



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Francine Baesso Guimarães Astrath

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS DE MATERIAIS ODONTOLÓGICOS
UTILIZANDO A TÉCNICA FOTOACÚSTICA
COM CÉLULA ABERTA**

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**
Co-orientador: **Prof. Dr. Antonio Carlos Bento**

Maringá, 20 de Julho de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Francine Baesso Guimarães Astrath

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS DE MATERIAIS ODONTOLÓGICOS
UTILIZANDO A TÉCNICA FOTOACÚSTICA
COM CÉLULA ABERTA**

Orientador: **Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso**
Co-orientador: **Prof. Dr. Antonio Carlos Bento**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, 20 de Julho de 2007

Dedico este trabalho aos amores
da minha vida: meu marido Nelson
e ao meu anjinho Guilherme.

Também dedico este trabalho com muito amor e carinho aos meus pais, Carlos e Neire e aos meus padrinhos tio Mauro e vó Lúcia, que sempre estiveram ao meu lado desde criança me incentivando nos estudos.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação de mestrado é fruto de um trabalho com a preciosa colaboração de muitas pessoas. Em especial agradeço:

- ao meu orientador Professor Mauro Luciano Baesso, por quem tenho o maior respeito e admiração principalmente por sua competência e determinação. Sou muito grata pelos conhecimentos transmitidos, pelo incentivo durante todos esses anos, por sempre estar disposto a me ajudar e principalmente por ser um grande amigo;
- ao Professor Antonio Carlos Bento, pelos valiosos ensinamentos e co-orientação, pelas importantes discussões e conselhos e principalmente pela amizade e paciência;
- ao Professor amigo que sempre me ajudou: Wilson R. Weinand;
- à Maria Aparecida Mesquita, por ajudar na correção deste trabalho, pelo incentivo durante anos e principalmente pela amizade;
- ao colega Alysson Steimacher pela ajuda na realização das medidas de calor específico;
- ao Prof. João Carlos Silos Moraes da UNESP de Ilha Solteira, pela oportunidade ao ceder as amostras e por contribuir prontamente para a realização deste trabalho;
- ao meu marido e amigo Nelson, por me ajudar nas medidas de difusividade térmica, por me incentivar durante todo esse tempo e por colaborar na construção deste trabalho;
- à amiga Andressa Novatski que está longe agora, mas que durante o desenvolvimento do trabalho esteve presente ajudando, incentivando e principalmente escutando;
- aos amigos, alfabeticamente ordenados: Franciana, Francielle, Márcio e Otávio, pela ajuda, companheirismo, apoio e tantas outras coisas que sempre me ajudaram;
- a todos os funcionários do DFI-UEM, ao Jurandir e ao Marcio da Oficina da Física e em especial à Akiko;
- à Capes, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo	VII
Abstract	VIII
1 Introdução	9
2 Objetivos.....	13
3 Considerações Gerais	14
3.1 Cimento comercial.....	14
3.1.1 Processo de fabricação do cimento.....	15
3.2 MTA	16
3.3 CER	18
4 Técnica fotoacústica	19
4.1 Histórico do efeito fotoacústico.....	19
4.2 Geração do sinal fotoacústico.....	21
4.3 Modelo RG para a difusão térmica.....	24
4.3.1 Célula fotoacústica aberta (OPC).....	30
4.3.2 Contribuição termoelástica.....	32
4.3.3. Equação completa com os mecanismos de difusão térmica e efeito termoelástico	36
5 Materiais e métodos.....	39
5.1 Descrição e preparação das amostras	39
5.1.1 Amostras do cimento CER	39
5.1.2 Amostras do cimento Portland	44
5.1.3 Amostras MTA Angelus.....	44
5.2 Medidas de difusividade térmica.....	45
5.3 Medidas da densidade a partir do método de Arquimedes	49
6 Resultados e discussão.....	51
7 Conclusões.....	65
Bibliografia.....	66

Resumo

Neste trabalho foi utilizada a técnica fotoacústica com célula aberta para determinar a difusividade térmica de materiais odontológicos. Foram analisadas amostras do cimento odontológico denominado CER (Cimento Endodôntico Rápido) que foram preparadas com diferentes concentrações de emulsificante e dos tamanhos dos grãos do pó precursor. Para comparação, foram realizadas medidas no cimento odontológico comercial MTA e no cimento Portland utilizado na construção civil. O valor do calor específico foi obtido por calorimetria de relaxação térmica, enquanto que o valor da densidade foi determinado pelo princípio de Arquimedes. Os resultados mostraram que a difusividade térmica das amostras varia em função da concentração do emulsificante, provavelmente em razão do aumento do grau e da distribuição de porosidade das mesmas. A utilização da célula fotoacústica aberta mostrou-se mais uma vez eficiente para a determinação quantitativa das propriedades térmicas de sistemas porosos, como é o caso dos cimentos para uso na odontologia.

Abstract

In this work open photoacoustic cell technique was used to determine the thermal diffusivity of odontological materials. Cement samples called as CER (fast hardening cement) were analyzed as a function of emulsion concentration and particles sizes. For comparison, measurements were also performed both in MTA and in common cement. Complementary measurements of specific heat, via thermal relaxation calorimetry, and mass density through Arquimedes principle were also performed. The results showed that the thermal diffusivity of the samples increased with the emulsion concentration and particles sizes variation, what may be associated with the increase of the sample's porosity. The use of the open photoacoustic cell was shown once again efficient for the quantitative determination of the thermal properties of porous materials, such as the cement used in the odontological area.

Capítulo 1

Introdução

A pesquisa científica aliada ao desenvolvimento tecnológico caracteriza a interligação evolutiva entre diversas áreas e promove o alicerce para a melhoria da qualidade de vida no mundo contemporâneo. O desenvolvimento de novos materiais inteligentes é sem dúvida uma das estratégias mais importantes para se delinear a evolução tecnológica de um determinado setor da atividade humana. Entre os materiais sintetizados para aplicações especiais, existe atualmente um grande interesse nos sistemas biocompatíveis que podem ser utilizados em implantes e/ou restaurações sem a ocorrência de efeitos deletérios e a um custo não elevado.

Os cimentos para uso em odontologia de interesse neste trabalho, são materiais que além de exigirem especificações técnicas bem delimitadas e de obrigatoriamente serem livres de contaminações ou de potencial para rejeição atestados via ensaios clínicos, demandam ainda conhecimentos sobre suas propriedades físicas e químicas para que se possa melhorar a eficiência de funcionalidade e praticidade de manipulação. O grau de porosidade e a compatibilidade da formulação com a umidade bucal são sem dúvida, fatores que dificultam à avaliação das propriedades de transporte dos cimentos odontológicos, sejam elas térmicas, elétricas ou de massa. Isto faz com que técnicas não convencionais que permitam o estudo destas propriedades nestes sistemas sejam cada vez mais empregadas com o intuito de fornecer informações para o processo de otimização ou mesmo de substituição dos materiais existentes.

O material reparador amplamente utilizado na odontologia é denominado MTA, que vem da abreviatura do composto “Mineral Trioxide Aggregate”. O MTA foi desenvolvido por Mahmoud Torabinejad, na Universidade de Loma Linda, Califórnia, com o objetivo de ser utilizado em cirurgias parodontológicas. O MTA só foi descrito pela primeira vez na literatura em 1993 ^[1], sendo que seu uso clínico em humanos só foi aprovado pela “U.S. Food and Drug Administration” em 1998 e foi lançado comercialmente em 1999 pela “Dentsply Tulsa Dental (Oklahoma - USA)” com o nome de ProRoot MTA (a partir daqui será referido apenas como MTA). No entanto, ele já é atualmente o principal material utilizado pelos dentistas. O MTA comercial tem a forma de um pó cinzento ou branco além de ser arenoso servindo como selador endodôntico ^[2].

O pó é basicamente constituído por óxidos minerais ^[3]. Segundo Torabinejad, os principais componentes presentes no MTA são os íons de cálcio e de fósforo ^[1], que são também os principais componentes dos tecidos dentais, o que faz com que o MTA tenha biocompatibilidade quando em contato com células e tecidos humanos.

Estudos anteriores demonstraram que o MTA após estar endurecido no canal dental, transforma-se em uma estrutura com fases de óxido de cálcio cristalino e de fosfato de cálcio amorfo, sendo que o último apresenta aparência granular. Em geral, a fase cristalina tem composição média de 87% de cálcio, 2,47% de sílica e o restante de oxigênio, enquanto que a estrutura amorfa contém 33% de cálcio, 49% de fosfato, 2% de carbono, 3% de cloreto e 6% de sílica ^[4].

Este material apresenta alta alcalinidade, excelente selamento, capacidade antimicrobiana, radiopacidade, resistência à compressão, além da biocompatibilidade já mencionada ^{[2],[5]}. Além disso, a presença de hidróxido de cálcio no MTA hidratado favorece a formação de tecido mineralizado quando em contato com fluidos teciduais. A Figura 1.1 mostra o tratamento dentário de um paciente de aproximadamente 3 anos de idade. Foi feita uma cirurgia chamada pulpotomia na qual há a utilização do MTA. Após a inserção do MTA no dente, é necessário o revestimento com outro tipo de material selante, em geral uma resina, para evitar o contato entre a parte interna e a externa do dente.

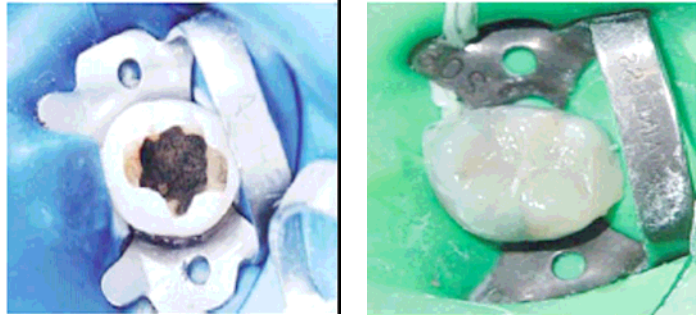


Figura 1.1: À esquerda, o aspecto do MTA no interior do dente imediatamente após a aplicação. À direita, o dente revestido com outro material selante evitando exposição ^[6].

Uma das limitações enfrentadas pelos clínicos na utilização do MTA é sua consistência pastosa para manipulação e seu tempo de presa ser muito prolongado, aproximadamente 2h e 30 min. No Brasil foi lançado recentemente pela empresa “Angelus Soluções Odontológicas (Londrina - PR)” um cimento similar ao ProRoot MTA, chamado MTA – Angelus que possui um tempo de presa da ordem de 15min^[7]. Um outro aspecto, não menos importante, dos atuais cimentos comerciais é o alto custo para a população ^[8]. Esses são alguns dos fatores que têm motivado a procura por novas formulações para os cimentos dentários, como é o caso das amostras do cimento CER (Cimento Endodôntico Rápido), que serão estudadas neste trabalho. Este cimento foi desenvolvido no grupo de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira. Estudos anteriores mostraram que seu tempo de presa foi reduzido para aproximadamente sete minutos ^[9].

Conforme mencionado, para se determinar propriedades físicas e químicas desses materiais é necessário considerar sua natureza porosa. As propriedades de transporte térmico, por exemplo, dependem do grau de compactação, tamanho dos poros, contato entre eles, além das reações químicas ocorridas durante a formação do material. A presença de ar no interior da amostra é ainda um grande limitador porque faz com que estas propriedades sejam dependentes da forma, tamanho e distribuição dos poros.

A necessidade de se considerar a influência do ar nos poros pode ser entendida se utilizarmos a difusividade térmica (α_s) da amostra como parâmetro. A difusividade térmica do ar é 0,2 cm²/s, enquanto que para um material cerâmico como o cimento, este valor é da ordem de 10⁻³ cm²/s, duas ordens de grandeza

menor. A determinação das propriedades térmicas destes cimentos de forma quantitativa pode então permitir a realização da correlação entre as propriedades de transporte térmico com a estrutura da amostra, que poderia auxiliar na otimização da formulação em termos das aplicações na odontologia.

Nos últimos anos os métodos fototérmicos, como a técnica fotoacústica de célula aberta, têm sido empregados com sucesso para a determinação da difusividade térmica de sistemas porosos ^[10]. Estes métodos são baseados nos processos de conversão da luz absorvida em calor na amostra e podem ser arranjados a partir de diferentes geometrias para o aparato experimental permitindo fácil manuseio das amostras a serem estudadas.

Portanto, considerando a importância do conhecimento das propriedades de transporte térmico em materiais para uso em odontologia e a habilidade da técnica fotoacústica de célula aberta na medida de difusividade térmica de materiais porosos, a hipótese deste trabalho é que a medida deste parâmetro em função do processo de preparação das amostras, via fotoacústica, poderá contribuir para a otimização das propriedades dos cimentos CER desenvolvidos em termos de sua utilização na odontologia.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a técnica Fotoacústica de Célula Aberta, a partir de agora denominada de OPC (Open Photoacoustic Cell), para determinar a difusividade térmica do cimento odontológico CER (Cimento Endodôntico Rápido), desenvolvido pelo grupo de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Ilha Solteira. As medidas serão realizadas em função das diferentes granulações do pó precursor e da concentração do gel emulsificante. Para efeito de comparação, serão ainda realizadas medidas no cimento odontológico comercial MTA-Angelus e no cimento comercial (Portland). Serão também realizadas medidas complementares para a determinação da densidade, via princípio de Arquimedes, e do calor específico, a partir da calorimetria de relaxação térmica.

Capítulo 3

Considerações Gerais

3.1 Cimento comercial

O cimento é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes que endurece sob ação da água. O primeiro cimento comercial foi criado por um construtor inglês, Joseph Aspdin, que o patenteou em 1824 ^[11]. Naquela época eram comuns na Inglaterra construções feitas com pedra da ilha de Portland, situada no sul do país. O resultado da invenção era semelhante à cor e a dureza da referida pedra de Portland, fazendo com que Joseph registrasse esse nome em sua patente, originando assim o nome cimento Portland.

Com a evolução dos conhecimentos técnicos sobre o assunto, foram desenvolvidos novos tipos de cimento a partir de formulações distintas. Cada tipo de cimento tem propriedades diferentes, especialmente em relação à resistência, durabilidade e custo de produção ^[12].

Todos os cimentos são obtidos a partir do clínquer e de adições de compostos. O clínquer é obtido em fornos giratórios em temperaturas da ordem de 1450°C. A matéria prima para obtenção do clínquer é composta basicamente por calcário e argilas moídas, sendo que seu processo térmico induz reações químicas que após a realização do choque térmico originam o clínquer. Os esferóides endurecidos então obtidos são moídos resultando no pó de clínquer.

O clínquer em pó tem a propriedade de induzir reação química quando misturado à água. Como consequência obtém-se um material pastoso que endurece

adquirindo resistência e durabilidade sendo essa a característica que faz dele um ligante hidráulico extremamente resistente.

3.1.1 Processo de fabricação do cimento

As adições de diferentes matérias-primas ao clínquer ainda no processo de moagem proporcionam cada tipo de cimento disponível no mercado. Os tipos mais comuns de cimento são compostos por adições de escórias de alto-forno, materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos^[13].

Além disso, o gesso sempre é acrescentado ao pó de clínquer independentemente do tipo de adição feita. Sua função básica é controlar o tempo de presa, isto é, ele retarda o processo de endurecimento do clínquer moído quando em contato com água. A ausência do gesso nessa mistura a endureceria quase que instantaneamente, de tal forma que inviabilizaria seu uso em obras. A quantidade adicionada é pequena, em geral 3% de gesso para 97% de clínquer em massa. A Figura 3.1 mostra o aspecto físico do clínquer antes e depois de algumas misturas com suas respectivas denominações.



Figura 3.1: Aspecto físico do clínquer antes e depois da mistura com as adições de escória, pozolana e materiais carbonáticos^[14].

3.2 MTA

O MTA é atualmente o cimento mais utilizado na odontologia como material retrobturador. Estudos comprovam a similaridade de composição entre o cimento Portland e o MTA ^[15], exceto pelo óxido de bismuto que está presente apenas no MTA. O MTA-Angelus (patenteado no Brasil) é feito com o clínquer do cimento Portland adicionando-se o óxido de bismuto em sua composição na proporção de 80 e de 20%, respectivamente ^[16]. A ausência de sulfato de cálcio em sua composição faz com que seu tempo de presa seja bem menor, cerca de 15 min, em relação ao do MTA que é cerca de 2h e 30min.

Segundo o fabricante do cimento MTA - Angelus, os principais componentes do cimento cinza são: Silicato tricalcio, silicato de cálcio, aluminato tricalcio, ferroaluminato tricalcio, sulfato de cálcio (gesso) e óxido de bismuto para dar a radiopacidade. O cimento branco apenas não possui o ferroaluminato. Ambas as fórmulas possuem 75% de clínquer, 20% de óxido de bismuto e 5% de gesso em peso ^[4].

A Tabela 3.1 mostra os principais componentes do MTA-Angelus descritos em sua embalagem.

Tabela 3.1: Componentes do MTA-Angelus ^[17].

Componentes
SiO ₂
K ₂ O
Na ₂ O
Fe ₂ O ₃
SO ₃
CaO
Bi ₂ O ₃
MgO
Sílica cristalina
Óxido de cálcio
Sulfato de potássio
Sulfato de sódio

A preparação dos cimentos MTA e MTA – Angelus obedecem ao protocolo de mistura com água destilada na proporção de 3:1 ^[18]. Após a mistura o cimento é homogeneizado para em seguida ser aplicado pelo clínico dentro do canal dental. A

Figura 3.2 mostra o aspecto do MTA – Angelus antes e depois do manuseio com água destilada.

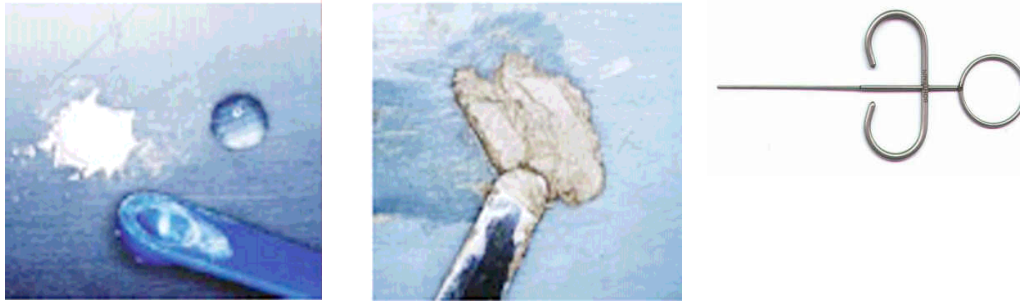


Figura 3.2: Manuseio do MTA-Angelus, uma das marcas encontradas no mercado brasileiro. Pá dosadora, proporção líquido/pó (à esquerda), mistura manipulada pronta para aplicação (ao meio) e o instrumento utilizado na introdução do material no canal dental, à direita ^{[19][6]}.

O pH inicial dos dois cimentos é de 10,2 sendo que, três horas após a mistura pode aumentar para aproximadamente 12,5. Este pH é semelhante ao do hidróxido de cálcio, sendo esse um material alcalino (pH~13), e que possui um peso molecular de 74,08 g/mol e pouca solubilidade. Entre as características do hidróxido de cálcio está sua facilidade para dissociação iônica formando íons de cálcio e hidroxila. Isto explica as propriedades biológicas e antimicrobianas deste composto, pois os íons formados atuam sobre os tecidos e bactérias presentes no organismo humano ^[1]. Portanto, o hidróxido de cálcio é um componente importante nas composições dos seladores endodônticos.

Em relação à sua resistência mecânica, o ProRoot MTA ao ser hidratado forma um gel coloidal que se solidifica em menos de três horas formando uma estrutura dura e resistente. As características desse agregado dependem do tamanho das partículas, da proporção líquido/pó utilizada, da temperatura e da presença de água.

Entre as vantagens importantes desse material pode-se destacar ainda o fato de poder ser utilizado em regiões úmidas como é o caso da boca humana ^[20]. Na verdade, ao reagir com água o cimento endurece, o que significa ser um material adequado para uso bucal.

O MTA também é um excelente selador, sendo que essa propriedade provavelmente deve-se à sua natureza hidrofílica, e ainda a característica de apresentar uma ligeira expansão ao entrar em contato com água ^[21]. Experimentos

mostraram que, ao entrar em contato com ferimentos contendo sangue humano, o MTA demonstrou excelente habilidade seladora ^[4].

Uma das vantagens mais importantes constatadas nos estudos feitos com o MTA foi sua resistência à dissolução e seu efetivo controle de infiltração, ou seja, quando inserido na cavidade dental, endurece e não se dissolve novamente com a umidade e também não apresenta infiltração nem mesmo de bactérias ^[4].

3.3 CER

O cimento experimental CER é constituído por clínquer e um gel contendo água, sulfato de bário e uma emulsão que tem a função de dar à mistura uma consistência de “massa de vidraceiro”, sendo que o sulfato de bário serve para dar a radiopacidade ao cimento curado.

Estudos anteriores ^[9] demonstram que o MTA – Angelus possui a capacidade de liberar íons hidroxila e cálcio, sendo que o cimento CER possui essa mesma característica quando em contato com a solução aquosa. Esta propriedade é importante para desencadear mecanismos de formação de tecido mineralizado quando o material estiver em contato com fluidos teciduais.

Capítulo 4

Técnica fotoacústica

4.1 Histórico do efeito fotoacústico

Em 1880, o escocês e inventor do telefone Alexander Graham Bell descobriu o efeito fotoacústico na mesma montagem experimental em que testava seu fotofone. O referido efeito foi observado a partir da incidência de luz solar, modulada por sua própria voz, em um sólido que tinha a forma de um diafragma e que estava em contato com um tubo. Ele observou que o então fotofone produzia um som audível. A Figura 4.1 mostra uma das fotos da época ^[22].

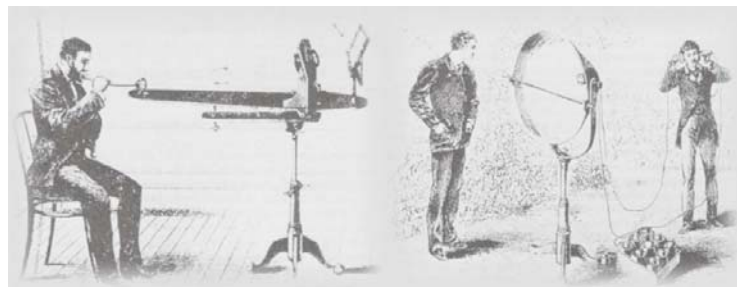


Figura 4.1: Foto do experimento do efeito fotoacústico de Alexander Graham Bell ^[23].

Posteriormente, Graham Bell estudou o efeito fotoacústico em líquidos e em gases. Ele observou que os efeitos sonoros induzidos dependiam da natureza das substâncias expostas à radiação e ainda do respectivo comprimento de onda absorvido pelo corpo ^[24]. Em outras palavras, ele estabeleceu na época que a

intensidade do sinal fotoacústico dependia do coeficiente de absorção óptica da amostra.

Sabia-se no século XIX que o aquecimento de um gás via absorção de luz numa câmara fechada gerava mudanças de pressão e de volume. A partir deste conceito, Lord Rayleigh ^[25] afirmou em 1881 que “a fonte primeira do sinal fotoacústico em discos finos e flexíveis é dada por sua vibração mecânica como consequência do aquecimento desigual gerado ao ser iluminado periodicamente”.

Graham Bell verificou que quando a luz modulada era incidida em uma amostra porosa, suas partículas se expandiam provocando um ciclo de expulsão e absorção do ar nesses poros. Rayleigh e Graham Bell foram contestados por Preece ^[26], que após suas experiências sugeriu a contração e a expansão do gás dentro da célula fotoacústica como sendo as causadoras do efeito. Além disso, Mercadier ^[27] propôs que o aquecimento periódico fazia vibrar a camada de gás em contato com a amostra. Esses são os dois processos que mais se aproximam dos mecanismos de geração do efeito fotoacústico como ele é entendido atualmente.

Ao utilizar o próprio ouvido como sistema de detecção, em razão da inexistência de detectores, não era possível obter dados quantitativos a partir do arranjo experimental de Graham Bell, o que fez do efeito naquele momento apenas uma curiosidade.

Com a invenção do microfone, a pesquisa envolvendo o efeito fotoacústico foi então retomada, inicialmente no estudo de gases. No entanto, somente na década de 70 do século passado é que, com a melhoria dos microfones e com a descrição teórica do efeito fotoacústico em sólidos, o efeito passou a ser muito utilizado na pesquisa científica como uma ferramenta importante para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de materiais.

Parker ^[28], Rosencwaig ^[29] e Gersho ^[30] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica para amostras sólidas que permitiu o desenvolvimento de toda a teoria que descreve o fenômeno. Em seus experimentos, eles demonstraram que o responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica, tratando-se portanto, de um efeito fototérmico. Assim, a técnica passou a ser empregada nas mais diversas aplicações ^[30].

4.2 Geração do sinal fotoacústico

O efeito fotoacústico é gerado a partir do processo de absorção óptica de uma amostra inserida em uma célula fechada contendo gás. Essa amostra quando converte a energia absorvida em calor, gera uma variação de temperatura no interior da célula resultando em uma variação de pressão no gás em contato com a amostra. Ao se utilizar excitação modulada, este processo resulta na geração do sinal fotoacústico. Trata-se então, de um processo de interação em que as propriedades ópticas e térmicas da amostra definem a natureza do sinal fotoacústico gerado. Portanto, antes de apresentar os detalhes sobre a geração do sinal fotoacústico, serão discutidos os comportamentos óptico e térmico da amostra.

À medida que penetra na amostra o feixe de luz tem sua intensidade diminuída. Essa redução na intensidade do feixe obedece à lei exponencial de Beer. A distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de $1/e$ caracteriza a “absorção óptica do material”. O parâmetro l_β está relacionado com a absorção óptica da amostra e é denominado “comprimento de absorção óptica”. Sua definição é dada por: $l_\beta = 1/\beta$, em que β é o coeficiente de absorção óptica. A Figura 4.2 mostra as três classificações que uma dada amostra pode receber em termos de sua absorção óptica e de sua espessura l_s .

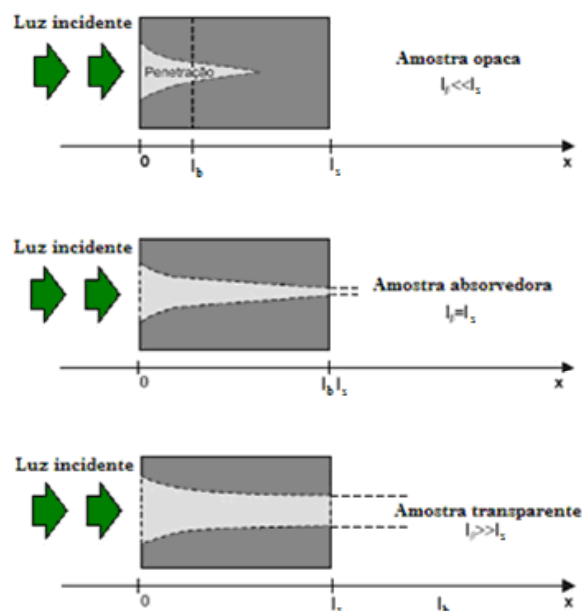


Figura 4.2: Classificação do comportamento óptico das amostras [24].

Uma vez classificada a amostra em termos do comprimento de absorção óptica, é necessário estabelecer como o calor gerado pode contribuir para o aumento de pressão na célula, ou seja, para a geração do sinal fotoacústico. Atualmente, sabe-se que o sinal fotoacústico pode ser gerado por pelo menos quatro mecanismos principais, sendo eles: difusão térmica ^{[31][32]}, expansão térmica, efeito termoelástico e efeito fotobárico.

Difusão térmica:

Neste mecanismo o calor periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada se difunde através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás ^[33], conforme ilustra a Figura 4.3 . Há então o aquecimento de uma fina camada de gás em contato com a amostra que passa a se expandir e a se contrair periodicamente como um pistão vibratório gerando uma onda de pressão no interior da câmara fechada ^[34]. A variação de pressão é detectada por um microfone acoplado ao sistema, resultando no sinal fotoacústico. Este processo é denominado pistão simples.

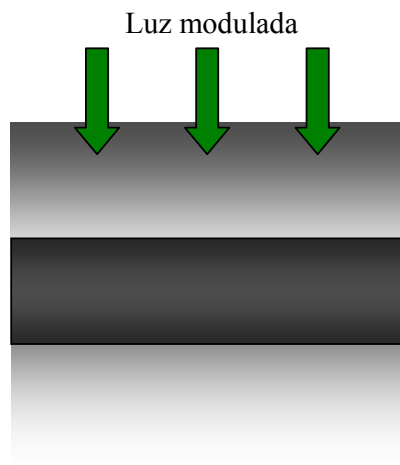


Figura 4.3: Difusão térmica.

Expansão térmica:

A expansão térmica foi estudada por McDonald e Wetzel ^[35]. Neste estudo eles investigaram amostras de espessuras grandes e com baixo coeficiente de absorção óptica. Neste tipo de mecanismo, o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo periódico de contração e expansão, conforme ilustra a Figura 4.4, dando origem à variação de pressão no gás. Neste caso, o sinal gerado depende da temperatura média que a energia incidente induz ao longo da amostra e não da camada fronteira, como ocorre no mecanismo de difusão térmica.

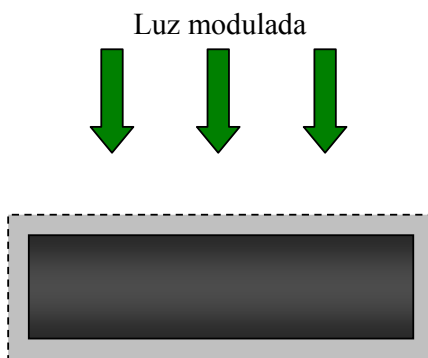


Figura 4.4: Expansão térmica.

Flexão termoelástica:

Este tipo de mecanismo está presente em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano. A absorção de radiação é maior na superfície uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material. Há então um gradiente de temperatura que faz com que planos situados em profundidades diferentes sofram dilatações térmicas diferentes. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente gerando uma onda de pressão no gás, conforme mostra a Figura 4.5. Este mecanismo pode ainda ser gerado em amostras opacas dependendo do regime de frequência utilizado, da espessura da amostra e se a mesma estiver com as bordas fixas.

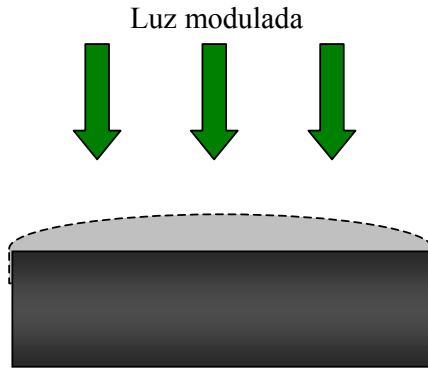


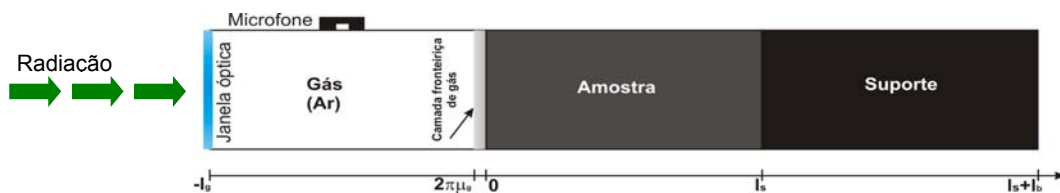
Figura 4.5: Flexão termoelástica.

Efeito fotobárico:

Este efeito foi estudado por Korpium e Büchner ^[36] e refere-se à variação adicional do sinal fotoacústico induzida pelo volume de gás residual gerado no interior da célula fotoacústica por amostras fotoquimicamente ativas, ou seja, com trocas gasosas entre a amostra e o gás da célula fotoacústica. O principal estudo em que este mecanismo está presente é a avaliação “*in vivo*” da atividade fotossintética de plantas.

4.3 Modelo RG para a difusão térmica

O modelo de difusão térmica para descrever quantitativamente o efeito fotoacústico em amostras sólidas (Sinal Fotoacústico - PA) foi proposto por Rosenwaig e Gersho (RG) em 1976 ^[30]. As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser classificadas em térmicas, ópticas e geométricas, constituindo a base da teoria. A Figura 4.6 mostra um esquema unidimensional da célula fotoacústica.

Figura 4.6: Esquema da célula fotoacústica de RG, 1976 ^[23].

Essa célula fotoacústica é projetada de modo a permitir que uma amostra possa ser inserida em seu interior. Ela possui uma câmara fechada contendo gás, geralmente o ar, uma janela de vedação transparente por onde se incide um feixe de luz modulada e um microfone para detectar as conseqüentes flutuações de pressão no gás resultante do processo de modulação da luz incidente na amostra.

No modelo de difusão proposto por Rosenwaig e Gersho, assume-se que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz. Para facilitar o entendimento das equações, serão definidos alguns parâmetros físicos conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros físicos. Em que o “i” é o meio considerado: amostra (s), suporte (b) e gás (g) [37].

Grandezas	Denominação	Unidade
Geométricas		
l_s	Comprimento da amostra	cm
l_b	Comprimento do suporte	cm
l_g	Comprimento do gás	cm
Físicas		
k_i	Condutividade térmica	W/cmK
ρ_i	Densidade de massa	g/cm ³
C_i	Calor específico	J/gK
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividade térmica	cm ² /s
$a_i = (\omega / 2 \alpha_i)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1 / a_i$	Comprimento de difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1+j) a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	cm ⁻¹
β	Coefficiente de absorção óptica	cm ⁻¹
$l_\beta = 1 / \beta$	Comprimento de absorção óptica	cm
e	Coefficiente de expansão térmica	μstrain / °C

De acordo com o modelo de RG a flutuação de pressão dentro da câmara é determinada pela distribuição de temperatura no sistema gás-amostra-suporte. Assume-se ainda uma radiação modulada com forma senoidal e com frequência angular $\omega = 2\pi f$. A intensidade incidente na amostra é dada por:

$$I(t) = I_0 e^{i\omega t} \quad (4.1)$$

Sendo que I_0 é a intensidade de luz incidente ^[30]. A absorção da luz incidente pela amostra é dada pela Lei de Beer:

$$I(x,t) = I(t)e^{-\beta x} \quad (4.2)$$

Rosencwaig e Gersho resolveram a equação de difusão térmica para os três meios descritos na Figura 4.6. A equação de difusão térmica para o caso unidimensional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad (4.3)$$

Trata-se de uma equação diferencial de primeira ordem no tempo, sendo que $f(x,t) = (1/k_i)(\partial/\partial x)I(x,t)$ representa o termo da fonte de calor. O sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito de tal forma que:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - \frac{\beta}{2k} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_s \text{ (amostra)} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} = 0 \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad \text{(gás)} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} = 0 \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b \text{ (suporte)} \quad (4.6)$$

Nas Equações (4.5) e (4.6) não é utilizado o termo $f(x,t)$, pois o modelo de RG considera que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte. O resultado obtido para a distribuição média de temperatura modulada no gás “ T_g ” é descrito pela Equação (4.7).

$$T_g(x,t) = \theta(x)e^{i\omega t} \quad (4.7)$$

As condições de contorno de Rosenwaicg-Gersho para a continuidade do fluxo de calor e temperatura na interface amostra-gás são:

$$T_m = T_n \quad (\text{temperatura}) \quad (4.8)$$

$$k_m \frac{d}{dx} T_m = k_n \frac{d}{dx} T_n \quad (\text{fluxo de calor}) \quad (4.9)$$

Sendo m e n meios adjacentes. Aplicando as condições de contorno, a temperatura na superfície da amostra na interface amostra-gás é dada por:

$$\theta(0) = \frac{\beta_s I_0}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta_s l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (4.10)$$

Em que $\theta(0)$ é a temperatura na superfície da amostra e os parâmetros de acoplamento são definidos por: $b = k_b a_b / k_s a_s$, $g = k_g a_g / k_s a_s$ e $r = (1-i)\beta / 2a_s$.

Visto que a principal fonte do sinal fotoacústico é a transferência periódica de calor do sólido para o gás (em $x=0$), a temperatura ao longo da coluna de gás oscila no tempo e depende da distância à interface amostra-gás. Este processo periódico de difusão produz uma variação também periódica da temperatura dada pela solução da Equação (4.7).

$$T_g(x,t) = \theta(0)e^{-\sigma_s x} e^{i\omega t} \quad (4.11)$$

A temperatura no gás atenua-se rapidamente à medida que se aumenta a distância da superfície da amostra, ou seja, a espessura térmica do gás que contribui para a geração do sinal PA é $2\pi\mu_g$. Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula devido ao movimento periódico do pistão é calculada a partir da lei do gás adiabático. O resultado é dado por:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} \quad (4.12)$$

Sendo que o sinal fotoacústico é a parte não temporal de δP . Com P_0 e T_0 sendo a pressão e a temperatura iniciais, respectivamente. O parâmetro $\gamma = C_p / C_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e a volume constantes e $\theta(0)$ é dada pela Equação (4.10).

A Equação (4.12) pode ser simplificada a partir de casos limites de acordo com a opacidade térmica e óptica da amostra ^[30]. A Tabela 4.2 descreve os casos especiais do sinal PA para melhor entendimento do modelo de Rosencwaig-Gersho.

Tabela 4.2: Casos especiais do Sinal (S_f) PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho ^[10].

TERMICAMENTE GROSSO		TERMICAMENTE FINO	
$l_s \gg \mu_s$		$l_s \ll \mu_s$	
transparente	opaco	transparente	opaco
$l_\beta \gg l_s \gg \mu_s$	$l_s \gg l_\beta \gg \mu_s$	$l_s \ll l_\beta \ll \mu_s$	$l_s \ll \mu_s \ll l_\beta$
$S_f = \frac{-S_0 I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2} k_s \omega^{1/2}} (1+i)$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_s}{2\sqrt{2} k_s \omega^{1/2}} i$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \beta l \mu_b}{2\sqrt{2} k_b \omega^{1/2}} i$	$S_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_b}{2\sqrt{2} k_b \omega^{1/2}} i$
$S_f \sim f^{-3/2}$	$S_f \sim f^{-1}$	$S_f \sim f^{-1}$	$S_f \sim f^{-1}$

Uma amostra é considerada termicamente grossa quando sua espessura $l_s \gg \mu_s$, ou seja, $l_s > 2\pi\mu_s$, de tal maneira que as propriedades térmicas do suporte não interferem no sinal fotoacústico. Já para uma amostra termicamente fina, $l_s \ll \mu_s$, a atenuação da oscilação térmica é desprezível para o calor gerado em qualquer ponto na amostra. Desta forma é possível escolher a região de espessura térmica pela faixa

de frequência ou pela espessura da amostra uma vez que a frequência de corte, f_c , (definida mais adiante) está relacionada com esta grandeza.

Especificando o mecanismo de geração do sinal é possível ajustar parâmetros nas funções do sinal ou da fase e obter grandezas físicas do material como difusividade térmica, coeficiente de absorção óptica, tempo de relaxação, etc.

Definindo $\mu_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2}$ com $\omega=2\pi f$ em que f é a frequência de modulação da radiação incidente, tem-se o parâmetro α_s , que é a constante de difusão denominada difusividade térmica do material. Desta equação, nota-se que uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa apenas aumentando-se a frequência de modulação f da luz. Denomina-se frequência de corte f_c ^[38] a frequência na qual ocorre essa transição. Pela análise do sinal S_f respectivo para cada condição óptica na Tabela 4.2, pode-se obter um gráfico ilustrativo da dependência termicamente fina e grossa para amostras opticamente opacas e transparentes como mostra a Figura 4.7.

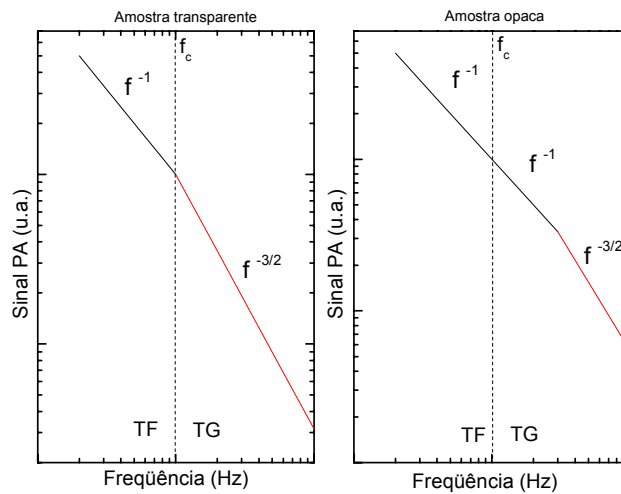


Figura 4.7: Simulação da dependência do sinal fotoacústico em relação à frequência usando a geometria de RG ^[39]. (TF = Termicamente fino; TG = Termicamente grosso).

Na Figura 4.7 nota-se duas inclinações diferentes. Essa transição é a definição da frequência de corte dada por:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (4.13)$$

Ao aumentar a frequência de modulação, o sinal fotoacústico é gerado em camadas cada vez mais superficiais permitindo que se efetue um perfil de profundidade no material a partir da análise, por exemplo, de uma dada amostra com duas camadas, como mostra a Figura 4.8.

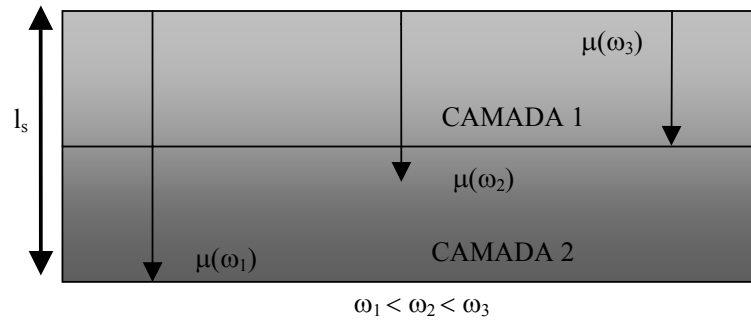


Figura 4.8: Perfil de profundidade com camadas superficiais na amostra.

Em outras palavras, quanto maior a frequência de modulação da luz incidida na amostra para excitação, menor será a espessura de prova que gerará o sinal fotoacústico. Ao contrário, se a frequência de modulação da luz for baixa, o sinal será gerado por uma espessura de prova maior na amostra.

4.3.1 Célula fotoacústica aberta (OPC)

Nessa técnica o sinal fotoacústico é detectado por um microfone de eletreto de volume mínimo proposto por da Silva ^[40], sendo que uma de suas principais vantagens está no baixo custo do microfone.

A amostra a ser analisada (material absorvedor) é fixada diretamente sobre um microfone comercial de eletreto formando a célula fotoacústica ^[41]. A Figura 4.9 mostra o esquema da célula fotoacústica (OPC).

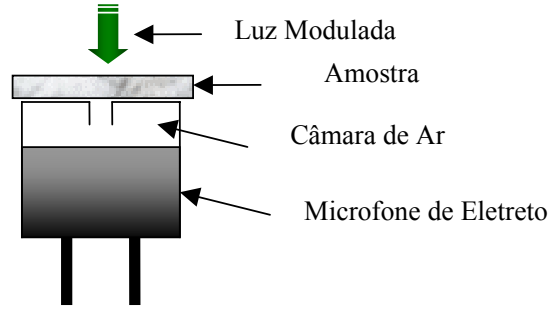


Figura 4.9: Esquema da célula fotoacústica aberta (OPC) [10].

A luz modulada pode ser tanto um laser de He-Ne como também uma lâmpada de tungstênio entre outras fontes de radiação [42], uma vez que esta técnica é baseada na absorção superficial da luz na condição em que o coeficiente de absorção óptica é representado por uma função delta denominada β_s . Como consequência, o sinal PA é induzido pelo calor gerado na superfície da amostra que, ou se propaga através da mesma até atingir e aquecer o gás via mecanismo de difusão térmica, ou induz flexão termoelástica em razão das bordas estarem presas no suporte.

O modelo teórico para o mecanismo de difusão térmica para esta célula aberta é o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho para a determinação de flutuações periódicas de pressão na célula fotoacústica, podendo ser mais uma vez resolvido por equações de difusão térmica acopladas.

Sendo assim, a expressão geral para o sinal fotoacústico no modelo RG na configuração de iluminação traseira em que a absorção ocorre na superfície da amostra, é a parte não temporal da expressão da variação de pressão δP induzida pelo processo de excitação, como segue:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (4.14)$$

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

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g l_s k_s f^{3/2}} e^{i(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \quad (4.15)$$

Isto implica que a amplitude do sinal fotoacústico varia com $f^{-3/2}$ quando a frequência de modulação aumenta. Para o caso termicamente grosso (TG) $\mu_s \ll l_s$, a amplitude de oscilação da temperatura na interface amostra-gás se reduz à equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s f} \exp \left[-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2} \right] e^{i \left(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s \right)} \quad (4.16)$$

Para a amostra termicamente grossa, a amplitude do sinal fotoacústico (S) que decresce exponencialmente com $f^{1/2}$ é dada por:

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (4.17)$$

Sendo que:

$$b = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}} \quad (4.18)$$

A difusividade térmica α_s pode ser obtida por meio do ajuste do sinal fotoacústico para se obter o coeficiente b . Assim, com a espessura da amostra a Equação (4.18) pode ser utilizada para o cálculo da difusividade térmica.

4.3.2 Contribuição termoelástica

Conforme descrito anteriormente, a existência de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra causa o efeito de curvatura termoelástica e expansão térmica na direção do eixo z dessa amostra. Esse efeito, em geral é dominante em altas frequências de modulações. A Figura 4.10 mostra o esquema da contribuição termoelástica.

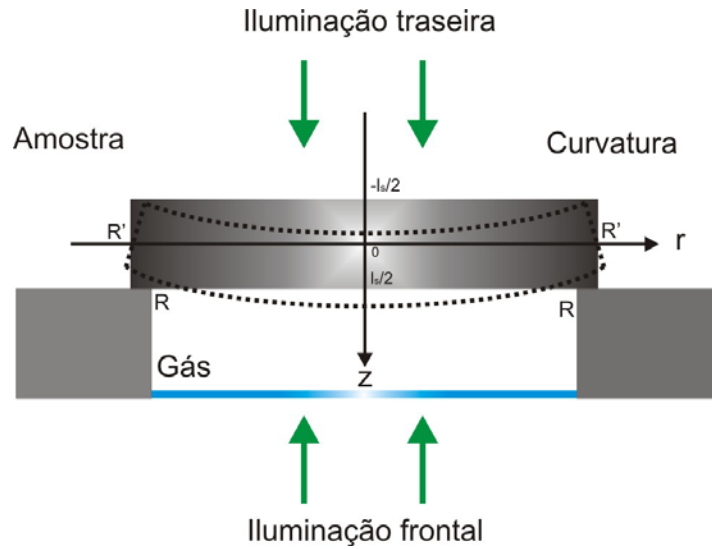


Figura 4.10: Demonstração da contribuição termoelástica em uma amostra.

A contribuição termoelástica para o sinal fotoacústico foi demonstrada recentemente por Rousset e colaboradores [43]. O modelo teórico proposto sugere uma solução geral e prevê deslocamentos em duas direções distintas na amostra.

- u_r direção radial
- u_z direção normal ao plano da amostra

Rousset sugeriu que os deslocamentos da amostra nas direções radial e normal ao plano poderiam ser escritos como:

$$u_r(r, z) = r\alpha_T((\tau) + (T)) \quad (4.19)$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left[\frac{R^{12} - r^2}{2}(\tau) + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} l_s(T) - \frac{\nu}{1 - \nu} \left(\left(z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) (\tau) + 2 \left(z - \frac{l_s}{2} \right) (T) \right) \right] \quad (4.20)$$

Sendo (τ) o valor médio do gradiente de temperatura na amostra e (T) o valor médio da temperatura na direção z . As equações são escritas na forma:

$$(\tau) = \frac{12}{l_s^3} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} z\theta_s dz \quad (4.21)$$

$$(T) = \frac{1}{l_s} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} \theta_s dz \quad (4.22)$$

A solução geral na forma integral para a temperatura na superfície da amostra é dada por:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}, t\right) = \frac{-1}{k_s \sigma_s} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} \left[\frac{(b-1)e^{-\sigma_g\left(z+\frac{l_g}{2}\right)} - (b+1)e^{\sigma_g\left(z+\frac{l_g}{2}\right)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_g l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_g l_s}} \right] f(z, t) dz \quad (4.23)$$

Sendo que: $b = k_b a_b / k_s a_s$ e $g = k_g a_g / k_s a_s$. A partir dessa equação, θ_s pode ser calculado considerando uma profundidade z_0 . O termo que representa a fonte de calor é dado por:

$$f(z_0) = -\beta_s I_0 \delta(z_0) \quad (4.24)$$

Substituindo a equação (4.24) em (4.23) obtém-se:

$$\theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta_s I_0}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh\left[\sigma_s\left(z \pm \frac{l_g}{2}\right)\right]}{\sinh h(\sigma_s l_s)} \quad (4.25)$$

Sendo que β_s é o coeficiente de absorção adimensional, “+” representa o sinal para uma incidência frontal e “-” para uma incidência traseira. Para essa geometria os parâmetros utilizados que não foram listados anteriormente são:

Tabela 4.3: Parâmetros utilizados e não definidos na lista de símbolos.

Parâmetros	Definição
r	Coordenada radial
z	Coordenada normal
R'	Raio da amostra
R	Raio da célula
α_T	Coefficiente de expansão térmica da amostra
v	Razão de Poisson

Como no estudo desse trabalho houve apenas a incidência traseira, as equações demonstradas a partir daqui serão somente para esse caso específico.

Substituindo a equação (4.25) na equação (4.21) e na equação (4.22), pode-se analisar o deslocamento $u_z = (r, z)$. Na região de frequência na qual a amostra é considerada termicamente grossa ($\mu_s \ll l_s$), o efeito de curvatura termoelástico por si mesmo é dominante quando $R > l_s$ e o valor de $u_z(r, z)$ em $z = l_s/2$ pode ser escrito como:

$$u_z\left(r, \frac{l_s}{2}\right) = \alpha_T \left[\frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3 \sigma_s^3 k_g} \beta I_0 \left(\frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (4.26)$$

A contribuição deste deslocamento para a pressão na célula é dada por:

$$P_c = \frac{\gamma P_0}{V_0} \int_0^{R'} 2\pi \mu_g u_z\left(r, \frac{l_s}{2}\right) dr \quad (4.27)$$

ou seja,

$$P_c = \frac{3\gamma P_0 \beta I_0 R^4}{R^2 l_s^3 \sigma_s^2 k_s l_g \sigma_g} \alpha_T \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \quad (4.28)$$

$$P_c = C_1 C_2 \frac{1}{\sigma_s^2 \sigma_g} \left(\frac{\cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \quad (4.29)$$

$$\text{Sendo } C_1 = \frac{\gamma P_0 \beta I_0}{T_0 k_s l_g}, \text{ então } C_1 C_2 = \frac{3\gamma P_0 \beta I_0 R^4}{R^2 l_s^3 k_s l_g} \alpha_T \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

4.3.3. Equação completa com os mecanismos de difusão térmica e efeito termoelástico

O próximo passo é somar as duas equações correspondentes ao mecanismo de difusão térmica e ao efeito termoelástico para a obtenção da equação completa que descreve o sinal fotoacústico para o método de célula aberta. Tomando a parte não temporal da Equação (4.14), a pressão devida ao efeito de difusão do calor é dada por:

$$P_d = \frac{\gamma P_0}{T_0 l_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_s \left(\frac{l_s}{2} \right) e^{-\sigma_s z} dz \quad (4.30)$$

Usando $\theta_s(l_s/2)$ dado na equação (4.25), tem-se:

$$P_d = \frac{\gamma P_0 \beta I_0}{T_0 k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} \quad (4.31)$$

$$P_d = C_1 \frac{1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} \quad (4.32)$$

Assim, finalmente as equações (4.29) e (4.32) para os dois mecanismos de geração de sinal podem ser escritas em termos de exponenciais de tal forma que ^[37]:

$$P_c = C_1 C_2 \frac{1}{\sigma_s^2 \sigma_g} \left[\frac{\left(\frac{e^{-\sigma_s l_s}}{2} + \frac{e^{\sigma_s l_s}}{2} \right) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s l_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s l_s} \right) - 1}{\left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s l_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s l_s} \right)} \right] \quad (4.33)$$

$$P_d = C_1 \frac{1}{\sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\left(-\frac{1}{2} e^{-\sigma_s l_s} + \frac{1}{2} e^{\sigma_s l_s} \right)} \quad (4.34)$$

Segundo McDonald e Wetzel ^[35], a pressão total na célula é dada por:

$$P = P_d + P_c \quad (4.35)$$

Sabendo que $\sigma_s = (1+i)a_s$ e $\sigma_g = (1+i)a_g$ e também que,

$$a_s = \frac{1}{\mu} \quad (4.36)$$

$$\mu = \left(\frac{\alpha}{\pi f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.37)$$

Substituindo a equação (4.37) na equação (4.36), obtém-se o valor do coeficiente de difusão térmica $a_s = (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$ e $a_g = (\pi f / \alpha_g)^{1/2}$. Sabendo ainda que o sinal é dado pela expressão:

$$S = (P * P^*)^{\frac{1}{2}} \quad (4.38)$$

Substituindo a equação (4.35) na equação (4.38), obtém-se a equação geral para o sinal fotoacústico contendo a contribuição termoelástica mais a contribuição térmica. Assim, o modelo dado pela Equação (4.38) é:

$$S = \frac{C_1}{4a_g a_s^2 (\cos(2a_s l_s) - \cosh(2a_s l_s))^{1/2}} \left\{ -4(2a_s^2 - 2a_s C_2 + C_2^2) + \right. \\ C_2^2 (-2 + a_s^2 l_s^2) \cos(2a_s l_s) + C_2 \left[-C_2 (2 + a_s^2 l_s^2) \cosh(2a_s l_s) - \right. \\ \left. 2a_s C_2 l_s \sin(2a_s l_s) - 4a_s (-2a_s + C_2) l_s \cos(a_s l_s) + 2 \sin(a_s l_s) \sinh(a_s l_s) + \right. \\ \left. \left. 4 \cosh(a_s l_s) (2(-a_s + C_2) \cos(a_s l_s) + a_s C_2 l_s \sin(a_s l_s) + a_s C_2 l_s \sinh(a_s l_s)) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.39)$$

Embora a contribuição termoelástica normalmente se manifeste em altas frequências, alguns materiais podem apresentar esse efeito em frequências mais baixas como será apresentado no Capítulo 6 para as amostras estudadas neste trabalho. A Figura 4.11 mostra uma simulação realizada com a equação (4.39) variando-se os parâmetros referentes às contribuições de difusão térmica e termoelástica. Os parâmetros utilizados para a simulação estão indicados na figura.

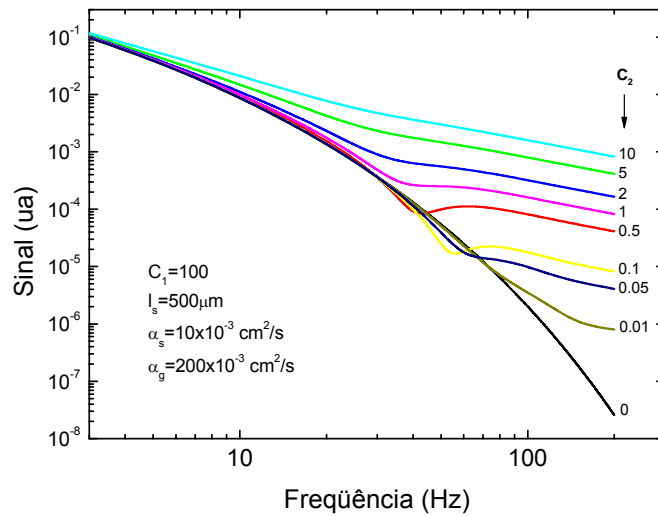


Figura 4.11: Simulação da contribuição de difusão térmica juntamente com a contribuição termoelástica.

A curva para $C_2=0$ mostra apenas a contribuição de difusão térmica para a variação de pressão na célula. À medida que o parâmetro C_2 é considerado, há uma mudança na forma da curva do sinal que aumenta para a região de frequências mais altas e diminui para as mais baixas. Essa mudança na forma do sinal é referente à contribuição termoelástica já que o parâmetro C_2 está conectado apenas com esse mecanismo de geração do sinal fotoacústico.

Portanto, a Equação (4.39) pode ser empregada para ajustar os dados experimentais do sinal fotoacústico em função da frequência, determinados a partir do método da célula aberta. A possibilidade de haver contribuição termoelástica e difusão térmica nos resultados obtidos neste trabalho será discutida no capítulo 7.

Capítulo 5

Materiais e métodos

5.1 Descrição e preparação das amostras

Foram estudados três tipos de conjuntos de materiais: CER, MTA-Angelus e cimento comercial Portland, sendo que o último foi estudado para simples comparação entre as propriedades medidas.

As amostras do cimento CER foram preparadas a partir de diferentes granulações do pó e feitas na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP). As amostras do MTA-Angelus e cimento Portland foram preparados em nosso laboratório. Todas as amostras foram preparadas em formato de pastilhas.

5.1.1 Amostras do cimento CER

O material CER é basicamente composto de pó de clínquer misturado a uma emulsão gelatinosa que confere à mistura uma melhor consistência de trabalho melhorando o tempo de presa se comparado ao MTA-Angelus ^{[1][44]}.

Para a separação do pó com diferentes granulações foram utilizadas peneiras com as seguintes malhas: 25 μ m, 38 μ m, 45 μ m e 53 μ m. As amostras obtidas a partir dos pós com estas diferentes granulações foram então denominadas: CER25, CER38, CER45 e CER53.

Na preparação das pastilhas foi usado um anel de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro interno e 2 mm de espessura. O pó de clínquer foi misturado à emulsão e manipulado com uma espátula de inox sobre um placa de vidro. Além disso, a concentração da emulsão também foi variada entre 140 μ l/600mg e 170 μ l/600mg, ou seja, para cada conjunto CER foram feitas quatro pastilhas para cada concentração de emulsificante.

Houve conjuntos em que foram feitas mais de uma pastilha variando somente a espessura, mesmo porque foi difícil conseguir a mesma espessura para todas as amostras. Após a mistura, a pasta foi colocada dentro do molde sobre uma placa de metal. Em seguida o molde e o material foram mantidos em um gabinete a 37°C com umidade relativa entre 95% e 100% durante sete dias.

O tempo de presa foi medido em trabalhos anteriores ^{[1][44]} utilizando uma agulha de Gilmore que possui uma ponta fina que penetra na amostra a partir de sua superfície. O tempo de presa é o período de tempo entre o início da mistura até quando a agulha não penetra mais na superfície do material ^[1]. A Figura 5.1 mostra uma fotografia do modo ilustrativo de medida utilizado para obter o tempo de presa do material.

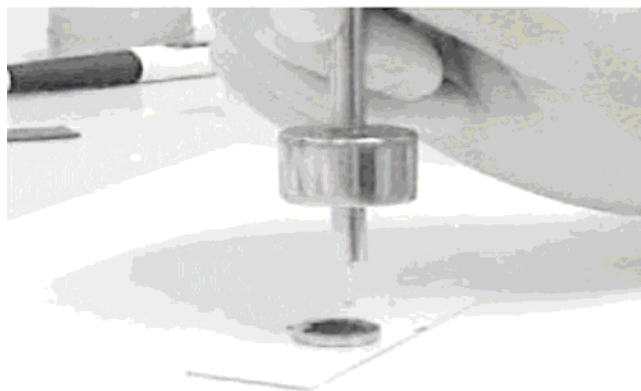


Figura 5.1: Fotografia ilustrativa do equipamento Gilmore utilizado para medir o tempo de presa do material ^[1].

Para o cimento CER o tempo de presa é da ordem de sete minutos enquanto que para o MTA-Angelus este intervalo é bem mais longo, da ordem de quinze minutos.

Para a utilização da célula aberta (OPC) na qual a amostra deve vedar a abertura da célula, foi necessário envernizar as pastilhas para evitar vazamento de ar através dos poros.

As medidas de calor específico foram realizadas em amostras sem verniz. Já para a densidade, as amostras tiveram de ser envernizadas por completo para que, ao serem imersas em água, não houvesse absorção de umidade.

As espessuras de cada uma das amostras, tanto as envernizadas como as sem verniz, foram medidas com o auxílio de um micrômetro digital. A Tabela 5.1 fornece detalhes de todos os conjuntos de amostras com suas respectivas espessuras e se eram com ou sem verniz.

Tabela 5.1: Descrição de todas as amostras com suas respectivas espessuras. Detalhe: s/ verniz = sem verniz e c/ verniz = com verniz. Os números ao lado das especificações de envernização especificam o número de amostras feitas.

Espessuras (μm)					
Amostras	c/ verniz 1	c/ verniz 2	s/ verniz 1	s/ verniz 2	s/ verniz 3
CER 25 140 μl	524.25	556.75	1254.5	1286.25	
CER 25 150 μl	467.25	373.25	1194		
CER 25 160 μl	358.25	350.75			
CER 25 170 μl	399.5 μ	450	254		
CER 38 140 μl	491.25	462.25	1285.75		
CER 38 150 μl	454.75		498.75	1334.5	1189.75
CER 38 160 μl	341.25	425.75			
CER 38 170 μl	476		1184	1161.75	
CER 45 140 μl	384	452	712.25		
CER 45 150 μl	411.75				
CER 45 160 μl	463.5	492	531.25	312	
CER 45 170 μl	305		446.5	1299.25	
CER 53 140 μl	787				
CER 53 150 μl	714				
CER 53 160 μl	590				
CER 53 170 μl	624				

Nas medidas de difusividade térmica com célula aberta (OPC) foram utilizadas apenas as amostras envernizadas. Essas amostras estão descritas na Tabela 5.2 e seus aspectos físicos podem ser vistos na Figura 5.2.

Tabela 5.2: Descrição das amostras utilizadas nas medidas de difusividade térmica.

Espessuras (μm)			
Amostras	c/ verniz 1	c/ verniz 2	
CER 25 140 μl	524.25	556.75	
CER 25 150 μl	467.25	373.25	
CER 25 160 μl	358.25	350.75	
CER 25 170 μl	399.5	450	
CER 38 140 μl	491.25	462.25	
CER 38 150 μl	454.75		
CER 38 160 μl	341.25	425.75	
CER 38 170 μl	476		
CER 45 140 μl	384	452	
CER 45 150 μl	411.75		
CER 45 160 μl	463.5	492	
CER 45 170 μl	305		
CER 53 140 μl	787		
CER 53 150 μl	714		
CER 53 160 μl	590		
CER 53 170 μl	624		









































Amostras	c/ verniz 1	c/ verniz 2	s/ verniz 1	s/ verniz 2	s/ verniz 3
Cer25 140 μl					
Cer25 150 μl					
Cer25 160 μl					
Cer25 170 μl					
Cer38 140 μl					
Cer38 150 μl					
Cer38 160 μl					
Cer38 170 μl					
Cer45 140 μl					
Cer45 150 μl					
Cer45 160 μl					
Cer45 170 μl					
Cer53 140 μl					
Cer53 150 μl					
Cer53 160 μl					
Cer53 170 μl					

Figura 5.2: Aspecto visual das pastilhas.

As amostras utilizadas nas medidas de calor específico a partir do calorímetro de relaxação térmica estão descritas na Tabela 5.3 e também podem ser visualizadas na Figura 5.2.

Tabela 5.3: Amostras para as medidas de calor específico.

Espessuras (μm)			
Amostras	c/ verniz 1	s/ verniz 1	s/ verniz 2
CER 25	140 μl	1254.5	
CER 38	140 μl	1285.75	
CER 45	170 μl		1299.25
CER 53	140 μl	787	

E por último, as descrições das amostras utilizadas para medir a densidade pelo Princípio de Arquimedes estão descritas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Amostras para as medidas de densidade.

Espessuras (μm)				
Amostras	c/ verniz 1	s/ verniz 1	s/ verniz 2	s/ verniz 3
CER 25	140 μl		1286.25	
CER 38	150 μl			1189.75
CER 45	140 μl	712.25		
CER 53	150 μl	714		

5.1.2 Amostras do cimento Portland

O procedimento para a preparação das amostras do cimento Portland foi semelhante ao tratamento feito com o cimento CER, diferindo apenas na utilização de uma peneira $<44\mu\text{m}$ para se obter uma granulação aproximada àquela da pastilha do cimento CER. A proporção utilizada no preparo das amostras foi de 600mg de pó para 170 μl de água destilada. O molde utilizado foi uma chapa de aço inox com 4 orifícios de 550 μm de espessura por 6mm de diâmetro.

O molde foi apoiado em uma chapa de vidro e a mistura manipulada com uma espátula de inox em um recipiente também de vidro. A secagem durou aproximadamente 6 horas em temperatura ambiente. Essas pastilhas foram então removidas do molde com cautela para efetuar as medidas na célula aberta (OPC).

5.1.3 Amostras MTA Angelus

As amostras MTA-Angelus foram preparadas de modo semelhante ao cimento Portland e colocadas em um molde com a forma de uma chapa de aço inox de 550 μm de espessura por 6mm de diâmetro como ilustra a Figura 5.3.

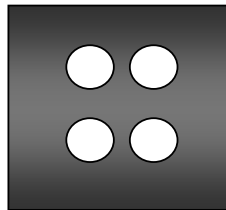


Figura 5.3: Ilustração do molde de aço inox utilizado no preparo das amostras.

A embalagem do MTA-Angelus contém uma pá medidora de pó e um tubo de água destilada para o preparo da massa. O fabricante recomenda o uso de uma porção de pó por gota de água destilada espatulando por 30 segundos ^[17]. No caso das amostras estudadas neste trabalho, a proporção utilizada não foi a mesma descrita na embalagem mas sim de 200mg de pó para 57 μl de água destilada (memsma preparação de 170 μl /600mg do CER) obtendo uma pastilha de 727 μm de espessura.

As amostras preparadas foram armazenadas em temperatura e umidade ambiente por 20 horas antes de serem utilizadas nas medidas de difusividade, calor específico e densidade.

5.2 Medidas de difusividade térmica

A Figura 5.4 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica pelo método denominado célula aberta (OPC).

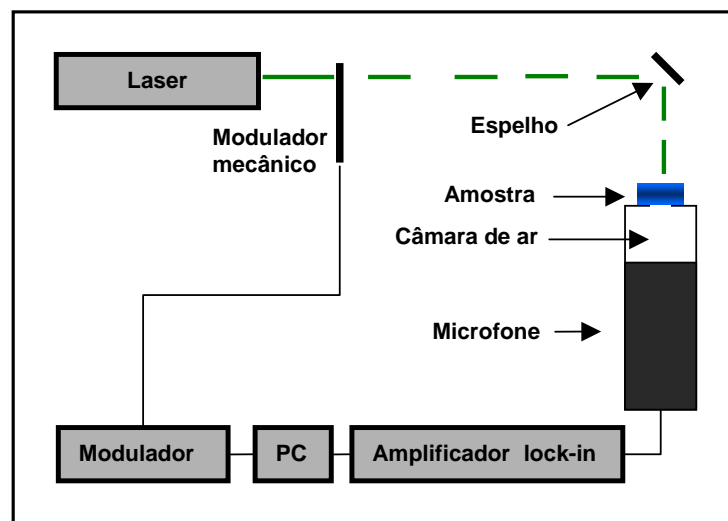


Figura 5.4: Arranjo experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica.

A fonte de radiação utilizada foi um laser semiconductor da marca B&W Tek, de 100mW de potência. A luz é modulada por um chopper (modelo SR540, Stanford Research Systems). O amplificador Lock in é da marca Stanford Research Systems, modelo SR830 DPS.

A amostra é colocada sobre a câmara de ar na célula OPC no intuito de vedação. Para que haja uma fixação eficaz da amostra, é necessária a aplicação de graxa de vácuo ao redor do orifício da célula de tal forma que, ao colocar suavemente a amostra, apenas suas bordas permaneçam fixadas.

Esse arranjo experimental usa a câmara de ar frontal interna do microfone como uma célula fotoacústica convencional. A luz modulada ao incidir sobre a amostra é totalmente absorvida na superfície por se tratar de um material opaco em

termos de absorção óptica. O calor gerado se propaga através da amostra e atinge o gás, para em seguida induzir flutuação periódica de temperatura, gerando a variação de pressão detectada pelo microfone.

Entre as vantagens desta célula em relação à célula fotoacústica convencional, estão seu baixo custo, fácil manuseio, além de possuir uma câmara de ar pequena para a captura do sinal fotoacústico. Como desvantagem, há dificuldades em estudar materiais semitransparentes e o fato da resposta do microfone não ser linear em baixa frequência.

A célula aberta é basicamente composta por um microfone de eletreto comercial, sendo que sua membrana de eletreto possui uma densidade de carga σ_0/cm^2 , uma constante dielétrica ϵ com espessura l_m e está separada da placa de metal por uma camada de ar com espessura s_1 , como mostra a Figura 5.5.

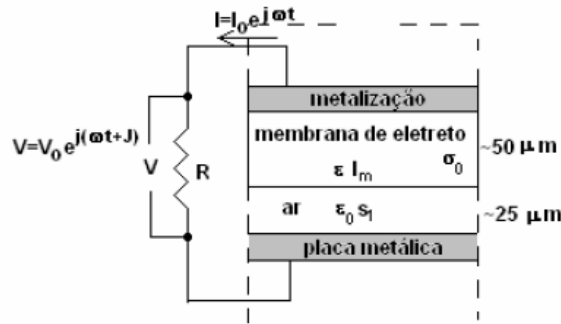


Figura 5.5: Esquema básico do mecanismo de funcionamento da célula aberta ^[45].

A onda sonora ao entrar em contato com a membrana de eletreto inicia uma vibração e, como consequência, a espessura s_1 se altera mudando os campos elétricos e induzindo cargas elétricas nas placas do capacitor, gerando uma voltagem V sobre o resistor R . O deslocamento do diafragma devido à onda sonora pode ser representado em s_1 como:

$$s_1 = l_b + \eta e^{i\omega t} \tag{5.1}$$

Em que $\eta e^{i\omega t}$ representa o deslocamento provocado pela variação de pressão $\delta P e^{i\omega t}$ e l_b é a espessura da camada de ar adjacente ao bloco metálico. Aplicando o teorema de Gauss nas interfaces ar-eletreto e ar-placa metálica, têm-se:

$$\varepsilon E - \varepsilon_0 E_0 = \sigma_0 \quad (5.2)$$

$$\varepsilon_0 E_0 = \sigma_i \quad (5.3)$$

Sendo que ε e ε_0 são respectivamente as constantes dielétricas do eletreto e do ar, e σ_i e σ_0 são as densidades do eletreto e da carga induzida, em que a carga induzida está relacionada com V por:

$$V = RA \frac{d\sigma_i}{dt} = RA\varepsilon_0 \frac{dE_0}{dt} \quad (5.4)$$

Em que A é a área da placa de metal. Aplicando a Lei de Ohm ao circuito tem-se:

$$E_0 = \frac{-\varepsilon V + l_m \sigma_0}{l_m + s_1 \varepsilon} \quad (5.5)$$

Diferenciando a equação (5.5) em relação ao tempo e usando a equação (5.4) para eliminar dE_0/dt , obtém-se:

$$RC \frac{dV}{dt} + \left[1 - \frac{RC\varepsilon}{l_m \varepsilon_0 + s_1 \varepsilon} \frac{ds_1}{dt} \right] V = RC \frac{l_m \sigma_0}{l_m \varepsilon_0 + s_1 \varepsilon} \frac{ds_1}{dt} \quad (5.6)$$

Sendo $C = A\varepsilon\varepsilon_0 / (l_m \varepsilon_0 + s_1 \varepsilon)$ correspondente à capacitância do microfone. Resolvendo a equação (5.6) em que s_1 é dado na equação (5.1), tem-se para $\eta \ll l_b$:

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \eta e^{i\omega t} \quad (5.7)$$

Obtém-se o deslocamento do diafragma resolvendo a equação de movimento para uma membrana circular ^[46]. Se a velocidade das ondas na membrana for menor que a velocidade do som no ar, a compressão e expansão da camada de ar serão as

mesmas em toda a extensão da membrana dependendo apenas do deslocamento médio que é dado por:

$$\bar{\eta} = \frac{l_b}{\gamma P_0} \delta P \quad (5.8)$$

Sendo que P_0 representa a pressão ambiente e γ é a razão entre os calores específicos C_p/C_v do ar. Então, a equação (5.7) que é a voltagem de saída do microfone fica:

$$V = \frac{l_b l_m \sigma_0}{l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0} \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t} \quad (5.9)$$

Como $\omega = 2\pi f$ (frequência angular de modulação), simplifica-se a equação (5.9) por:

$$V = V_0 \chi \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t} \quad (5.10)$$

Em que $V_0 = l_b l_m \sigma_0 / (l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0)$ é a voltagem dependente dos constituintes do microfone e $\chi = i\omega RC / (1 + i\omega RC)$. Seu módulo é dado por:

$$\bar{\chi} = \left| \chi^* \chi \right|^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega \tau_E}{\left[1 + (\omega \tau_E)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5.11)$$

Essa é a função resposta do microfone com $\tau_E = RC$.

As medidas de difusividade térmica foram realizadas entre 10 e 80Hz usando a técnica OPC. Como o microfone não possui uma resposta linear em baixa frequência é necessário normalizar o sinal fotoacústico com a função resposta do microfone. A resposta em frequência para o microfone está representada na Figura 5.6.

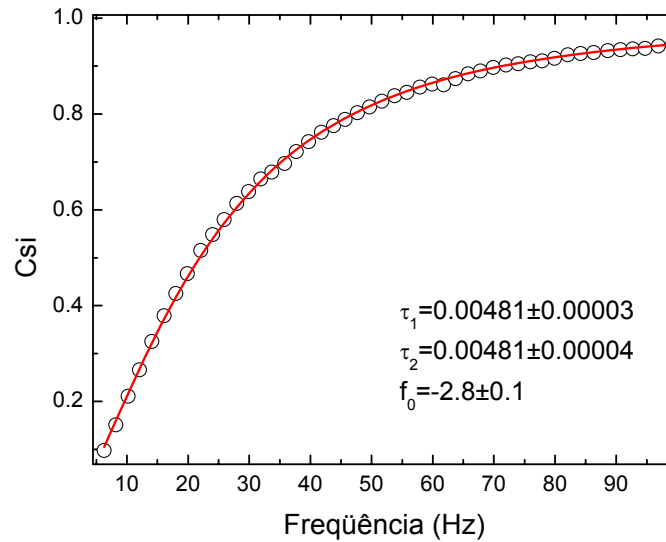


Figura 5.6: Resposta em frequência para o microfone obtida com uma amostra de alumínio $l_s = 60 \mu\text{m}$.

Para obter este tipo de curva de resposta é utilizada uma lâmina de alumínio de $60 \mu\text{m}$ de espessura por aproximadamente 6mm de diâmetro. A difusividade do alumínio é de $0,92 \text{cm}^2/\text{s}$, portanto, ele deve permanecer termicamente fino até frequências da ordem de 1KHz permitindo obter uma curva teórica utilizando a dependência $S_{\text{Teórico}} = K/f^{1/2}$, sendo K uma constante. A função resposta será $\chi = S_{\text{Alumínio}}/S_{\text{Teórico}}$ que pelo ajuste da equação (5.11) fornece as constantes de tempo capacitivo τ_E para o microfone e total. A função χ é praticamente constante para frequências acima de 100 Hz quando o sistema não é mais influenciado pela resposta do microfone.

5.3 Medidas da densidade a partir do método de Arquimedes

As medidas de densidade foram realizadas a partir do método de Arquimedes. Em função do alto índice de porosidade, foi necessário medir as massas de cada amostra antes e depois de envernizá-las. A medida das massas das amostras impermeabilizadas submersas em um béquer com água foram feitas conforme mostra a Figura 5.7.

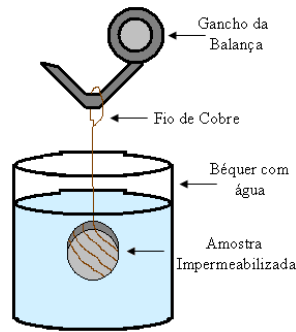


Figura 5.7: Ilustração representando as medidas realizadas para a obtenção da densidade ^[10].

O gancho com o fio de cobre foi pesado antes da fixação da amostra e o peso indicado na balança foi então zerado. Assim, o peso do fio de cobre e o gancho não influenciaram os resultados. Esse procedimento foi repetido para todas as medidas realizadas.

A Equação de Arquimedes é dada por:

$$\rho = \frac{M_s}{\left(\frac{M_T - M_A}{\rho_A}\right) + \left(\frac{M_T - M_s}{\rho_v}\right)} \quad (5.12)$$

Na qual:

M_s = Massa da amostra (g)

M_T = Massa da amostra envernizada (g)

M_A = Massa da amostra na água (g)

ρ_A = Densidade da água (g/cm^3)

ρ_v = Densidade do verniz (g/cm^3)

A densidade da água na temperatura da sala é dada por: $\rho_A = 0,99754 \text{ g}/\text{cm}^3$. O verniz utilizado na impermeabilização das amostras é da marca Colorgin Spray e sua densidade foi calculada a partir dos valores da massa e do volume fornecidos na embalagem, na qual $M_v = 250\text{g}$, $V_v = 350\text{ml}$ e, portanto, $\rho_v = (0,7143 \pm 0,0001) \text{ g}/\text{cm}^3$. Aplicando estes valores na Equação (5.12), é encontrada a densidade de cada amostra.

Capítulo 6

Resultados e discussão

As amostras CER após serem preparadas e acondicionadas em recipientes individuais para evitar quebras e esfarelamentos, foram separadas por conjuntos e especificadas com o número das respectivas granulações, ou seja, CER 25, CER 38, CER 45 e CER 53.

Cada conjunto do cimento CER continha quatro amostras preparadas com 140, 150, 160 e 170 μ L de gel emulsificante. Para cada amostra as medidas foram repetidas por quatro vezes, obtendo-se um valor final de difusividade térmica representado pela média dessas medidas. Assim, os resultados finais se referem às médias para cada conjunto CER em função das respectivas granulações e concentrações do emulsificante utilizadas.

Pelo fato das amostras serem porosas e frágeis, algumas se partiram durante as medidas como mostra a Figura 5.2. As amostras usadas nas medidas de difusividade térmica estão descritas na Tabela 5.2 sendo que todas elas, mesmo as que se partiram, são suficientemente grandes ao ponto de poderem vedar a célula OPC possibilitando a coleta de dados. Após todas as amostras serem medidas, inclusive o MTA-Angelus e o cimento Portland, os dados foram ajustados com o objetivo de se obter a difusividade térmica.

A Figura 6.1 mostra os resultados do sinal fotoacústico em função da frequência na escala Log-Log para a amostra CER 25 preparada com 160 μ L de emulsificante. Nota-se na referida figura que a única forma de se proceder o ajuste é delimitar as diferentes regiões de frequência, uma vez que se observa a ocorrência de dois regimes, com uma mudança de tendência ocorrida em torno de 20 Hz. Ao

considerar que as medidas foram realizadas na condição de uma amostra opaca e termicamente grossa para todas as frequências de modulação da luz utilizada, a mudança de comportamento do sinal com o aumento da frequência indica que deve haver a presença de mais de um mecanismo de geração do sinal fotoacústico.

Em primeiro lugar, para definir o mecanismo de geração do sinal é preciso lembrar que para a região de baixa frequência o microfone de eletreto tem baixa sensibilidade e a resposta não é linear. De fato, nota-se que mesmo após o processo de calibração do sinal com a função resposta do microfone, χ , determinada a partir da utilização de uma folha de alumínio como amostra padrão, não foi obtido um resultado confiável.

O primeiro passo adotado foi então comprovar que não seria possível utilizar apenas a equação simplificada para um dado mecanismo de geração de sinal. Assim, o ajuste foi realizado com a equação (4.39) descrita no capítulo 4 impondo-se o coeficiente $C_2=0$. Esta condição implica que a equação só descreve o sinal fotoacústico gerado pelo mecanismo de difusão térmica. A curva de cor preta na Figura 6.1 mostra que este ajuste só funciona para a região de baixa frequência e que mesmo assim, os valores dos parâmetros obtidos não são confiáveis e variam muito em função da escolha do intervalo de dados. Assim, essa observação reforça que os dois mecanismos de geração de sinal podem estar presentes em todo intervalo de frequência e, portanto, não se pode utilizar a equação simplificada.

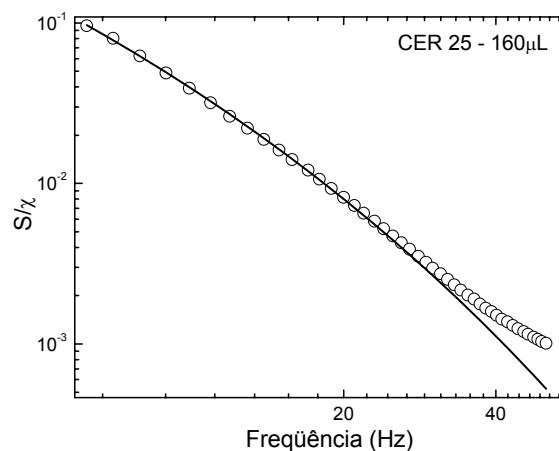


Figura 6.1: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz e o ajuste teórico (curva contínua) realizado com a equação (4.39) levando-se em conta apenas o termo referente à contribuição de difusão térmica ($C_2=0$) para a amostra CER 25 preparada com 160 μL de emulsificante.

Como apresentado na secção 4.3.3, a utilização da equação (4.39) na sua forma completa, com C_1 e C_2 diferentes de zero, refere-se ao ajuste realizado em uma curva contendo dados em que o sinal fotoacústico é gerado pelas duas contribuições, a difusão térmica e o efeito termoelástico. Para facilitar a leitura, na Figura 6.2 são reapresentadas as curvas das simulações para a equação completa contendo os dois mecanismos, mostradas na Figura 4.11 do capítulo 4. Nelas, o peso do coeficiente C_2 foi variado. Nota-se que diferentes valores do parâmetro C_2 resultam em curvas que são parecidas com o comportamento dos dados experimentais. Isto reforça a hipótese de que não há nos dados uma região de frequência de modulação da luz para a qual apenas um mecanismo de geração de sinal seja dominante.

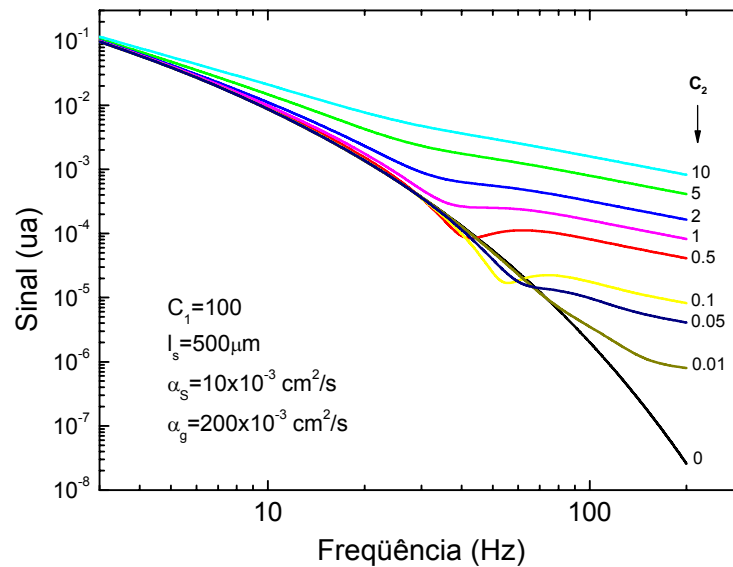


Figura 6.2: Simulação da contribuição dos mecanismos de difusão térmica juntamente com aquele via efeito termoelástico sobre a intensidade do sinal fotoacústico.

Nosso próximo passo foi então utilizar a Equação (4.39) na sua forma completa em que C_1 e C_2 foram também parâmetros ajustáveis. A Figura 6.3 representa os mesmos dados da Figura 6.1 porém com o ajuste com a Equação (4.39) na sua forma completa. Nota-se que o ajuste é muito bom para todo o intervalo de frequência medido.

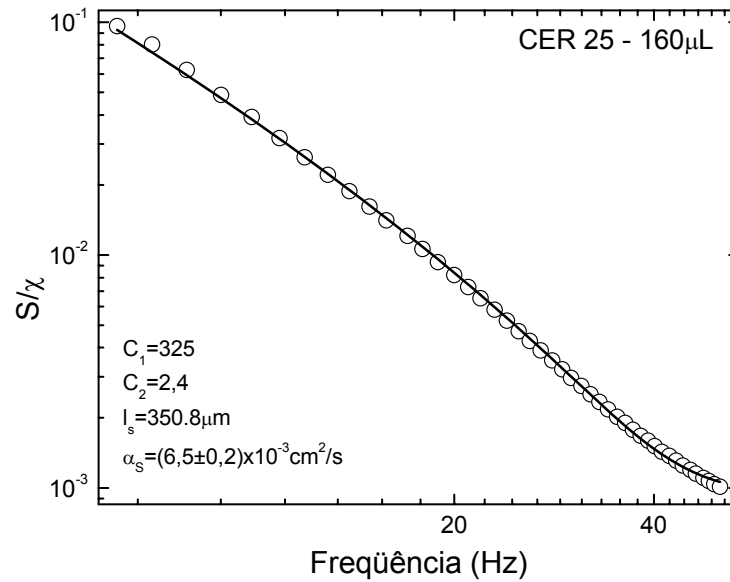


Figura 6.3: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz e o ajuste teórico (curva contínua) utilizando-se a equação (4.39) com os termos dos mecanismos de difusão térmica e de flexão termoelástica para a amostra CER 25 preparada com 160 μL de emulsificante.

A equação (4.39) contém parâmetros fixos e variáveis. Os fixos são; a espessura da amostra ($l_s = 358.25\mu\text{m}$) e a difusividade térmica do gás ($\alpha_g = 0,2\text{cm}^2/\text{s}$ para o ar) ^[47]. Os parâmetros variáveis são as constantes C_1 e C_2 , além da difusividade térmica da amostra que é o resultado procurado. O ajuste forneceu os valores de $C_1 = 325$ e $C_2 = 2,4$ e de $\alpha_s = (6,5 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{s}$.

Conforme mencionado anteriormente, a cada medida realizada a amostra era removida e recolocada na célula fotoacústica. Assim, o valor médio entre as quatro medidas foi calculado e para esta amostra do conjunto CER 25 com a proporção de emulsificante de 160 μL , a difusividade térmica média foi $\alpha_s = (6,4 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{s}$. Este procedimento foi repetido para todas as amostras de todos os conjuntos CER em função da quantidade de emulsificante utilizada. A Figura 6.4 mostra os resultados finais obtidos para as amostras do conjunto CER 25.

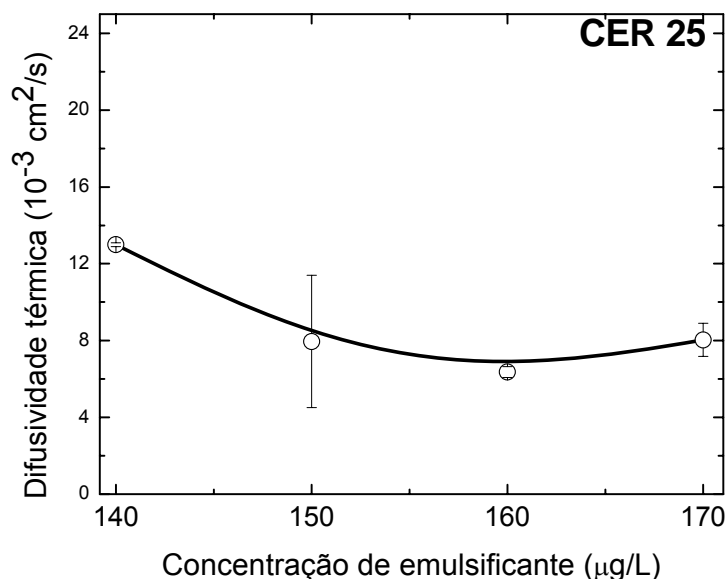


Figura 6.4: Difusividade térmica em função da concentração de emulsificante utilizada para a preparação das amostras do conjunto CER 25.

A Figura 6.5 mostra os valores finais da difusividade térmica para as granulações especificadas pelas amostras dos conjuntos CER25, CER 38, CER 45 e CER 53. Os resultados estão descritos ainda na Tabela 6.1 sendo incluídos valores da difusividade térmica do MTA-Angelus, do cimento Portland e de alguns materiais utilizados em restauração dentária encontrados na literatura. Para o próprio dente e o esmalte dentário de humanos, os valores encontrados na literatura são de $\alpha_s = (7,4 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [48] e $\alpha_s = (4,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [49], respectivamente.

Tabela 6.1: Difusividade térmica em função da quantidade de emulsificante para os conjuntos CER; dos cimentos Portland e MTA-Angelus, do Amálgama, do Ionômero e da Resina.

Difusividade Térmica α_s ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)				
μl	CER 25	CER 38	CER 45	CER 53
140 μl	13 ± 1	8,8 ± 0,5	16 ± 3	48 ± 5
150 μl	7 ± 3	8,0 ± 0,7	12 ± 3	45 ± 2
160 μl	6,3 ± 0,3	7 ± 1	18 ± 3	41 ± 9
170 μl	8,0 ± 0,8	12,1 ± 0,5	8,6 ± 0,6	60 ± 18
MTA-Angelus	Cimento Portland	Amálgama	Ionômero	Resina
46 ± 3	13,5 ± 0,5	2,5 ± 0,1 [50]	4,8 ± 0,2 [50]	16,0 ± 0,6 [50]

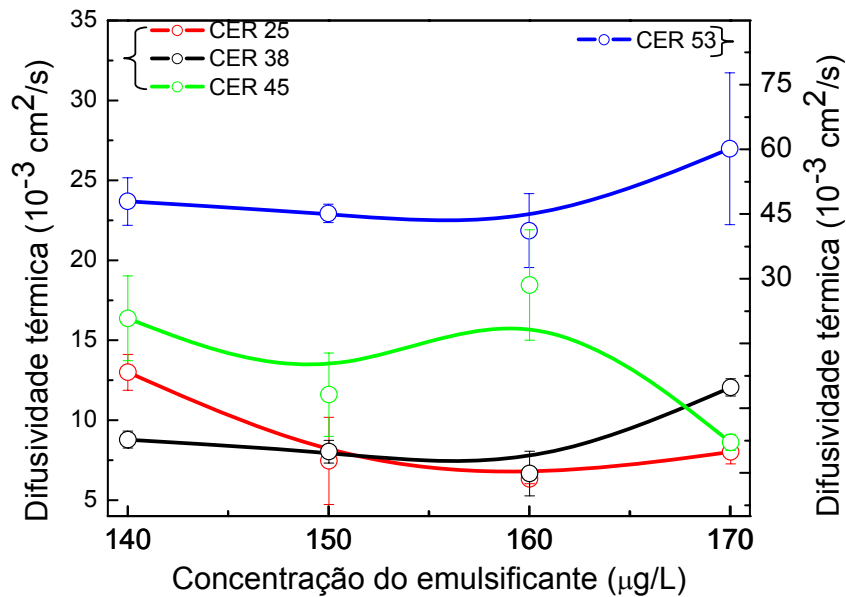


Figura 6.5: Médias dos valores da difusividade térmica em função da quantidade de emulsificante para cada conjunto CER.

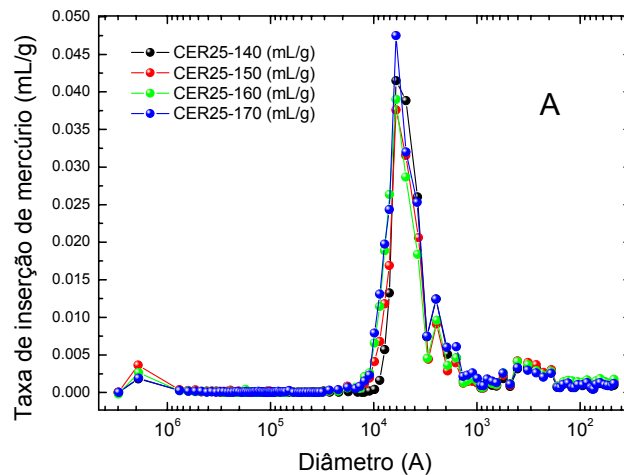
Nota-se que há um comportamento semelhante entre as diferentes granulações, apresentando uma tendência inicial de decréscimo nos valores de α_s em função da concentração de emulsificante, seguido de um aumento para as amostras preparadas com 170 μL de emulsificante, exceto no caso da amostra CER 45 que apresentou um valor menor para esta concentração.

Para auxiliar na análise do efeito da concentração de emulsificante sobre a difusividade térmica, utilizou-se os resultados das medidas de porosidade e da expansão térmica das amostras dos conjuntos CER 25 e CER 38 e também da dureza medida para a amostra CER 25, que foram realizadas pelo grupo do Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes. A porosidade foi por eles determinada a partir da técnica de intrusão de mercúrio à alta pressão Figura 6.6 e a expansão térmica determinada através da técnica de extensometria ^[44].

Os picos da esquerda em todas as curvas da Figura 6.6 referem-se aos poros da ordem 10^6 \AA em torno de 100 μm e correspondem a aproximadamente 95% da taxa de absorção de mercúrio, haja vista que a escala no eixo x é logarítmica. A

análise foi realizada apenas para a região entre 10^4 e 10^3 Å equivalendo a poros com diâmetro entre um e dois μms , que a nosso ver podem melhor revelar a influência do processo de preparação sobre a estrutura do cimento obtido.

Para os dois conjuntos CER 25 e CER 38, nota-se um aumento nas intensidades e nas larguras das curvas de absorção de mercúrio à medida que a concentração de emulsificante é aumentada. Isso provavelmente se deve ao conseqüente aumento da porosidade e da maior distribuição de tamanho de poros na amostra. Nota-se ainda que a amostra CER 38 preparada com $170\mu\text{L}$ de emulsificante parece ter uma maior distribuição no tamanho dos poros em relação às outras, uma vez que possui uma forma mais alargada. Em outras palavras, as curvas da Figura 6.6 (A e B) sugerem que quanto maior a concentração de emulsificante utilizada no preparo das amostras, maior a distribuição do tamanho de poros e do grau de porosidade das mesmas.



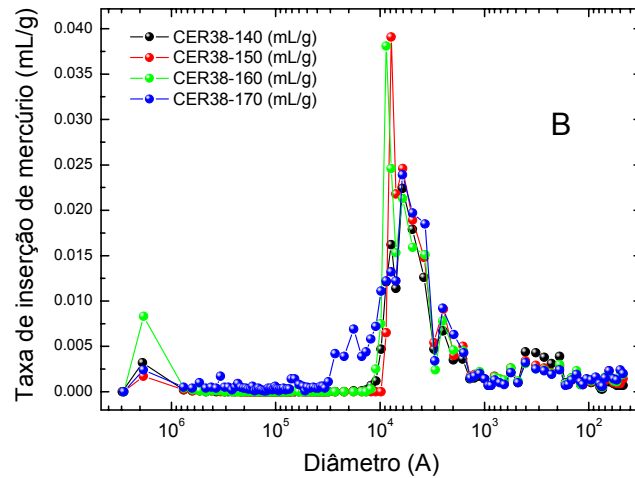


Figura 6.6: Taxa de absorção de mercúrio em função do diâmetro dos poros para o conjunto CER 25 (A) e CER 38 (B).

A partir da área sob a curva na região entre 10^4 e 10^3 Å obteve-se a quantidade total de poros de cada amostra para este regime de diâmetros, conforme mostra a Figura 6.6 (A), que é em torno de 5% nesta faixa. Observa-se que há um aumento significativo na porosidade quando se aumenta a proporção emulsificante/pó. A porosidade para o CER 25 em função da variação do volume de emulsificante aumentou 18%, enquanto que para o CER 38 esta variação foi maior, de 32%. A Figura 6.7 (B) reforça este resultado, pois mostra um decréscimo na expansão térmica das amostras preparadas com maiores concentrações de emulsificante, ou seja, o coeficiente de expansão térmica e a porosidade do material mostram a influência do aumento do volume de poros no cimento endurecido em relação à quantidade de emulsão utilizada em sua preparação. É provável que este comportamento dos parâmetros reflita as reações químicas e a difusão de massa durante a formação do cimento.

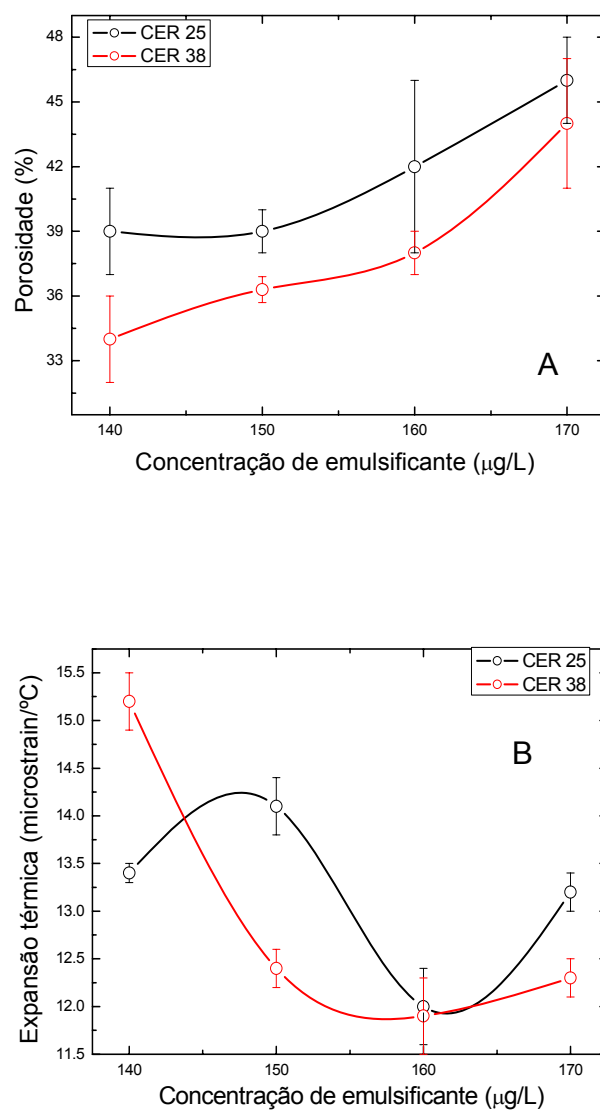


Figura 6.7: Porosidade e expansão térmica das amostras CER 25 e CER 38 em função da quantidade de emulsificante.

A Tabela 6.2 resume os resultados obtidos da porosidade e do coeficiente de expansão térmica em função da proporção emulsificante/pó.

Tabela 6.2: Porosidade e coeficiente linear de expansão térmica (e) dos cimentos CER 25 e 38 em função da proporção emulsificante/pó^[44].

Relação Emulsificante/pó ($\mu\text{l}/600\text{mg}$)	Tamanhos de partículas < 25 μm		Tamanhos de partículas < 38 μm	
	Porosidade (%)	e ($\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$)	Porosidade (%)	e ($\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$)
140	39 \pm 2	13,4 \pm 0,1	34 \pm 2	15,2 \pm 0,3
150	39 \pm 1	14,1 \pm 0,3	36,3 \pm 0,6	12,4 \pm 0,2
160	42 \pm 4	12,0 \pm 0,4	38 \pm 1	11,9 \pm 0,4
170	46 \pm 2	13,2 \pm 0,2	44 \pm 3	12,3 \pm 0,2

Um outro estudo também feito na UNESP e realizado apenas para o conjunto CER25 foi a dureza para cada concentração de emulsão. Este parâmetro foi determinado a partir do teste de dureza por penetração que consiste na aplicação de uma carga fixa (indentor) na superfície do material estudado para superar sua resistência causando assim, uma impressão, ou seja, a área na superfície contendo essa impressão é basicamente a medida de dureza. Quanto maior a área, menor a dureza do material^[51]. Dureza (D) = carga/área. A Tabela 6.3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 6.3: Dureza das amostras para o conjunto CER 25^[51].

Umidade	CER 25 (N/mm ²)
140 μl	112 \pm 6
150 μl	87 \pm 8
160 μl	86 \pm 9
170 μl	62 \pm 10

Esses resultados estão mostrados na Figura 6.8. Nota-se que a dureza do material diminui consideravelmente com o aumento nas concentrações de emulsão. Assim, estes estudos anteriores mostraram que quanto maior a porosidade da amostra em relação ao teor de emulsificante menor é a dureza, indicando a ocorrência de aumento na quantidade de ligações (poros) comunicantes dentro das amostras, o que resulta em um aumento na sensibilidade às pressões externas e internas.

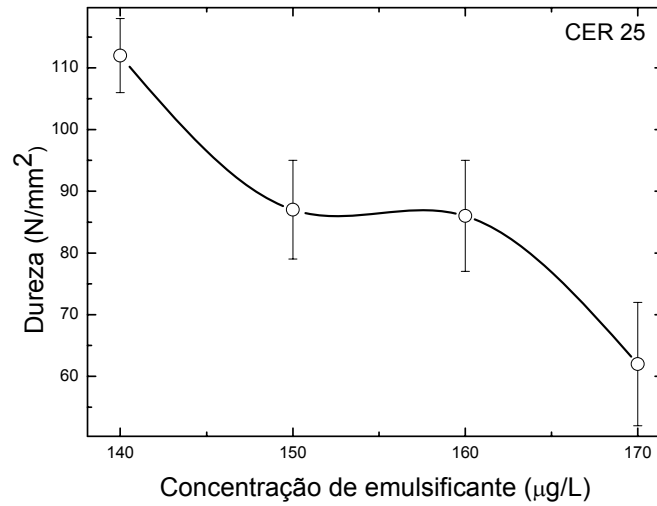


Figura 6.8: Dureza do conjunto CER 25 em função da quantidade de emulsificante ^[51].

A partir do comportamento da porosidade, expansão térmica e dureza obtidos anteriormente, pode-se fazer uma primeira hipótese sobre o comportamento da difusividade térmica em função da concentração de emulsificante utilizada. O aumento na porosidade por si só já pode influenciar o aumento na difusividade térmica pois o ar ou gases resultantes das reações químicas contidos nos poros têm difusividade térmica muito maior do que a do cimento. A difusividade térmica do ar, por exemplo, é $0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, é aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que a do cimento. Isto implica que mesmo para variações não muito grandes de porosidade, a difusividade térmica pode ser alterada consideravelmente. Além disso, não se pode descartar a hipótese de que um melhor contato entre as partículas pode também contribuir para o aumento da difusividade térmica, como parece ocorrer nas amostras preparadas com $170 \mu\text{L}$ de emulsificante.

O próximo passo foi investigar o comportamento da difusividade térmica em função do tamanho do grão utilizado. Os resultados estão mostrados na Figura 6.9. Os valores medidos para os cimentos MTA-Angelus e Portland também estão mostrados nesta figura.

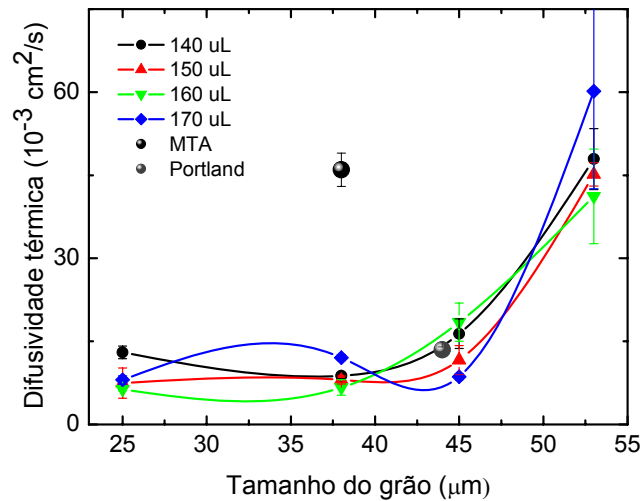


Figura 6.9: Difusividade térmica em função do tamanho do grão para os quatro conjuntos do cimento CER com suas respectivas doses de emulsificante. Os dados para o MTA-Angelus e cimento Portland também estão mostrados.

Nota-se que a difusividade térmica tem uma tendência de aumento em seus valores em função do tamanho do grão utilizado para preparar o cimento. Até 45μm os valores variam pouco e se mantém em torno de $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, ao passo que para a granulação de 53 μm os valores atingem o valor de $40 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Isto ocorreu independentemente da concentração de emulsificante utilizada.

Observa-se que a difusividade térmica do MTA-Angelus é semelhante aos resultados obtidos para o cimento CER preparado a partir dos grãos com 53μm. Para o cimento Portland (que foi preparado com granulação de 45μm), o resultado é próximo ao obtido para o cimento CER com esta mesma granulação. Este último resultado era esperado pois o cimento CER é obtido a partir do cimento comercial Portland.

A Tabela 6.4 mostra, para efeito de comparação, valores obtidos da literatura das propriedades térmicas e da densidade de massa de alguns materiais utilizados em restauração e de componentes utilizados em sua fabricação, como o mármore, por exemplo.

Tabela 6.4: Valores da difusividade térmica, densidade, calor específico e condutividade térmica encontradas na literatura ^[48].

Nome comercial	α_s (10^{-3} cm ² /s)	ρ (10^6 g/m ³)	C (J/gK)	k (10^{-2} W/cmK)
Mármore	12 ± 2	$2,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,7$
Achatit	$3,0 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,2$
Charisma	$3,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
Dentinment	17 ± 1	$13,3 \pm 0,6$	$0,16 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,8$

Sendo: Achatit Bichmatic from Vivadent = Cimento de Silicato fortalecido por fibras de vidro; Charisma form Kulzer = Material micro-híbrido composto por cura clara; Dentinment from the Inst. of non-ferrous metals= Terceira geração do amálgama.

Estes resultados indicam que os valores da difusividade térmica do cimento CER para as granulações de até 45 μ m são similares à do mármore e do amálgama (Dentinment). No caso da granulação 53 μ m, os valores encontrados são da ordem de (40×10^{-3}) cm²/s, sendo muito próximo daquele determinado para o MTA-Angelus. Este resultado sugere que para a granulação de 53 μ m pode ter havido um aumento significativo da porosidade, haja vista o grande aumento observado na difusividade térmica.

O calor específico foi determinado a partir da calorimetria de relaxação térmica. Em razão da baixa variação entre os valores, optamos por representar somente o valor médio das medidas para todas as granulações, que foi de $C_p = (0,90 \pm 0,04)$ J/gK. Outra medida complementar realizada foi a de densidade pelo método de Arquimedes. Também neste caso mostra-se o valor médio, de $\rho = (2,5 \pm 0,3)$ g/cm³, que foi obtido a partir da média feita para uma amostra de cada conjunto CER.

Finalmente, com os valores da difusividade térmica da Figura 6.9 e ainda sabendo os valores médios para o calor específico e para a densidade, a equação $K = \alpha_s \rho C_p$ foi utilizada para o cálculo da condutividade térmica. Os resultados estão mostrados na Figura 6.10, que apresentam o mesmo comportamento da difusividade térmica em função do tamanho de grão, conforme o esperado, já que a densidade e o calor específico foram considerados constantes.

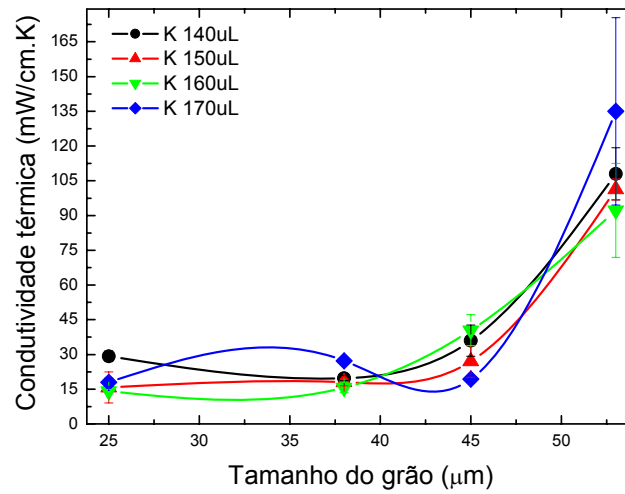


Figura 6.10: Condutividade térmica em função do tamanho do grão para os quatro conjuntos do cimento CER com suas respectivas doses de emulsificante.

Os resultados obtidos com a fotoacústica utilizando a célula aberta nas amostras de cimento endodôntico rápido (CER) revelam dois aspectos que merecem destaque. O primeiro é a possibilidade de correlacionar as propriedades de transporte térmico (difusividade térmica) com a porosidade, a expansão térmica e a dureza das amostras. Trata-se de uma propriedade difícil de ser medida nos sistemas porosos e heterogêneos, como são estes cimentos endodônticos. Esta é mais uma das características da fotoacústica que vem cada vez mais tendo seu uso ampliado para o estudo de diferentes classes de materiais. O segundo aspecto é que esta técnica proporcionou a medida de novos parâmetros para os cimentos CER, que podem auxiliar na escolha de uma formulação otimizada em termos de sua aplicação na odontologia.

Conclusões

Em conclusão, os resultados descritos neste trabalho demonstraram a eficiência da utilização da técnica fotoacústica com célula aberta (OPC) para a obtenção de dados quantitativos sobre as propriedades térmicas de materiais para uso em odontologia.

Os resultados obtidos para a difusividade térmica apresentaram correlação com os comportamentos do grau de porosidade, do coeficiente de expansão térmica e da dureza das amostras, quando foram analisados em função do tamanho dos grãos ou da concentração de emulsificante utilizada na preparação das amostras.

O problema para o ajuste dos dados utilizando somente a equação simplificada para o sinal fotoacústico em função de frequência de modulação da luz foi resolvido ao se adotar a equação completa contendo os mecanismos de difusão térmica e da contribuição termoelástica.

Os resultados permitiram uma comparação entre as propriedades medidas para o cimento endodôntico rápido, CER, e o cimento MTA-Angelus, que é amplamente utilizado na odontologia.

Finalmente, a técnica fotoacústica de célula aberta foi empregada na determinação de propriedades térmicas de cimentos odontológicos, uma classe importante de materiais porosos, proporcionando informações que podem auxiliar no processo de preparação das amostras para se obter uma melhor otimização dos materiais desenvolvidos em termos do seu uso como retrobturador.

Bibliografia

- [1] LEE S. J., Monsef M, Torabinejad M. J Endod 1993; 19: 541-544.
- [2] CAMILLERI J., Ford T. R. P. Department of Conservative Dentistry, Dental Institute, King's College London, London, UK. Review. International Endodontic Journal, 39, 747-754, 2006.
- [3] COELHO A., Canta J. P., Marques P. Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina dentária e cirurgia maxilofacial. Vol. 46, nº2, 2005.
- [4] BERNABÉ P. F. E., Holland R. Arquivo dental gaúcho, pág. 21 á 23.
- [5] HAUMAN C. H. J., Love R. M. Departments of Oral Rehabilitation and Stomatology, School of Dentistry, University of Otago, Dunedin, New Zealand. Review. International Endodontic Journal, 36, 147-160, 2003.
- [6] NAHMIA Y., DDS, MS, Bery P., DDS. Pode ser encontrado em: www.Endoweb.com/dentist/nah_ber1.htm. (2007).
- [7] SANTOS A. D., Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física e Química da UNESP - Campus de Ilha Solteira-SP, 2004.
- [8] BRAZ M. G., Camargo E. A., Salvadori M. F., Marques M. E. A., Ribeiro D. A. Journal of oral Rehabilitation. 33; 234-239. 2006.
- [9] SANTOS A. D., Moraes J. C. S., Araújo E. B., Yukimitu K., Filho W. V. V. Departamento de física e química e Matemática, UNESP Campus de Ilha Solteira, São Paulo, Brazil. International Endodontic Journal, 38, 443-447, 2005.
- [10] SILVA E. N. da. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – PR, 2005.
- [11] Básico sobre o cimento. Pode ser encontrado em: www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/index.shtml. (2007).
- [12] MOLLAH M. Y. A., Yu W., Schennach R., Cocke D. L. Cement and Concrete Research 30 (2000), 267-273.
- [13] Portland cement manufacturing. (2007). Pode ser encontrado em: www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch11/final/c11s06.pdf.
- [14] Guia básico de utilização do cimento Portland. 7. ed. 28p. (BT-106). São Paulo, 2002. (2007).

- [15] FRIDLAND M., Rosado R. *Journal of Endodontics* Printed in U.S.A. The American Association of Endodontics. Vol. 29, N°12, Dec./2003.
- [16] SONG J. S., BDS, MS, Francds, Mante F. K., DMD, PhD, Romanow W. J., Kim S. DDS, PhD, Philadelphia, PA. University of Pensylvania. Song at al. vol 102, n° 6. Dec. 2006.
- [17] MTA Angelus, Embalagem do cimento reparador.
- [18] SeapexTM. (SybronEndo - SDS). Também encontrado na dissertação de mestrado de Jefferson José de Carvalho Marion. Universidade Estadual de Maringá. Odontologia.
- [19] CHIBINSKI A. C. R., Czlusniak G. D. *UEPG Ci. Biol. Saúde*, Ponta Grossa, 9 (3/4): 21-27, Set./Dez. 2003.
- [20] MENEZES R., Moraes F. G., Oliveira R. C., Letra A., Garcia R. B., Moraes I. G., Bramante C. M. *Journal of Dental Clinics Research*. ISSN 1807-5274 e ISSN 1980-5926. Peer review. Editora CHAMPAGNAT. Vol.1, N°4, Abr./Jun. 2005.
- [21] HOLLAND R., Souza V., Murata S. S., Nery M. J. Bernabé P. F. E., Filho J. A. O., Junior E. D. *Dicipline of Endodontics*, Departament of Restorative Dentistry, UNESP, Araçatuba-SP.
- [22] BELL, A. G. *American. Journal of Science*, 120 (305) 1880.
- [23] ROSENWAIG, A. University of California, Lawrence Livermore Laboratory. "Chemical analysis". v. 57.
- [24] PEDROCHI F. *Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM) – PR*, 2004.
- [25] RAYLEIGH, L. *Nature*, London, 23 (274) 1881.
- [26] PREECE, W. H.; *Proc.R. Soc. London*, 31 (506) 1881.
- [27] MERCADIER, M. E. e Hebd, C. R. *Serv. Acad. Sci.*, 92 (409) 1881.
- [28] PARKER, J. G. *Appl. Optics.*, 12 (2974) 1973.
- [29] ROSENCWAIG A., Gersho A. *Science*, 190 (556) 1975.
- [30] ROSENCWAIG A., Gersho A. *Journal of Applied Physics*, 47 (1), 64 (1976).
- [31] MCDONALD F. A., *J. Opt. Soc. Am.* 70,555(1980).
- [32] CHOW H. C. J. *Appl. Phys.* 51, 4053 (1980).
- [33] CESAR C. L., Vargas H., Meyer J. A., Miranda L. C. M. *Phys. Rev. Lett.* 42 (23), 1570 (1979).

- [34] QUIMBY R. S. Yen W. M. Appl. Phys. Lett. 35 (1), 43(1979).
- [35] MCDONALD F. A., Wetsel Jr. G. C. J. Appl. Phys. 49(4), 2313(1978).
- [36] KORPIUM P., Büchener. Appl. Phys. B30, 121 (1983).
- [37] BENTO A. C. Tese de doutorado apresentada na Universidade Estadual de Campinas-SP, 1990.
- [38] ROUSSET G., Lepoutre F., Bertrand L. J. Appl. Phys. 54 (2393). 1983.
- [39] OLENKA L. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá-PR. Dez/2003.
- [40] SILVA M. D. da, Bandeira I. N., Miranda L. C. M. J. Phys. E: Sci. Instrum, 20, 1476-1478 (1987).
- [41] PERONDI L. F., Miranda L. C. M. J. Appl. Phys. 62 (7), 2955-2959 (1987).
- [42] PELÁ C. A., Rocha S., Paula E., Baffa O. Departamento de Física e Matemática, FFCLRP. 14040-901 Ribeirão Preto, SP. Review of Scientific Instruments. Vol. 69, Nº9. Set/1998.
- [43] CHARPENTIER P., Lepoutre F., Bertrand L. J. Appl. Phys. 53 (1), 608 (1982).
- [44] SANTOS A. D., Lofego L., Moraes J. C. S., Santilli C. V. 17 CBECIMAT, Foz do Iguaçu, Artigos 101 – 024 e 100 – 028, 2006.
- [45] ROSA D. T. D. F., Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá-PR. Fev./2005.
- [46] MORSE P. M. “Vibrations and Sound” McGraw-Hill, New York (1948).
- [47] Air Property calculator. Pode ser encontrado em: http://users.wpi.edu/~ierardi/FireTools/air_prop.html (2007).
- [48] MOLINA J. L. P., Juárez G., Franco H., Luna M. V., Cholico P., Gil J. J. A. International Journal of Thermophysics. Vol. 26, Nº 1, Jan./2005.
- [49] PHILLIPS R. W. “La ciencia de los materiales dentales”. Nueva Editorial Interamericana, S. A. De C. V. Cedro 512. México 4, D. F., México. Primeira edição em espanhol em 1976.
- [50] BODZENTA J., Burak B., Nowak M., Pyka M., Szalajko M., Tanasiewicz M. Academy of Dental Materials. Elsevier. 22, 617-621. May/2005.
- [51] SILVA da., Projeto de iniciação no Departamento de Física e Química da UNESP - Campus de Ilha Solteira 2006/2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)