos ou compósitos biocompatíveis.

## APÊNDICE A

### Considerações sobre os parâmetros térmico e óptico das amostras

O comprimento de difusão térmica,  $\mu_s$ , regula se o material está na região termicamente fina ou grossa. Este parâmetro é a distância na qual a amplitude de oscilação é transmitida de uma fonte de calor e se atenua no valor de  $1/e$  da amplitude da fonte. Se  $\mu_s < l$  a amostra estará no regime termicamente grosso e o contrário,  $\mu_s > l$  a amostra se encontrará no regime termicamente fino. A dependência de  $\mu_s$  com a frequência  $f$  permite a variação de  $\mu_s$  e uma amostra pode passar da região termicamente fina para a grossa variando sua frequência de modulação. Denomina-se a frequência de corte quando  $\mu_s=l$ , onde ocorre a transição da região termicamente fina para a grossa.

A amostra estar na região termicamente grossa significa que as ondas térmicas são atenuadas dentro do material, isto é, as propriedades térmicas do substrato não interferem mais de maneira influente nas da amostra enquanto que na região termicamente fina as ondas térmicas se propagam significativamente através da amostra ocorrendo assim à transferência de calor.

Do ponto de vista óptico, o parâmetro óptico de absorção óptico,  $l_\beta$ , indica que a amostra pode ser opticamente opaca se  $l_\beta \ll l_s$ , opticamente absorvedora,  $l_\beta \sim l_s$ , e se  $l_\beta \gg l_s$ , a amostra é opticamente transparente. Este parâmetro trás a distância percorrida pela amostra até atingir  $1/e$  da intensidade incidente <sup>[1-2]</sup>.

### Referências Bibliográficas

- [1]- Rosa. D.T.D.F., *Caracterização Óptica e Térmica de Materiais Poliméricos Via Métodos Fototérmicos*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005
- [2]- Bento.A.C., *Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes*, Dissertação de Mestrado em Física, UNICAMP, Campinas, Paraná, Brasil 1987

## APÊNDICE B

### Processos de Transferência de Calor

O calor é uma forma de energia que se transfere de um sistema para o outro, em virtude da diferença de temperatura existente entre tais sistemas. A maneira que esta energia altera as propriedades de um sistema no seu estado de equilíbrio é o escopo da termodinâmica clássica. A primeira lei da termodinâmica já diz que a energia não pode ser criada ou aniquilada, mas sim transformada.

$$\sum \frac{dQ}{dt} - \sum \frac{dW}{dt} = \Delta E \quad (B.1)$$

Onde:

$W$  = Trabalho realizado para a transferência de calor;

$Q$  = Calor existente no sistema;

$\Delta E$  = A variação de energia do sistema;

Mas esta lei considera apenas a conversão de energia do sistema e não os seus efeitos com relação ao tempo. Estes efeitos podem ser melhor avaliados com o entendimento dos processos de transferências de calor que são: condução, convecção e radiação <sup>[1-2]</sup>.

**Condução:** Representa a lei 2 da termodinâmica que afirma <sup>[3]</sup> que a quantidade de entropia para qualquer sistema enclausurado termodinamicamente tende a aumentar com o tempo até atingir um valor máximo, é o processo do qual o calor flui de uma temperatura mais alta para uma mais baixa dentro de um meio (líquido, sólido ou gasosos). Ocorre geralmente quando dois corpos entram em contato, em especial em corpos sólidos e opacos, como os metais. A energia térmica do corpo de temperatura superior agita as moléculas do corpo de temperatura inferior, aumentando assim a sua energia e levando os dois corpos a um estado de equilíbrio. Atribui-se este tipo de transferência a dois fenômenos: Interação molecular e deslocamento dos elétrons livres. De acordo com a definição de Fourier <sup>[2]</sup> a quantidade de calor nos sistema pode ser descrita como:

$$Q_{cd} = -KS \frac{d\theta}{dx} \quad (B.2)$$

Sendo  $S$  área no qual o calor flui e que é sempre perpendicular a direção do fluxo de calor. O sinal negativo significa que o calor vai da região mais quente para a menos quente.

**Radiação:** Este processo obedece também a lei 2 da termodinâmica, mas para corpos separados no espaço com um vácuo entre eles e transmitido na forma de quanta (partículas discretas de energia). Para os corpos negros a quantidade de calor irradiado é:

$$Q_r = \sigma S \theta^4 \quad (B.3)$$

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  é a constante de Stefan Boltzmann, e a temperatura  $\theta$  aqui é a temperatura absoluta superficial. A energia que um corpo negro emite para outro corpo negro é descrita por:

$$Q = \sigma S (\theta_1^4 - \theta_2^4) \quad (B.4)$$

$\theta_1$  é a temperatura na superfície externa e  $\theta_2$  a temperatura na superfície interna.

**Convecção:** A convecção é uma forma de transferência de calor muito importante entre uma superfície líquida, sólida ou gasosa. Em um fluido com a mobilidade de partículas é alta as partículas se deslocam para as regiões de uma temperatura mais baixa. Geralmente a convecção ocorre para as regiões que envolvem troca de calor entre os fluidos. Este processo pode ser expresso por:

$$Q_{cv} = h_c S \Delta\theta \quad (B.5)$$

$h_c$  é o coeficiente médio de transmissão de calor por convecção,  $\Delta\theta$  a diferença de temperatura entre os fluidos.

## Referências Bibliográfica

[1]-Almond.D., Patel.P., *Photothermal Science and Techniques*, Ed.London: Champman & Hall, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.2, 1996

[2]- Kreith.F., Manglik.R.M., Bohn.M.S., *Principles of Heat Transfer*, Ed.Censage, Stanford, Estados Unidos da América, **Vol.7**, Cap.2, 2011

[3]- Callen,.H.B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatic*, Ed.John Willey & Sons, Nova Jersey, Estados Unidos da América, **Vol.2**, Cap.3, 1990

## APÊNDICE C

### Técnicas experimentais complementares para a análise da pasta térmica

#### i) Difratometria de Raio X-DRX

Devido ao fato de não sabermos a composição da pasta térmica utilizada em nosso trabalho, trabalhamos com a técnica de DRX para encontrar sua composição química. As medidas foram feitas por Taiana Gabriela Moreti Bonadio no laboratório de DRX do grupo GDDM (Grupo Preparação e Caracterização dos Materiais).

A difratometria de raio X é uma técnica que na caracterização estrutural dos materiais cristalinos <sup>[1,2]</sup>. O software utilizado pelo grupo é o X- Pert High Score e as informações sobre posição atômica, grupo espacial e parâmetros de rede são obtidas através dos bancos de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O difratômetro usado é o modelo (XRD-7000 Shimadzu).

No início do século XX a comunidade científica estava dividida quanto a investigação sobre a natureza do raioX. O grupo de Stokes atribuía um caráter ondulatório para esta radiação e o grupo de Bragg uma condição corpuscular. Há um século atrás na Universidade de Munique na Alemanha, o físico Max Von Laue tomou ciência que os cristais eram caracterizados por uma estrutura irregular tendo assim a ideia/intuição da possibilidade da passagem do raioX através dos cristais. O problema era que esta hipótese se contradizia com o estudo de Sommerfeld que previa não haver possibilidade de alguma radiação ser detectada no cristal em virtude da agitação térmica de seus átomos mas mesmo assim Laue persistiu em seus experimentos considerando uma estrutura cristalina como uma rede de difração 3D e com o tempo sua ideia também teve apoio da família Bragg esclarecendo que as ondas incidentes pelo raioX são refletidas especularmente no interior do cristal por planos paralelos dos átomos espaçados a uma distância  $d$ , cada plano reflete uma curta fração de raioX. Quando a onda incidente atinge a amostra se espalha elásticamente e após esta colisão entre os fótons da radiação e elétrons do material o fótons muda sua trajetória conservando a mesma energia e fase incidente<sup>[1-4]</sup>. Os átomos da amostra após receberem a radiação são excitados e vibram emitindo os raiosX em todas as direções.

Se os átomos estiverem regularmente espaçados nos reticulos cristalinos a radiação incidente  $d$  é da mesma ordem do comprimento de onda  $\lambda$  do raioX que lhe é incidente, causando assim uma interferencia construtiva em determinadas direções e destrutivas em outras dependendo do ângulo de incidência do raioX e a relação é dada pela lei de Brag:

$$2d = n\lambda/\sin(\theta) \quad (D.1)$$

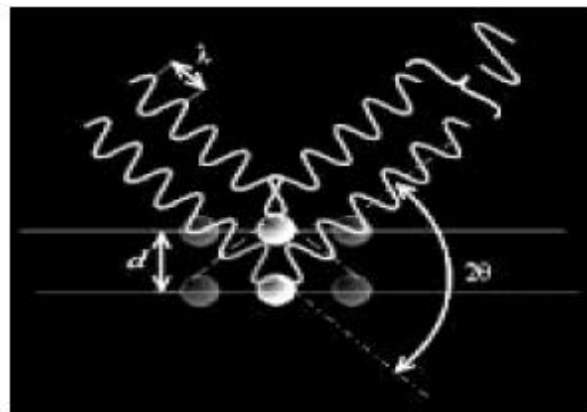
Onde:

$\lambda$  = Comprimento de onda incidente para o raioX;

$d$  =A distância interplanar entre o conjunto de planos hkl (índices de Miller);

$\theta$  = O ângulo de incidência da radiação;

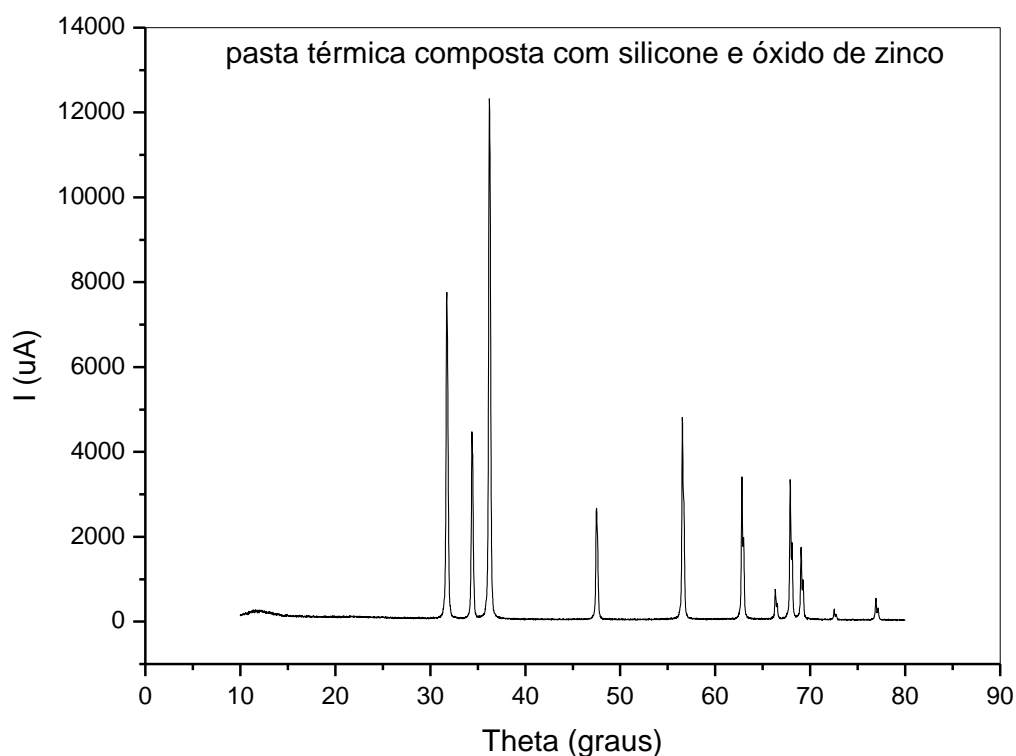
$n$ = É a chamado por ordem de difração,e é necessariamente um número inteiro;



**Figura C.1: Interferência a nível planar** <sup>[4]</sup>

A intensidade do feixe difratado depende do número atômico  $Z$  dos átomos que constituem os materiais e são medidas por um contador do difratômetro.





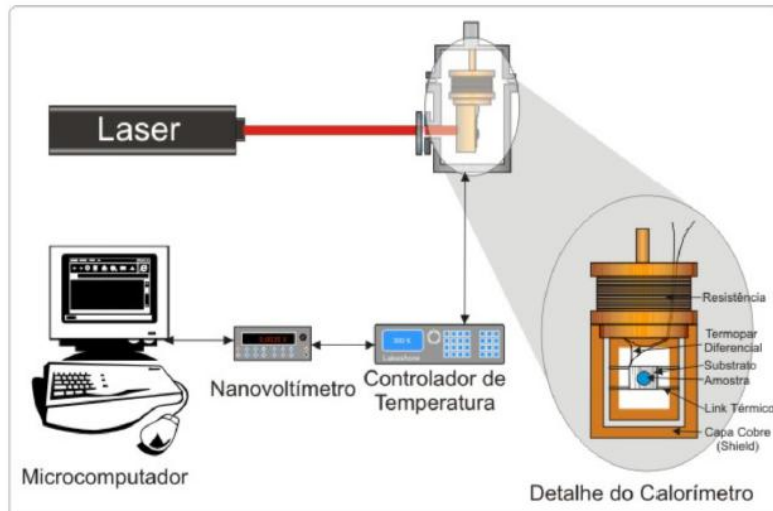
**Figura C.2-** Varredura de  $(10-80)^\circ$  com passo de  $0,2^\circ$ . Imagem do difatograma da pasta térmica

A composição orgânica para a pasta térmica encontrada é silicone e óxido de zinco.

## ii) Calorimetria de Relaxação Térmica

O calor específico para a pasta térmica foi analisado via técnica de relaxação térmica por Rogério Ribeiro Pezanini. As pasta térmicas são boas condutoras de calor com o calor específico da ordem dos metais (Ver tabelas 2.1 e 4.2).

As aquisições consistem basicamente em analisar as varreduras em função do tempo. A temperatura varia  $26\text{K}$  ( $300,15-326,15$ ) K após o fluxo de calor do laser de diodo (Coherente modelo 31-50) incidir sobre o substrato de alumínio (com massa de  $(26,60 \pm 0,01)$  g e calor específico  $c = 0,90 \text{ J/gK}$ , onde a pasta térmica é inserida. O local onde o substrato de alumínio é colado por três fios de cobre que estão presos a um reservatório térmico<sup>[5]</sup>. A potência emitida pelo laser para aquecer o conjunto amostra substrato é  $10\text{mW}$ .



**Figura C.3- Aparato experimental** <sup>[6]</sup>

A calorimetria de relaxação térmica é uma técnica não adiabática<sup>[7]</sup>. Parte da energia dada pela temperatura controlada pelo (lakeshore 340) é mandada ao substrato gerando calor ao sistema, acarretando assim uma diferença de temperatura entre a amostra e a base e a outra parte da energia é enviada para o ar e para pelos fios que sustentam o substrato. A potência total medida pelo sistema (reservatório térmico mais substrato) é:

$$P = C \frac{d\Delta\theta}{d\theta} + K_{efe}\Delta\theta \quad D.2$$

Sendo:

$P$  =Potência total absorvida;

$C$  = Capacidade térmica do alumínio;

$K_{efe}$  = Condutância efetiva entre o substrato e os fios de cobre;

$\Delta\theta$  = Variação de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico;

Após a variação de temperatura o sistema ingressa em estado estacionário e a diferença de temperatura fica mais estável visto que a energia fornecida ao substrato é conduzida ao reservatório obtendo:

$$P = K_{efe}\Delta\theta_{max} \quad (D.3)$$

Obstruindo a incidência da fonte de luz, ou seja,  $P = 0$  e considerando apenas a energia acumulada pelo sistema  $E = C\Delta\theta$ , obtemos da equação (D.2) uma equação diferencial de primeira ordem:

$$\frac{d\Delta\theta}{d\theta} + \frac{K_{efe}\Delta\theta}{C} = 0 \quad (D.4)$$

Isolando os termos envolvendo  $\Delta\theta$  da equação (D.4), chegamos a uma solução envolvendo um termo exponencial:

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{max} e^{-Ct/K_{efe}} \quad (D.5)$$

Chamando  $\frac{C}{K_{efe}} = \tau$  de constante de relaxação térmica.

A capacidade térmica do substrato é então determinada substituindo  $K_{efe}$  da equação (D.3) na equação (D.5)

$$C = \tau \frac{P}{\Delta\theta_{max}} \quad (D.6)$$

Quando a pasta térmica é fixada ao substrato a capacidade térmica e o tempo de relaxação do sistema se elevam. Então  $\Delta\theta_{max}$  e  $\tau$  do sistema são encontrados pela a curva de decaimento da temperatura.

$$c_s = \frac{C_{sistema} - C_{al}}{m_s} \quad (D.7)$$

$C_{sistema} = \tau_{sistema} \frac{P}{\Delta\theta_{sistema}}$ ,  $m_s$  é a massa da pasta térmica ( $11,0 \pm 1,0$ )g,  $c_s$  é o calor específico da pasta térmica. Repetimos as medidas três vezes e  $c_s$  médio encontrado para a pasta térmica é ( $0,81 \pm 0,08$ ) J/gK.

## Referências Bibliográfica

- [1] Bonadio.T.G.M., *Estudos dos Compósitos TiO<sub>2</sub> Hidroxiapatita e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Hidroxiapatita: Comportamento Físico Mecânico, Estrutural e de Bioatividade*, 2011, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2011
- [2] Weinard.W.R., *Hidroxiapatita Natural Obtida Por Calcinação de Osso de Peixe e de sua Aplicação Na Produção de Materiais Compostos Cerâmicos Biocompatíveis*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2009
- [3] Kittel.C., *Introduction to Solid States Physics*, Ed.John Willey & Sons. London Chapman & Hall, Londres, Inglaterra, **Vol.1**, Cap.1, 1953
- [4] Velasco.D.S., *Caracterização de Materias Luminescentes: Estudo de Blendas Poliméricas PC/ PMMA Dopadas Com Complexos de Terra Rara e Compósitos Compolímeros Acrílicos PEGDA/TEGDMA com nanoparticulas de ZnO*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil 2010
- [5] Pezarini.R.R., *Aplicação de Técnicas Fototérmicas Para o Estudo de Transição de Fase de Primeira Ordem da Liga NiTi*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2011
- [6] Pedrochi.F., *Aplicação de Técnicas Fototérmicas no Estudo de Biomateriais*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2008
- [7] Silva.E.N., *Aplicação e Métodos Fototérmicos Para a Análise das Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e Revestimentos Acrílicos*, Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil 2005

## APÊNDICE D

### A Natureza da Luz

A dualidade na natureza da luz, onda e partícula vem sendo estudada pela ciência há vários séculos. No <sup>[1]</sup> século XVII Christiaan Huygens demonstrou as leis de reflexão e refração que explicava a natureza ondulatória da luz e que os fenômenos de dupla refração também poderiam ser compreendidos como efeitos ondulatórios, porém esta hipótese não foi aceita inicialmente por muitos cientistas pois as ondas tem a faculdade de contornar e atravessar os corpos, o que acreditavam não acontecer com corpos opacos. Atualmente como o intervalo espectral da luz visível é conhecido (400-700) nm, sabe-se que as ondas podem deslocar seu ângulo de propagação ao contornar os corpos, produzindo os efeitos de interferência e de difração, explicadas no século XIV pelas experiências de Augustin Jean Fresnel, Thomas Young e Jean Bernard Léon Foucault. Mas mesmo assim a natureza corpuscular da luz ainda não estava explicada acontecendo apenas no século passado com o trabalho sobre a radiação do corpo negro de Planck e a teoria dos efeitos Compton e Fotoelétrico de Albert Einstein.

Com este conhecimento diversas fontes de radiação foram desenvolvidas possibilitando um amplo intervalo de estudos experimentais. O funcionamento básico de lâmpadas e de lasers de descargas a gás tem como fundamento o fato de que os átomos são excitados por descargas elétricas e ao voltarem no estado fundamental emitem uma frequência de  $f = \Delta E_n / h$ , sendo  $\Delta E_n$  a diferença de energia entre a energia dos estados excitados e fundamental e  $h \cong 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$  a constante de Planck.

#### Referências Bibliográficas

- [1] Young. H.D., Freedman.R.A., *Física4: Óptica e Física Moderna*, Ed.Pearson Addison Wesley, Nove Jersey, Estados Unidos da América, **Vol.3**, Cap. 34, 35, 37, 38, 40, 41, 2007