**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

**Metodologia Não Intrusiva Baseada na Técnica
Fotoacústica para o Estudo de Membranas Vítreas Porosas.**

MÁRCIO TSUYOSHI YASUDA

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Washington Luiz de Barros
Melo

USP/FSC/SBI

8-2-001546

**São Carlos
2003**

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16) 273-9589 • Fax (16) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MÁRCIO TSUYOSHI YASUDA, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25/09/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Washington Luiz de Barros Melo (Presidente) – EMBRAPA

Prof. Dra. Ducinei Garcia – UFSCar

Prof. Dr. Maximo Siu Li – IFSC/USP

*Aos meus pais, Kiyoshi Yasuda e
Aparecida Hiroko Yasuda, e irmãos,
Alex e Edson, pelo amor, compreensão e
sacrifícios em benefício de meu futuro.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao *Senhor Deus*, sempre presente em minha vida, fornecendo-me incentivo e inspiração nesta longa jornada.
- ❖ À minha família, Kiyoshi Yasuda, Aparecida Hiroko Yasuda, Edson Massaru Yasuda e Alex Massaki Yasuda, e familiares por todo o apoio e carinho.
- ❖ Ao Dr. Washington Luiz de Barros Melo pela inestimável orientação, incentivo e amizade; sem as quais este trabalho não teria sido realizado e todo o conhecimento necessário adquirido.
- ❖ À Sueli Aparecida Dias Pinto pela dedicação, amizade, incentivo e compreensão.
- ❖ Ao Fábio de Lima Leite e todos os demais colegas, porém não menos importantes que estiveram presentes nesta fase de minha vida através do apoio e amizade.

- ❖ Ao Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis, Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini e ao Mestre Arturo Rodrigo Ferreira Pardo pelo apoio e pelas discussões.
- ❖ Às secretárias Wladerez e Cristiane da seção de pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela amizade e pelo apoio.
- ❖ Aos técnicos Jorge, Godoy e René da Embrapa Instrumentação Agropecuária e Geraldo e Manoel do Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC) pelo apoio e amizade.
- ❖ À Embrapa Instrumentação Agropecuária e seus funcionários pelo suporte técnico e apoio.
- ❖ Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
- ❖ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.
- ❖ Aos residentes da República “Filhos de Morpheus” pela amizade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
PREFÁCIO	1
Capítulo 1 – Estrutura Porosa	4
Capítulo 2 – Técnicas e Instrumentações	8
2.1. A Técnica Fotoacústica	8
2.1.1. Breve Histórico e Princípio Básico do Efeito Fotoacústico	8
2.1.2. O Modelo Teórico de Rosencwaig & Gersho	12
2.1.2.1. Casos Especiais do Modelo RG	17
2.1.3. O Modelo Teórico de McDonald & Wetsel	19
2.1.4. O Modelo de Rousset et al.	22
2.1.5. O Modelo Teórico de Melo	24
2.1.6. A Técnica Fotoacústica em Meios Porosos	25
2.1.7. O Espectrômetro Fotoacústico	31
2.1.7.1. A Câmara Fotoacústica	33
2.2. O Porosímetro de Mercúrio	37
2.3. A Permeabilidade	43
Capítulo 3 – Membranas Vítreas	49

3.1. A Técnica de Preenchimento	50
3.2. Processamento das Membranas Vítreas	51
3.3. Características das Membranas Vítreas	55
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	58
4.1. Desenvolvimento da Metodologia Aplicada a Membranas Vítreas	58
4.1.1. A Resposta da Câmara PA	58
4.1.2. Resultados das Medidas com o Suporte de Acrílico	64
4.1.3. Resultados das Medidas com os Suportes de Alumínio	65
4.1.4. Modelo Empírico para o Sinal PA das Membranas Vítreas	80
4.2. Ensaaios por Porosímetro de Mercúrio	85
4.2.1. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 106 e 212 μ m	86
4.2.2. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 212 e 500 μ m	93
4.3. Ensaaios de Permeabilidade	103
4.3.1. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 106 e 212 μ m	103
4.3.2. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 212 e 500 μ m	108
4.3.3. Correlação entre as Amplitudes Fotoacústicas Normalizadas e as Constantes de Permeabilidade	114
Capítulo 5 – Conclusões	120
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros	126
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de um corte transversal de um sólido poroso [8].	5
Figura 2.1	Exemplo de uma câmara PA.	10
Figura 2.2	Esquema dos três fenômenos mais comuns que podem ocorrer após a absorção do feixe de luz modulado em amostras sólidas: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica, (c) flexão termoelástica [15].	11
Figura 2.3	Vista de um corte seccional de uma câmara fotoacústica simples cilíndrica, onde (b) representa o suporte para a amostra; (s) a amostra; (c) a camada de gás de contorno; (g) o gás; (M) o microfone e (j) a janela [4, 11]. Enquanto que os parâmetros apresentados no eixo x são: comprimento da coluna de gás (L_g), comprimento do gás de contorno ($2L_{TM:g}$, onde $L_{TM:g}$ é o comprimento de difusão térmica do gás), comprimento da amostra (L_s) e comprimento do suporte de amostras (L_b) [4, 11].	12
Figura 2.4	Representação esquemática dos casos especiais na teoria PA para sólidos.	19
Figura 2.5	Fotografia do espectrômetro fotoacústico disposto na Embrapa Instrumentação Agropecuária.	32
Figura 2.6	Diagrama em blocos do espectrômetro PA.	33
Figura 2.7	Esquema da câmara PA, ilustrando seus dois compartimentos. Observação: dimensões não proporcionais.	35
Figura 2.8	Fotografia da câmara PA e dos três suportes de amostra, da esquerda para a direita: suporte de alumínio B, suporte de alumínio P e suporte de acrílico.	36
Figura 2.9	Esquema do processo de intrusão de mercúrio em um porosímetro. P representa a pressão aplicada (Pa) e h a altura da coluna de mercúrio penetrada na amostra (cm).	39
Figura 2.10	Esquema do sistema de medidas de permeabilidade [49].	48
Figura 3.1	Esquema da formação de um poro aberto pela técnica de preenchimento. (1) Mistura (pó vítreo + material inerte); (2) Durante a sinterização (escoamento vítreo); (3) Resultado após a sinterização e retirada do material inerte através de sua diluição (lavagem).	51

Figura 3.2	Processo de sinterização: (1) aquecimento do forno a partir da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) a uma taxa de $05^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) patamar com 60 minutos de duração a 700°C ; (3) resfriamento das membranas sob a atmosfera do próprio forno até a temperatura ambiente ($\sim 18,5\text{hs}$).	53
Figura 3.3	Diagrama do processo 1 e processo 2 no passo final da produção das membranas porosas.	54
Figura 3.4	Exemplos de membranas vítreas porosas analisadas neste trabalho. (a) representa uma membrana produzida com partículas entre $212\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$ com $9,8\%$ de massa removida (Processo 1), (b) uma membrana produzida com partículas entre $106\ \mu\text{m}$ e $212\ \mu\text{m}$ com 20% de massa removida (Processo 2), (c) uma membrana produzida com partículas entre $212\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$ com $29,6\%$ de massa removida (Processo 1) e (d) uma membrana produzida com partículas entre $106\ \mu\text{m}$ e $212\ \mu\text{m}$ com $39,8\%$ de massa removida (Processo 2).	54
Figura 4.1	Média entre as amplitudes dos sinais PA da câmara PA com os suporte B e suporte P. Ambos vazios.	59
Figura 4.2	Média entre as fases dos sinais PA da câmara PA com os suporte B e suporte P. Ambos vazios.	60
Figura 4.3	Sinal PA na câmara PA 1 do suporte P. Onde $f_R = 1096\ \text{Hz}$ e $\Delta f = 650\ \text{Hz}$.	63
Figura 4.4	Sinal PA na câmara PA 1 de um revestimento de carbono. Onde $f_R = 1196\ \text{Hz}$ e $\Delta f = 700\ \text{Hz}$.	63
Figura 4.5	Amplitudes e fases dos sinais PA das membranas vítreas processadas com pós entre $212\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$ através dos processos 1 e 2. A legenda indica as porcentagens de massa removida após a lavagem.	65
Figura 4.6	Amplitudes e fases dos sinais PA das membranas vítreas processadas com pós entre $212\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$ através dos processos 1 e 2. A legenda indica as porcentagens de massa removida após a lavagem.	66
Figura 4.7	Amplitude do sinal PA de uma membrana produzida com partículas entre $212\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$, processo 1 e $18,24\%$ de teor de massa removida. O modelo indicado na legenda representa a equação (42) associado a MW (McDonald & Wetsel), MO (Monchalin et al.) e RO (Rousset et al.).	68

Figura 4.8	Fase do sinal PA de uma membrana produzida com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 1 e 18.24 % de teor de massa removida. O modelo indicado na legenda representa a equação (42) associado a MW (McDonald & Wetsel), MO (Monchalín et al.) e RO (Rousset et al.).	69
Figura 4.9	Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas sólidas, sem poros abertos (0% de teor de massa removida).	72
Figura 4.10	Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas sólidas, sem poros abertos (0% de teor de massa removida).	72
Figura 4.11	Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	73
Figura 4.12	Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	73
Figura 4.13	Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	74
Figura 4.14	Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	74
Figura 4.15	Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	75
Figura 4.16	Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	75
Figura 4.17	Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	76
Figura 4.18	Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.	76
Figura 4.19	Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.	78
Figura 4.20	Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.	78

Figura 4.21	Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.	79
Figura 4.22	Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.	79
Figura 4.23	Amplitudes PA normalizadas para uma frequência de 400 Hz. A legenda indica o tamanho médio das partículas na produção das membranas e seus processos finais.	82
Figura 4.24	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 9,48 % de sua massa removida após a lavagem.	86
Figura 4.25	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 19,97 % de sua massa removida após a lavagem.	87
Figura 4.26	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 30,37 % de sua massa removida após a lavagem.	87
Figura 4.27	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 40,07 % de sua massa removida após a lavagem.	88
Figura 4.28	Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 106 μm a 212 μm e pelo processo 1. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.	90
Figura 4.29	Correspondência entre o teor de massa removida após a lavagem e a porosidade aberta (ϵ) fornecida pelo porosímetro de mercúrio.	92
Figura 4.30	Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 106 μm a 212 μm e pelo processo 2. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.	93
Figura 4.31	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 9,18 % de sua massa removida após a lavagem.	94
Figura 4.32	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 19,29 % de sua massa removida após a lavagem.	94
Figura 4.33	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 30,26 % de sua massa removida após a lavagem.	95
Figura 4.34	Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 40,90 % de sua massa removida após a lavagem.	95

Figura 4.35	Sinal PA normalizado das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 212 μm a 500 μm e pelo processo 1. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.	98
Figura 4.36	Sinal PA normalizado das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 212 μm a 500 μm e pelo processo 2. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.	99
Figura 4.37	Correspondência entre o teor de massa removida após a lavagem e a porosidade aberta (ϵ) fornecida pelo porosímetro de mercúrio.	100
Figura 4.38	Curvas experimentais médias de queda de pressão do ar através das membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.	104
Figura 4.39	Média das curvas experimentais de queda de pressão do ar entre os dois processos de uniformização e lavagem das membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.	105
Figura 4.40	Evolução da constante de permeabilidade Darciana (k_1) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.	107
Figura 4.41	Evolução da constante de permeabilidade não-Darciana (k_2) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.	107
Figura 4.42	Curvas experimentais médias de queda de pressão do ar através das membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.	109
Figura 4.43	Média das curvas experimentais de queda de pressão do ar entre os dois processos de uniformização e lavagem das membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.	109
Figura 4.44	Evolução da constante de permeabilidade Darciana (k_1) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.	111

- Figura 4.45 Evolução da constante de permeabilidade não-Darciana (k_2) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas. 111
- Figura 4.46 Comportamento da razão entre as constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) com o aumento da fração de massa removida das membranas após a lavagem. 113
- Figura 4.47 Amplitude PA normalizada em função da constante de permeabilidade Darciana (k_1). As porcentagens mencionadas na legenda correspondem aos teores de massa removida médios de cada ponto experimental, ou seja, de cada conjunto de membranas. 115
- Figura 4.48 Amplitude PA normalizada em função da constante de permeabilidade não Darciana (k_2). As porcentagens mencionadas na legenda correspondem aos teores de massa removida médios de cada ponto experimental, ou seja, de cada conjunto de membranas. 116
- Figura 4.49 Amplitude PA normalizada em relação à razão entre as constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) das membranas vítreas porosas com diferentes teores de massa removida. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Características das pastilhas sólidas vítreas produzidas.	56
Tabela 3.2	Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 106 μm e 212 μm e pelo processo 1.	56
Tabela 3.3	Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 106 μm e 212 μm e pelo processo 2.	56
Tabela 3.4	Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 212 μm e 500 μm e pelo processo 1.	57
Tabela 3.5	Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 212 μm e 500 μm e pelo processo 2.	57
Tabela 4.1	Valores das constantes empíricas e das correlações entre o teor de massa removida das membranas (%) e a relação entre os sinais PA e a massa das membranas (R/massa). Membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm .	83
Tabela 4.2	Valores das constantes empíricas e das correlações entre o teor de massa removida das membranas (%) e a relação entre os sinais PA e a massa das membranas (R/massa). Membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm .	84
Tabela 4.3	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas sem a adição de NaCl com partículas entre 106 μm e 212 μm .	89
Tabela 4.4	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm , processo 1.	89
Tabela 4.5	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm , processo 2.	91
Tabela 4.6	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas sem a adição de NaCl com partículas entre 212 μm e 500 μm .	96

Tabela 4.7	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 1.	97
Tabela 4.8	Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 2.	99
Tabela 4.9	Valores das constantes de permeabilidade através do ajuste da equação de Forchheimer. Membranas processadas com grãos entre 106 μm e 212 μm .	106
Tabela 4.10	Valores das constantes de permeabilidade através do ajuste da equação de Forchheimer. Membranas processadas com grãos entre 212 μm e 500 μm .	110
Tabela 4.11	Parâmetros dos ajustes aos pontos experimentais das figuras 4.46 e 4.47.	117

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PA	Fotoacústico (a)
RG	Modelo teórico de Rosencwaig & Gersho
MW	Modelo teórico de McDonald & Wetsel
RO	Modelo teórico de Rousset et al.
MO	Modelo teórico de Monchalin et al.
Re	Número de Reynolds
Fo	Número de Forchheimer

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Coeficiente de difusão térmica [cm^{-1}]
a_e	Coeficiente de difusão térmica efetivo [cm^{-1}]
A	Amplitude PA normalizada da contribuição da estrutura porosa [g^{-1}]
b	Parâmetro de acoplamento térmico [-]
B	Constante do teor de massa removida [-]
C	Capacidade térmica [$\text{cal/g } ^\circ\text{C}$]
C_{ap}	Capacitância [F]
C_R	Amplitude do termo de ressonância [Pa]
D_p	Diâmetro do poro [cm]
f	Frequência de modulação do feixe de luz incidente [Hz]
H	Altura da coluna de mercúrio penetrada [cm]
I	Intensidade do feixe de luz monocromático [W/cm^2]
I_0	Fluxo do feixe de luz monocromática incidente [W/cm^2]
k	Condutividade térmica [$\text{cal/cm.s.}^\circ\text{C}$]
K_{Tg}	Compressibilidade isotérmica do gás [$(\text{Pa})^{-1}$]
k_1	Constante de permeabilidade Darciana [m^2]
k_2	Constante de permeabilidade não-Darciana [m]
L	Comprimento [m]
L_s	Espessura da amostra [cm]
L_β	Comprimento de absorção óptica [cm]
m	Massa da membrana [g]
M	Massa da amostra [g]

P	Pressão [Pa]
P _{Ac}	Contribuição do efeito termoelástico no sinal PA [Pa]
P _{Th}	Contribuição da difusão térmica no sinal PA [Pa]
P ₀	Pressão ambiente [Pa]
P ₁	Constante empírica [g ⁻¹]
P ₂	Constante empírica [cm ⁻¹ , cm ⁻²]
Q _R	Fator de qualidade de ressonância [-]
r	Parâmetro óptico-térmico [cm]
r ²	Coefficiente de correlação [-]
R	Razão entre as amplitudes dos sinais PA [-]
R _a	Raio da amostra [cm]
R _d	Raio de ação do deslocamento na amostra [cm]
R _e	Refletância difusa especular da amostra [%]
R _p	Raio do poro [cm]
S	Seção transversal do espaço interno da câmara PA [cm ²]
S _e	Área específica [cm ² /g]
t	Tempo [s]
t _e	Teor de massa removida [%]
T	Temperatura [°C]
T _e	Transmitância da amostra [%]
T ₀	Temperatura ambiente [°C]
v _s	Velocidade do fluido [m/s]
v _s '	Velocidade de escoamento pontual [m/s]
v _s *	Velocidade crítica de escoamento [m/s]

V	Volume cilíndrico [cm^3]
V_e	Volume efetivo interno da câmara [cm^3]
V_g	Volume do gás livre dentro da câmara [cm^3]
V_s	Volume da amostra [cm^3]
z	Distância da amostra perpendicular ao feixe de luz incidente que contribui para o efeito termoelástico [cm]
α	Difusividade térmica [cm^2/s]
α_{Tg}	Coeficiente de expansão térmica do gás [$(^\circ\text{C})^{-1}$]
α_{Ts}	Coeficiente de expansão térmica da amostra [$(^\circ\text{C})^{-1}$]
β	Coeficiente de absorção óptica [cm^{-1}]
β_s^I	Coeficiente de atenuação [cm^{-1}]
δ	Tensão superficial do mercúrio [N/m]
$\delta.\cos(\theta)_{\text{Ext}}$	Produto para a extrusão do menisco de mercúrio em vidros com meso-poros controlados [Pa]
$\delta.\cos(\theta)_{\text{Int}}$	Produto para a intrusão do menisco de mercúrio em vidros com meso-poros controlados [Pa]
Δf	Largura do pico de ressonância [Hz]
$\Delta P_0(\omega)$	Variação de pressão de um modelo PA [Pa]
ε	Porosidade aberta [%]
γ	Razão entre os calores específicos [-]
η	Eficiência com que a luz de comprimento de onda λ absorvida é convertida em calor [-]
λ	Comprimento de onda do feixe de luz monocromático pulsado senoidalmente [cm]
λ_g	Comprimento de onda acústico [cm]
μ	Comprimento de difusão térmica [cm]

μ_e	Comprimento de difusão térmica efetivo [cm]
θ	Ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra [°]
ρ	Densidade do material [g/cm ³]
ρ_{Ap}	Densidade aparente do material [g/cm ³]
ρ_f	Densidade do fluido [g/cm ³]
ρ_{Heat}	Densidade de calor [W/cm ³]
ρ_{Hg}	Densidade do mercúrio [g/cm ³]
ρ_{Te}	Densidade teórica da amostra [g/cm ³]
ρ_{Vol}	Densidade volumétrica do amostra [g/cm ³]
σ	Coefficiente complexo da difusão térmica [cm ⁻¹]
ν	Viscosidade do fluido [Pa.s]
ω	Frequência angular de modulação do feixe de luz incidente [rad/s]

RESUMO

A espectroscopia fotoacústica (PA) vem sendo largamente utilizada em diversos ramos de pesquisa, principalmente nas investigações de materiais quanto às suas propriedades ópticas e térmicas, demonstrando a sua vasta versatilidade. No presente trabalho, desenvolveu-se uma câmara fotoacústica de uso geral e uma metodologia baseada na técnica fotoacústica, técnica não intrusiva e não destrutiva, para a determinação da porosidade aberta de membranas vítreas. A porosidade aberta de membranas vítreas está relacionada diretamente à permeabilidade e à eficiência dessas membranas em processos de filtração. Essas membranas foram processadas utilizando-se a técnica de preenchimento e garrafas de vidro, encontradas comercialmente, como matéria-prima. Através da utilização de NaCl como o material inerte, foram processadas membranas com diferentes percentagens de poros. A metodologia fotoacústica desenvolvida neste trabalho teve como base modelos teóricos fotoacústicos tradicionais de análise. Esta metodologia foi capaz de determinar a porosidade aberta das membranas e de distingui-las quanto as suas superfícies. Os resultados obtidos através da técnica fotoacústica foram comparados com os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio (técnica intrusiva e destrutiva) e por ensaios de permeabilidade (técnica intrusiva e não destrutiva) com as mesmas membranas. Estas duas técnicas de análise são as usualmente utilizadas em estudos de estruturas porosas. A comparação entre os dados experimentais comprovou a validade dos resultados obtidos com a nova metodologia. Além desta metodologia fornecer a porosidade aberta com relativa facilidade, ela demonstrou ser rápida, não-destrutiva e de baixo custo para cada ensaio nas análises.

ABSTRACT

The photoacoustic (PA) spectroscopy has been used in several research lines, mainly in the investigation of thermal and optical properties related to different materials, showing in this way high versatility. In this work is described the development of a general-purpose photoacoustic cell, and of a methodology based on photoacoustic technique for the determination of the opened porosity of vitreous membranes. The technique is non-intrusive and non-destructive in relation to the membranes. The opened porosity of vitreous membranes is directly related to the permeability and also directly related to the efficiency of these membranes in the filtration processes. Membranes with different percentage of pores were processed by means of filler principle. For this purpose were used glass bottles found commercially as raw material and NaCl as inert material. The photoacoustic methodology developed in this work was based on classical theoretical models found in the literature. This methodology was capable to determine the open porosity of the membranes and to distinguish membranes with different surfaces. The results obtained with the photoacoustic technique were compared with that obtained by means of mercury porosimetry (intrusive and destructive technique) and permeability measurements (intrusive and non destructive technique) with the same membranes. These two techniques are usually used in studies of porous structures. The comparison between the experimental data showed the validity of the results obtained with this new methodology. Moreover, it supplies the opened porosity with relative easiness, in a faster and non-destructive way, and with low cost in the analyses.

Prefácio

O processo de geração de calor através da absorção da energia luminosa por um corpo trata-se de um efeito bastante comum no cotidiano. Porém, apenas a partir de algumas décadas atrás, a aplicação deste efeito como uma técnica espectroscópica (denominada técnica fototérmica) tornou-se uma importante ferramenta de pesquisa em diversos ramos da ciência, como por exemplo, a física, química, biologia, medicina e engenharia [1-5].

A técnica fototérmica abrange, entre outras, a técnica fotoacústica (PA). O princípio básico da técnica PA consiste na detecção de uma resposta acústica fornecida pela amostra após a sua exposição a um feixe luminoso modulado. A resposta acústica gerada é contribuída diretamente pelas propriedades ópticas e térmicas intrínsecas da amostra, uma vez que esta resposta depende do coeficiente de absorção óptica e dos relaxamentos térmicos. Um breve comentário sobre a descoberta do efeito PA e um tratamento mais detalhado de seus processos são apresentados no capítulo 2.

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma metodologia baseada na técnica fotoacústica para quantificar os poros interconectados de materiais, especificamente a de membranas vítreas. Uma

descrição mais detalhada sobre a estrutura de um meio poroso é apresentada no capítulo 1. A escolha pela técnica PA de análise se deve ao fato desta constituir-se de um método não destrutivo, não necessitar de um tratamento prévio da amostra e necessitar de um aparato experimental relativamente simples. Para atingir o objetivo geral proposto, algumas etapas foram realizadas, as quais são:

- ✓ Desenvolvimento de uma câmara PA que acomode a amostra a ser estudada com uma satisfatória relação sinal-ruído;
- ✓ análise do sinal PA gerado pelas amostras segundo os modelos teóricos presentes na literatura;
- ✓ obtenção de resultados das mesmas membranas através de outras técnicas tradicionais (porosimetria por intrusão de mercúrio e ensaios de permeabilidade) para testes comparativos;

As amostras estudadas constituíram-se de membranas vítreas porosas produzidas através da técnica de preenchimento (filler principle). A opção pelo estudo destas amostras se deve ao fato destas serem objetos de estudo de interesse agroindustrial e ambiental [6, 7].

Os principais modelos teóricos de interesse neste trabalho que descrevem o efeito PA são apresentados no capítulo 2, onde também estão descritos a instrumentação e o desenvolvimento da câmara PA utilizados. Nas seções 2.2 e 2.3 são descritos respectivamente os seguintes métodos de análise: porosimetria por intrusão de mercúrio e medidas de permeabilidade via queda de pressão. A porosimetria por intrusão de mercúrio foi utilizada como um método comparativo,

uma vez que esta vem sendo a mais amplamente aceita como um método de medida de volume total de poros e de distribuição de poros nas regiões de macroporos e mesoporos [8, 9]. A porosidade aberta está relacionada diretamente à permeabilidade, uma vez que esta depende dos poros interconectados da estrutura. A permeabilidade por sua vez está diretamente relacionada à eficiência de filtração de determinada membrana. Por essa razão foram também realizadas medidas de permeabilidade via queda de pressão com o equipamento construído por Vasquez et al. [10, 11], que se encontra na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

No capítulo 3, é descrita a técnica de preenchimento utilizada na produção das membranas vítreas porosas e detalhados todos os procedimentos envolvidos na produção são detalhados. O capítulo 4 é composto pelos resultados obtidos pelas três técnicas descritas no capítulo 2 (Técnica Fotoacústica, Porosímetro de Mercúrio e Ensaio de Permeabilidade) e pelas discussões destas. A conclusão geral é apresentado no capítulo 5.

Capítulo 1 – Estrutura Porosa

Uma estrutura porosa pode estar na forma de agregado ou aglomerado. Um agregado constitui-se de um conjunto de partículas não consolidados (soltas), enquanto que um aglomerado é constituído de um conjunto de partículas consolidados (estrutura rígida) [8]. Porém esta distinção nem sempre é clara e apresentada desta forma.

Um sólido poroso (aglomerado) é desta forma definido quando este é constituído de poros, ou seja, quando este possui cavidades, canais ou interstícios que são mais profundos que suas larguras [8]. Os poros em um sólido podem assumir diversas formas, sendo possível classificá-los de acordo com as suas formas e suas interconectividades.

A Figura 1.1 a seguir ilustra um exemplo de como podem ser e estar os poros distribuídos em um meio poroso. Os poros situados na região (a), isolados, representam os “poros fechados”. Ao passo que os poros (b), (c), (d), (e) e (f) são denominados “poros abertos”, estando entre estes os poros desconectados (sem saída) como (b) e (f), e os poros interconectados que contém duas aberturas como (e) [8].

Os poros podem também ser classificados de acordo com as suas formas. Poros cilíndricos como ilustrados por (c) e (f), forma de garrafa (poros com largura de entrada menor que a de seu interior) (b) e forma de funil (d). Próximo mas diferente da porosidade, encontra-se a rugosidade da superfície externa, região (g). A rugosidade se distingue dos poros abertos de acordo com a relação entre a profundidade e a largura de entrada. Apenas é considerado poro aberto quando a sua profundidade é maior que a sua largura de entrada (b), enquanto que para ser considerado rugosidade, a largura é maior que a profundidade, região (g) [8].

Figura 1.1 – Esquema de um corte transversal de um sólido poroso [8].

Em relação ao tamanho dos poros, estes são classificados em três grupos segundo os documentos da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [8]:

- Microporos: poros com largura menor que 2 nm;
- Mesoporos: poros com largura entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: poros com largura maior que 50 nm.

Uma vez realizado as descrições dos poros, pode-se notar a complicada estrutura em que se encontra um sólido poroso real, uma vez que este pode apresentar poros de diferentes formas, tamanhos, localizações e conexões entre eles.

A densidade de um material condensado é uma propriedade bastante importante, sendo esta definida como a razão da massa deste material pelo seu volume. Porém quando tratamos de um amostra porosa, esta propriedade pode ser dividida em três, de acordo com a consideração dos poros abertos ou fechados [8]:

- Densidade teórica ("true") (ρ_{Te}) - densidade da fase sólida da amostra excluindo todos os poros, no caso dos aglomerados, e os vazios entre as partículas, no caso dos agregados;
- Densidade aparente ("apparent") (ρ_{Ap}) - densidade da fase sólida da amostra considerando o volume dos poros fechados e inacessíveis;
- Densidade volumétrica ("bulk") (ρ_{Vol}) - densidade da fase sólida da amostra considerando o volume de todos os tipos e formas de poros.

A porosidade total de um material representa a fração de vazios sobre o volume deste material, representado por ϵ . O valor desta fração depende do método usado para determinar o volume aparente da amostra. A porosidade pode ser representada também apenas pela fração do volume de poros abertos, sendo denominado para este caso como porosidade aberta (aparente), ou apenas pelo volume de poros fechados denominado como porosidade fechada. As porosidades

total, aberta e fechada podem ser determinadas através da relação entre as densidades teórica, aparente e volumétrica, como apresentadas a seguir:

$$\text{Porosidade total } \varepsilon (\%) = \frac{\rho_{Te} - \rho_{Vol}}{\rho_{Te}} 100\%; \quad (1)$$

$$\text{Porosidade aberta } \varepsilon (\%) = \frac{\rho_{Ap} - \rho_{Vol}}{\rho_{Ap}} 100\%; \quad (2)$$

$$\text{Porosidade fechada } \varepsilon (\%) = \frac{\rho_{Te} - \rho_{Ap}}{\rho_{Te}} 100\%; \quad (3)$$

A permeabilidade de uma estrutura porosa está diretamente relacionada aos poros interconectados de uma face a outra, ou seja, diretamente relacionada a porosidade aberta. Porém, como descrito neste capítulo, a porosidade aberta também é constituída de poros sem saída (Figura 1.1 (b) e (f)), que não contribuem para a permeabilidade das estruturas porosas.

Capítulo 2 – Técnicas e Instrumentações

2.1. A Técnica Fotoacústica

2.1.1. Breve Histórico e Princípio Básico do Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico (PA) foi primeiro relatado por Alexander Graham Bell através de estudos em meios gasosos e não gasosos em 1880, no mesmo ano em que ele próprio revela a sua descoberta acidental de tal efeito em sólidos, sendo descrito mais detalhadamente apenas um ano depois (1881). Bell descobriu que se uma amostra sólida for posta dentro de um tubo de vidro fechado, conectado à um tubo de audição, um sinal audível através deste pode ser detectado se o material for iluminado por um feixe de luz solar interrompido rapidamente. Após uma série de experimentos, Bell (1881) demonstrou que o efeito PA em sólidos é dependente da absorção da luz pelo material [4].

Após os primeiros trabalhos de Bell, diversos pesquisadores deram seqüência aos estudos sobre o efeito fotoacústico, em 1881, como Mercadier, Tyndall, Preece e Roentgen [10]. Todos investigaram amostras sólidas e líquidas com gases e vapores, os quais concluíram que o efeito também pode ocorrer através

da absorção de luz pelo gás ou pelo vapor que circunda a amostra, e não apenas pela amostra sólida ou líquida [10].

Nos anos seguintes o interesse no efeito fotoacústico diminuiu drasticamente, tendo sido novamente aplicado a sólidos com grande destaque apenas a partir da década de setenta com a utilização dos lasers como fonte de luz. Nesta década, Rosencwaig e Gersho formularam uma teoria sobre o efeito fotoacústico em meios condensados [11]. O modelo teórico de Rosencwaig e Gersho, mais conhecido como modelo RG, leva em consideração a absorção ótica e a difusividade térmica da amostra na geração do sinal PA.

Nos anos seguintes à formulação da teoria RG, novos progressos foram realizados. Bennet e Forman, Aamodt et al., e Wetsel e McDonald refinaram o modelo RG tratando o transporte do distúrbio acústico no gás, mais precisamente, com as equações de Navier – Stokes [12-14]. Embora estes refinamentos não alterassem muito os resultados básicos do modelo RG para a maioria das condições experimentais, eles foram capazes de explicar desvios observados do modelo RG em frequências muito baixas e frequências próximas as da ressonância da câmara. Os refinamentos acrescentados por McDonald e Wetsel levam em consideração a contribuição das vibrações induzidas termicamente na amostra para o sinal PA, sendo utilizados em casos mais específicos [14].

Na técnica PA aplicada aos sólidos, a amostra é localizada dentro de uma câmara fechada contendo um gás (usualmente ar) e um transdutor (microfone), denominada câmara fotoacústica. Um exemplo de câmara fotoacústica é ilustrada na

Figura 2.1. Através de uma janela a amostra é iluminada por um feixe de luz modulado, a radiação incidente interage com as moléculas da amostra causando excitações eletrônicas e vibracionais, sendo que os decaimentos ocorridos posteriormente são de forma radioativa e não-radioativa. Os decaimentos não-radioativos geram uma relaxação térmica, ocasionando o aquecimento periódico no interior da amostra (ondas de calor). A relaxação térmica ocorre mais especificamente dentro do comprimento de absorção óptica da amostra em função do comprimento de onda do feixe de luz utilizado.

Figura 2.1 – Exemplo de uma câmara PA.

As ondas de calor geradas pela amostra causam variações na pressão do gás (ondas acústicas) circundante a amostra, as quais são detectadas pelo microfone e convertidas em sinal elétrico, denominado sinal PA. As ondas acústicas podem ser produzidas através de diferentes mecanismos, sendo que os mais comuns são ilustrados na Figura 2.2: difusão térmica (o fluxo de calor periódico gerado pela

amostra atravessa a sua espessura e gera, no gás de sua vizinhança, flutuações de pressão); expansão térmica (expansão e contração da amostra devido aos pulsos de calor periódicos gerando vibrações nas moléculas do gás); e flexão termoelástica (diferentes expansões térmicas em diferentes pontos perpendiculares ao gradiente de temperatura que surge ao longo da espessura da amostra, gerando também vibrações nas moléculas do gás). As influências de cada possível fonte de geração das ondas acústicas pela amostra sólida no sinal PA dependem das propriedades ópticas e térmicas das amostras e da frequência de modulação da luz incidente [15].

Figura 2.2 – Esquema de três fenômenos mais comuns que podem ocorrer após a absorção do feixe de luz modulado em amostras sólidas: (a) difusão térmica, (b) expansão térmica, (c) flexão termoelástica [15].

Os principais modelos teóricos que abrangem os mecanismos de geração do sinal PA (ondas acústicas) serão apresentados nas seções seguintes.

2.1.2. O Modelo Teórico de Rosencwaig & Gersho

O modelo teórico de Rosencwaig & Gersho (RG) para o efeito PA em meios condensados satisfaz a maioria dos casos e é o usualmente utilizado. O modelo RG baseia-se no sinal gerado através da difusão térmica da amostra, ou seja, quando este mecanismo predomina sobre os demais mencionados anteriormente. Esta teoria parte da análise unidimensional da produção do sinal PA na amostra em uma câmara gás – microfone de forma cilíndrica, como ilustra a Figura 2.3 [4, 11].

Figura 2.3 - Vista de um corte seccional de uma câmara fotoacústica simples cilíndrica, onde (b) representa o suporte para a amostra; (s) a amostra; (c) a camada de gás de contorno; (g) o gás; (M) o microfone e (j) a janela [4, 11]. Enquanto que os parâmetros apresentados no eixo x são: comprimento da coluna de gás (L_g), comprimento do gás de contorno ($2\pi\mu_g$, onde μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás), comprimento da amostra (L_s) e comprimento do suporte de amostras (L_b) [4, 11].

Assumindo que o feixe de luz incidente sobre a amostra é monocromático com comprimento de onda λ e modulada senoidalmente, sua intensidade pode ser considerada como sendo [4, 11]:

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (4)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromático incidente (W/cm^2), ω a frequência angular de modulação do feixe de luz incidente (rad/s) e t o tempo (s). A densidade de calor, ρ_{Heat} (W/cm^3), gerada em um determinado ponto x da amostra devido ao feixe de luz absorvido é dada por [4, 11]:

$$\rho_{\text{Heat}} = \frac{1}{2} \beta_s \eta_s I_0 \exp[\beta_s x] (1 + \cos \omega t) \quad (5)$$

sendo β_s o coeficiente de absorção óptica da amostra de acordo com o comprimento de onda λ (cm^{-1}) e η_s é a eficiência com que a luz de comprimento de onda λ é convertida em calor através do processo de decaimento não-radiativo. Para a maioria dos casos considera-se o valor de $\eta_s = 1$, como um valor razoável à temperatura ambiente.

Ao se supor que o gás e o suporte da amostra não absorvam a luz incidente e que seus comprimentos em relação ao eixo x (Figura 2.3) são suficientemente longos, podemos considerar apenas três regiões de distribuição de calor através da câmara PA [4, 11]:

$$\text{Região 1, no suporte } (- (L_s + L_b) \leq x \leq - L_s): \quad \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

$$\text{Região 2, na amostra } (- L_s \leq x \leq 0): \quad \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = - \left[\frac{\beta_s I_0 \eta_s}{2k_s} \right] e^{\beta_s x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (7)$$

$$\text{Região 3, no gás } (0 \leq x \leq L_g): \quad \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

Os parâmetros apresentados nas equações (6), (7) e (8) são:

L_i : Espessura (cm);

T_i : temperatura do material i (°C);

$\alpha_i = k_i/\rho_i C_i$: difusividade térmica do material i (cm²/s);

k_i : condutividade térmica do material i (cal/cm.s.°C);

ρ_i : densidade do material i (g/cm³);

C_i : capacidade térmica do material i (cal/g °C);

β_s : coeficiente de absorção óptica da amostra (cm⁻¹);

$i, j = s$ (amostra), b (suporte) e g (gás).

A solução geral, ou seja, a distribuição da temperatura na câmara é obtida considerando o suporte de amostras e o gás termicamente espessos e através das seguintes condições de contorno em seus limites [4, 11]:

$$T_i = T_j \quad (9)$$

$$k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} = k_j \frac{\partial T_j}{\partial x} \quad (10)$$

para $i \neq j$, onde i e $j = b$ (suporte), s (amostra), g (gás).

Ao se considerar a câmara PA como sendo pequena o suficiente para ignorarmos o fluxo de calor convectivo no gás em condições de estados estacionários, obtém-se a amplitude da temperatura periódica no limite amostra – gás ($x = 0$) em termos dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema [4, 11]:

$$T(x=0) = \frac{\beta_s I_0}{2k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \times \left[\frac{(r_s - 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (r_s + 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b_{bs} - r_s)e^{-\beta_s L_s}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s L_s}} \right] \quad (11)$$

onde:

$\sigma_j = (1 - i)a_j$: coeficiente complexo de difusão térmica (cm^{-1});

$\mu_i = \frac{1}{a_i}$: comprimento de difusão térmica (cm);

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}}$: coeficiente de difusão térmica (cm^{-1});

$b_{ij} = \frac{k_i a_i}{k_j a_j}$: parâmetro de acoplamento térmico;

$r_j = \frac{\beta_j}{\sigma_j}$: parâmetro óptico-térmico (cm);

$i, j = s$ (amostra), b (suporte) e g (gás).

A principal fonte do sinal acústico surge do fluxo de calor periódico da amostra para o gás da câmara. O processo de difusão térmica periódica produz uma variação de temperatura também periódica no gás. A distância que esta difusão atinge (camada de gás de contorno) é de somente $2\pi\mu_g$, demarcando onde a variação periódica da temperatura no gás é efetivamente e completamente atenuada. Esta camada de gás de contorno, em razão do aquecimento periódico, expande e contrai periodicamente como um “pistão acústico”, gerando um sinal de pressão que se propaga ao longo desta coluna de gás. Através da equação dos gases ideais e, assumindo que o resto do gás na coluna responde ao pistão de forma adiabática, é obtida a variação de pressão no gás detectada pelo microfone ($\Delta P(t)$), da forma mais geral, a qual é dada pela parte real da seguinte equação [4, 11]:

$$\Delta P(t) = \frac{\beta_s I_0 \gamma P_0 e^{i(\omega t - \pi/4)}}{2\sqrt{2}k_s L_g a_g T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \times \left[\frac{(r_s - 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (r_s + 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s L_s} + 2(b_{bs} - r_s)e^{-\beta_s L_s}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s L_s}} \right] \quad (12)$$

A variação da pressão no gás na equação (12) acima varia periodicamente de acordo com a frequência na câmara fechada, sendo detectada pelo microfone e denominada de sinal PA. P_0 e T_0 representam a pressão e temperatura ambiente dentro da câmara PA respectivamente e γ é a razão entre os calores específicos do gás (C_p/C_v).

2.1.2.1. Casos Especiais do Modelo RG

A equação completa para $\Delta P(t)$ (eq. (12)) demonstra ser bastante complexa. Porém, a partir da análise de casos especiais, obtém-se uma melhor compreensão física e uma equação mais simples. Um sólido encontra-se em um dos dois grupos de casos especiais: no grupo das amostras opticamente transparentes ou no grupo das amostras opticamente opacas, definidas de acordo com a opacidade óptica destas. A opacidade óptica de um sólido é determinada através da relação entre o comprimento de absorção óptica ($L_{\beta s} = 1/\beta_s$) e a espessura L_s do sólido. A Figura 2.4 ilustra os dois grupos de casos especiais e mais três casos específicos dentro de cada grupo de acordo com o comprimento de difusão térmica da amostra sólida (μ_s) [4, 11].

Nos casos onde a amostra é um sólido opticamente transparente e termicamente fino (Casos 1a e 1b: $L_{\beta s}$ e $\mu_s > L_s$), a luz incidida sobre ela é absorvida em todo o seu comprimento e, parte dela, é transmitida através da amostra. Nestes casos específicos a variação de pressão no gás (ΔP) depende basicamente das propriedades térmicas do suporte da amostra. No caso 1c (sólido opticamente transparente e termicamente espesso ($L_{\beta s} > L_s > \mu_s$)) o sinal PA depende da absorção óptica, das propriedades térmicas do sólido e da frequência de modulação.

Nos casos onde a amostra é um sólido opticamente opaco (Caso 2: $L_{\beta s} \ll L_s$), a luz incidida sobre esta é absorvida em uma pequena distância em relação ao comprimento L_s da amostra e praticamente não há luz transmitida. No caso específico 2a da Figura 2.4, sólido termicamente fino ($\mu_s \gg L_s$, $\mu_s \gg L_{\beta s}$), temos

uma “saturação fotoacústica”, ou seja, o sinal acústico é independente de β_s . No caso específico 2b a variação de pressão no gás é similar ao caso específico 2a, sendo independente do coeficiente de absorção ótica da amostra, porém neste caso há a dependência dos parâmetros térmicos da amostra ao invés dos parâmetros do suporte. O caso específico 2c, sólido termicamente espesso ($\mu_s \ll L_s$, $\mu_s < L_{\beta s}$), trata de um sólido altamente opaco opticamente ($\beta_s L_s \gg 1$) e fotoacusticamente não saturado ($\beta_s \mu_s < 1$ ou $\mu_s < L_{\beta s}$), ou seja, somente a luz absorvida dentro do primeiro comprimento da difusão térmica no sólido, μ_s , contribui para o sinal PA. Em todos os casos há também a dependência com a frequência de modulação do feixe de luz.

Os sinais PA demonstram uma capacidade única da espectroscopia PA: a possibilidade de se obter um perfil de profundidade da amostra, através de uma varredura na frequência de modulação da luz incidente. Em altas frequências obtemos informações da absorção ótica próximas à superfície da amostra, a qual o feixe de luz incide e, de acordo com a diminuição da frequência, obtemos as informações em direção ao interior da amostra até sua outra superfície. Isto é possível devido à dependência do comprimento de difusão térmica com o inverso da raiz quadrada da frequência de modulação da luz incidente ($\mu_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2}$).

Figura 2.4 – Representação esquemática dos casos especiais na teoria PA para sólidos.

2.1.3. O Modelo Teórico de McDonald & Wetsel

O modelo teórico de McDonald & Wetsel (MW) baseia-se numa extensão do modelo RG, incluindo a contribuição da vibração mecânica da amostra sólida que, em alguns casos, pode alterar significativamente o sinal PA. O modelo RG como

visto na seção 2.1.2. considera apenas as equações de difusão térmica sem o acoplamento dos modos acústicos, assumindo uma pressão uniforme através de todo o gás na câmara PA. Assim sendo, os resultados obtidos pelo modelo RG tornam-se satisfatórios quando $L_g \ll \lambda_g$, onde λ_g é o comprimento de onda acústico no gás para uma determinada frequência de modulação da luz [4, 14].

McDonald e Wetsel denominaram de modo do “pistão acústico composto” a aproximação simplificada de seus cálculos considerando, junto às equações de difusão térmica, as vibrações mecânicas termicamente induzidas da amostra. Segundo este modelo, a absorção da luz modulada causa também um aquecimento periódico na amostra que produz expansões e contrações em sua estrutura (expansão térmica, Figura 2.2 (b)).

As vibrações periódicas na estrutura da amostra geram ondas acústicas no gás de interface, resultando em uma nova condição de contorno para as ondas acústicas no gás. Esta superposição do movimento superficial mecânico com o fluxo de calor periódico foi o que levou McDonald & Wetsel a denominar como “pistão acústico composto” o responsável pela geração do sinal PA. A contribuição das vibrações mecânicas se torna significativa de acordo principalmente com o coeficiente de absorção ótica da amostra e a frequência de modulação da luz utilizada, ou seja, com o aumento do comprimento de absorção óptica ($L_{\beta s}$) e com o aumento da frequência de modulação do feixe de luz [4, 14].

McDonald e Wetsel partiram de um tratamento unidimensional dos processos acústicos e térmicos em uma câmara idêntica à ilustrada na Figura 2.3, utilizando as

equações (13) e (14) lineares acopladas para ondas acústicas e difusão térmica na amostra e gás, respectivamente [4, 14]:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\rho_s \omega^2}{P_0} P = \rho_s \alpha_{Ts} \omega^2 T \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - i \frac{\omega}{\alpha_s} T + \frac{\beta_s I_0}{2k_s} e^{\beta_s x} e^{i\omega t} = -i \frac{T_0 \alpha_{Ts} \omega}{k_s} P \quad (14)$$

Onde α_{Ts} é o coeficiente de expansão térmica da amostra (cm^{-1}).

Nestas equações, foram consideradas apenas as contribuições devido à difusão térmica nos limites da janela e do suporte, além de considerar que toda a luz absorvida é convertida em energia térmica pela amostra. A variação de pressão total detectada pelo diafragma do microfone devido aos efeitos térmicos e mecânicos em baixas frequências segundo as equações (13) e (14) é dada pela equação (15), para amostras termicamente espessas e não opacas ($\sigma_s L_s \gg 1$, $\sigma_s > \beta_s$), e para uma coluna de ar termicamente espessa ($\sigma_g L_g \gg 1$) [4, 14]:

$$\Delta P(t) = -\frac{i\gamma P_0 I_0}{2\omega \rho_s C_s L_g} \left[\frac{\beta_s \sigma_s}{\sigma_g T_0 (\beta_s + \sigma_s)} + \alpha_{Ts} (1 - e^{-\beta_s L_s}) e^{i(\omega t - \pi/4)} \right] \quad (15)$$

2.1.4. O Modelo Teórico de Rousset et al.

Após os modelos RG e MW, Rousset et al. [15] na década de 80 investigaram os efeitos de flexão termoelástica em metais, o qual foi reavaliado para outras amostras por Perondi e Miranda anos mais tarde [15, 16]. O modelo de Rousset et al. (RO) considera as três contribuições ilustradas na Fig. 2.2 para o sinal PA: a difusão térmica, a expansão térmica e a flexão termoelástica [15, 16].

O efeito de flexão termoelástica ocorre essencialmente devido ao gradiente de temperatura, dentro da amostra, normal à face de incidência do feixe de luz, em direção à outra face. Devido à existência deste gradiente paralelo ao eixo z , eixo paralelo ao feixe de luz, a expansão térmica depende de z . O gradiente de temperatura também depende do deslocamento ao longo da direção radial da amostra, o que a induz a uma flexão termoelástica na direção z [15,16].

Rousset et al. [15] utilizou nesta investigação uma câmara fotoacústica onde o sinal PA é detectado através do volume de ar atrás da amostra, ou seja, do lado oposto à face da amostra iluminada, que está em contato com a janela. Desta forma as equações fundamentais foram escritas para cada uma das novas regiões da câmara PA, sendo estas equações de difusão de calor e de flexões termoelásticas. O cálculo do perfil da temperatura na câmara PA foi realizado através das equações de difusão de calor (modelo RG) e do cálculo dos deslocamentos da amostra através das equações de flexão termoelástica (modelo MW generalizado). A partir do perfil de temperatura no gás e dos deslocamentos da amostra foi deduzida a variação de pressão induzida utilizando a lei adiabática de um gás ideal [14 - 16].

Rousset et al. assume que, para amostras metálicas, as temperaturas do gás de contorno e da amostra sólida são soluções da mesma equação [15, 16]:

$$\nabla^2 T_i - \frac{i\omega}{\alpha_i} T_i = 0 \quad (16)$$

A solução, utilizando as mesmas condições de contorno utilizadas pelo modelo RG e MW da equação (16), é [15, 16]:

$$T_s = \frac{I_0 \cosh\left[\sigma_s \left(z - \frac{L_s}{2}\right)\right]}{2k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s L_s)} \quad (17)$$

Assumindo que a pressão que contribui para o sinal PA é a soma dos efeitos térmicos (difusão térmica, ΔP_{Th}) e acústicos (expansão térmica e flexão termoelástica, ΔP_{Ac}), temos que $\Delta P = \Delta P_{Th} + \Delta P_{Ac}$ [15, 16]:

$$\Delta P_{Th} = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{(\alpha_g \alpha_s)} e^{i(\omega t - \pi/2)}}{T_0 L_g k_s \omega \sinh(L_s \sigma_s)} \quad (18)$$

$$\Delta P_{Ac} = \frac{3\pi \alpha_T R_d^4 \gamma P_0}{2V_0 L_s^3} \int z T_s(z) dz \quad (19)$$

R_d e V_0 representam o raio de ação do deslocamento na amostra (cm) e o volume do gás livre dentro da câmara (cm³), respectivamente. Uma vez que o ponto

zero do eixo z se encontra no centro da amostra, ao definir os limites da integral em $-L_s/2$ e $+L_s/2$ obtemos a seguinte equação geral para o sinal PA:

$$\Delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 e^{i\omega t}}{2k_s \sinh(L_s \sigma_s)} \times \left[\frac{2\sqrt{\alpha_g \alpha_s} e^{-i\pi/2}}{T_0 L_g \omega} + \frac{3\pi \alpha_T R_d^4}{V_0 (\sigma_s L_s)^3} \left(\cosh(\sigma_s L_s) - \frac{\sigma_s L_s}{2} \sinh(\sigma_s L_s) - 1 \right) \right] \quad (20)$$

2.1.5. O Modelo Teórico de Melo

O modelo teórico de Melo foi desenvolvido para uma melhor eficiência no sinal PA para as caracterizações térmicas de amostras transparentes. Para tal desenvolvimento, o modelo considera um sistema idêntico ao do modelo RG (Figura 2.3), a não ser pela utilização de um suporte de amostras absorvedor da luz transmitida através da amostra. O modelo de Melo, considera que a amostra e o gás no interior da câmara não absorvam a luz, enquanto que o suporte absorve a luz modulada transmitida e a converte em ondas de calor. Deste calor, parte se difunde de volta através da amostra até atingir o gás que se encontra na sua superfície frontal [17, 18].

Neste modelo o suporte se comporta como fonte de distribuição de calor na câmara, a equação de difusão de calor que a rege desta forma é a seguinte:

$$\frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b}{\partial t} = - \left[\frac{\beta_b I_0 \eta_b}{2k_b} \right] e^{\beta_b x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (21)$$

Solucionando o sistema de equações para a temperatura do suporte, para a amostra, para o gás e considerando as condições de contorno adotadas por RG, obtém-se a seguinte equação para a variação de pressão [17, 18]:

$$\Delta P(t) = \frac{\gamma \mu_g I_0 P_0 \eta_b r_b}{\sqrt{2k_b L_g T_0 \sigma_b (r_b + 1)}} \times \left[\frac{b_{bs} e^{i(\omega t - \pi/4)}}{(b_{gs} + 1)(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)(b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s L_s}} \right] \quad (22)$$

A partir da análise de casos limites, a expressão final do modelo de Melo pode ser simplificada em expressões menos complexas de forma similar ao desenvolvido no modelo de RG. Esse modelo é bastante útil na determinação de propriedades térmicas, tais como a difusividade e condutividade térmicas de amostras transparentes.

2.1.6. A Técnica Fotoacústica em Meios Porosos

Os modelos descritos nas seções anteriores são geralmente utilizados na interpretação de dados experimentais fotoacústicos de amostras sólidas homogêneas. No caso de amostras heterogêneas, mais especificamente sólido mais gás, a completa aplicação destas teorias foi notada e questionada a partir da década de 80. Os problemas que não são considerados por estes modelos em meios condensados

homogêneos são: a difusão térmica através de um meio composto, o fluxo de gás intersticial da amostra e a variação das fontes de calor em toda a amostra pelo espalhamento da luz.

O espalhamento da luz pela amostra contribui significativamente para o sinal PA devido a sua dependência com o coeficiente de absorção óptica. As preocupações com as influências deste espalhamento e métodos visando à redução destas influências tem sido analisadas desde os anos em que estavam sendo desenvolvidos os modelos teóricos de Rosencwaig & Gersho [19-23].

Yasa et al. em 1982 apresentou uma teoria geral do papel do espalhamento da luz em espectroscopias fototérmicas, estabelecendo rigorosamente uma relação entre as espectroscopias fototérmicas e as espectroscopias de transmitância e reflectância [23]. Em sua teoria Yasa et al. considera meios com propriedades termoelásticas e ópticas homogêneas e isotrópicas, porém abrangendo também meios porosos através de suas propriedades efetivas (V_e , k_e , α_e , σ_e , R_e , T_e).

A equação (23) ilustra o resultado obtido por Yasa et al. para o sinal PA ($\Delta P(\omega)$) para amostras porosas levando em consideração as seguintes condições: $\mu_s \ll L_\beta$; $\mu_s \ll L_s$; área da seção transversal ao feixe de luz incidente muito menor que as dimensões transversais da amostra; $\mu_s \ll R_a$ (raio da amostra (cm)); e pressão dentro da amostra permeável igual a do gás circundante, dentro da câmara PA [23].

$$\Delta P(\omega) = \frac{\alpha_{Tg} P_0}{V_e K_{Tg}} \times \left\{ \frac{\beta_s^1}{\sigma_e \sigma_g (k_e \sigma_e + k_g \sigma_g)} \left[1 - \frac{2(1+r_0)}{(1-r_0)} R_e \right] + \frac{\alpha_{Ts}}{\alpha_{Tg} k_e \sigma_e^2} [1 - (T_e + R_e)] \right\} \quad (23)$$

onde os parâmetros não identificados nas seções 2.1.2. e 2.1.3. são:

K_{Tg} : compressibilidade isotérmica do gás (Pa^{-1});

α_{Tg} : coeficiente de expansão térmica do gás ($(^\circ\text{C})^{-1}$);

V_e : volume efetivo interno da câmara (cm^3);

β_s^1 : coeficiente de atenuação, o qual pode ser diferente de β_s (cm^{-1});

σ_e : $(1+i)a_e$: coeficiente de difusão térmica efetivo da amostra (cm^{-1});

$a_e = \sqrt{\frac{\omega}{2[\varepsilon\alpha_g + (1-\varepsilon)\alpha_s]}}$ = coeficiente de difusão térmica efetivo (cm^{-1});

ε : porosidade aberta (-);

σ_g : $(1+i)a_g$: coeficiente complexo de difusão térmica do gás (cm^{-1});

R_e : refletância difusa especular da amostra;

T_e : transmitância da amostra;

Monchalin et al. em 1984 [24] desenvolveram uma descrição teórica do efeito PA em uma amostra em pó ou porosa espessa em baixas frequências de modulação da luz (≤ 50 Hz) para estudos espectroscópicos de asbesto. Monchalin et al. atribuíram os parâmetros macroscópicos efetivos (k_e , $(\rho C)_e$, μ_e) às características da amostra para descrever a condução de calor, a propagação acústica e a distribuição da intensidade da luz dentro da amostra. Esta descrição teórica, porém

restringe-se em alguns aspectos: necessidade de partículas suficientemente pequenas, câmaras PA com dimensões internas menores que o comprimento de onda acústico, pós com uma fração sólida suficiente (> 0.01) e amostras pouco densas, ou seja, onde os tamanhos dos poros não sejam menor que o caminho livre médio do gás [24].

A equação (24) expressa a variação de pressão do gás circundante à amostra segundo o modelo de Monchalín et al. (MO), considerando os aspectos térmicos, acústicos e de uma atenuação exponencial da luz sobre a amostra [24].

$$\Delta P(\omega) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta_s \left(\frac{\varepsilon}{\beta_s^l} + \frac{\mu_g C}{\mu_e (\sigma_e + \beta_s^l)} \right)}{i\omega \rho_s C_s T_0 S (1 - \varepsilon) \left(L_g + \gamma(\varepsilon) L_s + 2(\gamma - 1) \frac{C}{\sigma_g} \right)} \quad (24)$$

onde os parâmetros não identificados anteriormente são:

$$C = \left(\frac{1 - e^{-\sigma_g L_g}}{1 + e^{-\sigma_g L_g}} \right);$$

$\mu_e = a_e^{-1}$ = comprimento de difusão térmica efetivo (cm);

S: seção transversal do espaço interno da câmara PA (cm²).

Para grandes câmaras PA ($L_g \gg \mu_g$) o efeito da condução térmica em direção a janela e os modos de acoplamento se tornam desprezíveis, e a equação 24 pode ser simplificada na seguinte equação:

$$\Delta P(\omega) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta_s \left(\frac{\varepsilon}{\beta_s^1} + \frac{\mu_g}{(b_{ge} + 1) \mu_e (\sigma_e + \beta_s^1)} \right)}{i \omega \rho_s C_s T_0 (1 - \varepsilon) (V_g + \gamma(\varepsilon) V_s)} \quad (25)$$

onde os parâmetros não identificados anteriormente são:

V_g : volume do gás livre (cm³);

V_s : volume da amostra (cm³).

Um ano após as descrições teóricas de Monchalin et al., McGovern et al. [25] exploraram os modos de geração de sinal PA e realizaram testes de saturação fotoacústica em pós altamente porosos, através de modificações dos modelos de Yasa et al. e Monchalin et al.. Em seus estudos de espectros de pós por espectroscopia fotoacústica no infravermelho, McGovern et al. indicaram dois modos importantes de geração de sinal PA: um modo térmico resultante do aquecimento da amostra e condução para o gás circundante à amostra e um modo de pressão resultante da expansão volumétrica do gás intersticial da amostra porosa [25].

Os resultados de McGovern et al. indicam que, para amostras altamente porosas, o modo de pressão pode predominar sobre o modo térmico no sinal PA, tornando nestes casos a dependência com a frequência da magnitude acústica similar à saturação fotoacústica de uma amostra homogênea. Os resultados também sugerem que o espalhamento da luz infravermelha pelos poros de tamanho abaixo de 1 µm não é significativo. Os tipos de amostras considerados por McGovern et al. são pós não eletricamente condutores com tamanho médio menor que o comprimento de onda de fônons ópticos (~ 10 µm), e amostras cujos diâmetros das partículas e os

espaçamentos entre elas são muito menores que o comprimento de difusão térmica do sólido ou gás, garantindo o equilíbrio térmico entre o pó e o gás intersticial [25].

A equação para o sinal PA obtida por McGovern et al., desconsiderando o espalhamento do feixe incidente pela superfície da amostra, é dado por [25]:

$$\Delta P(\omega) = -\frac{I_0 P_0 \beta_s}{T_0 V_e \rho_s C_s \omega} \times \left[\frac{(1-i)(1+\gamma)}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{k_g}{\omega \rho_g C_g}} + \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)\beta_s} \{1 - \exp[(\epsilon-1)\beta_s L_s]\} \right] \quad (26)$$

Abaixo algumas análises da equação (26) do modelo de McGovern et al. são apresentadas [25]:

- (1) A porção térmica do sinal PA é independente da porosidade da amostra, desde que as partículas e os poros sejam pequenos o suficiente, enquanto que a magnitude do termo da pressão aumenta com a diminuição de sua fração sólida.
- (2) Para pós altamente porosos ou pouco absorvedores o termo da pressão predomina e a resposta da magnitude e fase do sinal PA altera seu comportamento com a frequência de modulação, exibindo um comportamento inversamente proporcional similar à saturação fotoacústica de uma amostra homogênea.

Após os trabalhos de Yasa et al., Monchalin et al. e McGovern et al. muitos outros trabalhos relacionados as mais diferentes amostras em pós e porosas foram

realizados, principalmente em amostras finas e com baixas concentrações de poros [26-33]. Alguns voltados à geração do sinal PA [26, 27], a caracterização de sólidos porosos [28, 29], a eficiência de filtros porosos [30] e outros voltados à determinação das propriedades térmicas de meios porosos [31-33]. Estes trabalhos não foram apresentados de forma detalhada devido à restrita abrangência de seus conteúdos.

Os modelos teóricos descritos até aqui (seções 2.1.1 a 2.1.6) tiveram a abrangência apresentada neste trabalho devido a uma melhor compreensão do processo físico envolvido em um estudo fotoacústico e da discussão da utilização destes modelos nos resultados PA apresentados no capítulo 4 (Resultados e Discussão).

Em seguida é apresentada uma breve descrição do espectrômetro fototérmico – fotoacústico.

2.1.7. O Espectrômetro Fotoacústico

A técnica PA emprega equipamentos de relativa facilidade de manuseio e custo de manutenção relativamente baixo, podendo ser construído com componentes ópticos e acústicos convencionais. O espectrômetro PA utilizado se encontra no laboratório de espectroscopia fototérmica da Embrapa Instrumentação Agropecuária (Figura 2.5), e este foi disposto de forma a satisfazer uma ampla possibilidade de aplicações.

Figura 2.5 – Fotografia do espectrômetro fotoacústico disposto na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Os componentes básicos que compõem o espectrômetro PA, como ilustrado no diagrama em blocos da Figura 2.6, são:

- 1 – Fonte de luz de Halogênio (250W) (Oriel, Modelo 66181);
- 2 – Lentes e espelho;
- 3 – Obturador;
- 4 – Modulador mecânico óptico (chopper – Oriel, model 75095);
- 5 – Câmara fotoacústica com um microfone (B&K, modelo Falcon 4192) e pré-amplificador (B&K, modelo 2669 B);
- 6 – Amplificador (B & K, modelo Nexus – Type 2690);
- 7 – Amplificador Lock-in (Stanford, modelo SR530);
- 8 – Computador e programa de aquisição de dados (PAD) na versão Windows;

Figura 2.6 – Diagrama em blocos do espectrômetro PA.

2.1.7.1. A Câmara Fotoacústica

O componente do espectrômetro PA que normalmente sofre modificações, de acordo com o tipo de aplicação, é a câmara PA. Esta pode ser projetada com finalidades diversas ou particulares. As câmaras PA são componentes de grande sensibilidade, devido ao fato de estarem localizados dentro dela a amostra a ser analisada e o microfone.

Alguns trabalhos publicados têm analisado as características de uma câmara fotoacústica que viabilizam uma maior sensibilidade na detecção do sinal fotoacústico. Estas características se baseiam principalmente no comprimento de difusão térmica do gás (μ_g), no tipo de gás e nas dimensões da câmara. Para o desenvolvimento de uma câmara fotoacústica fechada, alguns cuidados indispensáveis devem ser tomados, alguns destes são [4, 12, 13, 18, 19, 26, 34]:

1 - o volume interno da câmara deve ser o menor possível. O sinal PA varia de acordo com o comprimento do gás (L_g) em relação ao comprimento de difusão térmica no gás (μ_g), ou seja, para uma câmara onde $L_g > \mu_g$, o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição de L_g e vice-versa. O sinal PA é máximo e independente da composição do gás e da frequência de modulação, quando a razão $L_g/\mu_g = 1,4$ é alcançada [13]. Segundo o trabalho de McDonald uma melhor otimização para uma câmara fotoacústica é obtida através de uma geometria cilíndrica, onde o comprimento interno deve ser a menor possível, porém com a condição de que seja maior que duas vezes o comprimento de difusão térmica do gás ($L_g > 2\mu_g$) e o raio interno seja maior que duas vezes o comprimento da amostra ($r > 2L_s$), isto em condições de baixa frequência de modulação [26];

2 – a câmara deve ser isolada acusticamente de influências externas e de interferências na pressão interna durante as medidas, uma vez que o sinal PA é várias ordens de grandeza menor que o ruído ambiente;

3 – a janela da câmara deve ser a mais opticamente transparente possível para a região do comprimento de onda da luz de interesse, evitando um possível sinal fotoacústico provindo das interações entre o feixe de luz e a janela da câmara;

4 – as superfícies das paredes internas da câmara devem ser metálicas, polidas e bastante limpas, para minimizar sinais PA indesejáveis;

7 – a massa das paredes da câmara devem ser grandes o suficiente para difundir o calor por elas absorvido e não gerar sinal fotoacústico.

Com base nas condições acima relacionadas, foi projetada e construída uma câmara fotoacústica (câmara PA), a qual é possível ser utilizada tanto para as membranas vítreas como para outros diversos tipos de amostras. Esta também foi projetada para a acomodação de um microfone B & K com seu respectivo pré-amplificador, o qual tem dimensões diferentes dos microfones tradicionais de eletreto encontradas no comércio em geral, uma maior sensibilidade na obtenção do sinal PA, e menor robustez instrumental. A câmara PA é composta por dois compartimentos: o da amostra e o do microfone, como ilustrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Esquema da câmara PA, ilustrando seus dois compartimentos. Observação: dimensões não proporcionais.

A câmara PA tem seu corpo constituído de alumínio, tendo no compartimento do microfone uma proteção de teflon para a garantia de isolamento acústico e da não geração de sinais espúrios ao microfone. Para as medidas PA nas membranas vítreas foram construídos três suportes de amostra, um de acrílico e dois

idênticos de alumínio (Figura 2.8). Sendo que um dos suportes de alumínio teve sua base revestida com uma camada de tinta preta (suporte P) e o outro mantido sem alterações, isto é, formato original (suporte B). Todos os suportes têm as mesmas dimensões em relação ao recipiente para as amostras: diâmetro de 35 mm e altura de 5 mm. O foco da luz sobre as membranas foi mantido em cerca de 20 mm.

Figura 2.8 – Fotografia da câmara PA e dos três suportes de amostra, da esquerda para a direita: suporte de alumínio B, suporte de alumínio P e suporte de acrílico.

2.2. O Porosímetro de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi proposta por Washburn em 1921, sugerindo a possibilidade de se obter a distribuição de poros a partir dos dados de pressão – volume durante a penetração de um material poroso pelo mercúrio [35]. Porém a primeira aplicação desta técnica foi realizada por Henderson et al. [35] em 1940 que determinou a distribuição do tamanho dos poros de acordo com as sugestões de Washburn. Os porosímetros de mercúrio vêm sendo aplicados tradicionalmente na caracterização de vários aspectos de pós e de materiais porosos constituídos de meso e macroporos secos [9, 35-39].

O mercúrio possui uma propriedade denominada “não – molhante”, ou seja, o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície de um material excede a 90° , o que o faz não penetrar espontaneamente em pequenos poros ou fissuras de um material, a menos que se aplique uma pressão sobre ele.

Em um porosímetro por intrusão de mercúrio convencional, a amostra é posta em um recipiente cilíndrico conectado a uma haste capilar (penetrômetro), no qual é realizado vácuo e depois preenchido com mercúrio. O volume interno do recipiente e o diâmetro da haste capilar, ou seja, as dimensões do penetrômetro são escolhidas de acordo com a porosidade do material a ser estudado.

O preenchimento do penetrômetro com mercúrio após a evacuação deste, não é suficiente para a intrusão do mercúrio nos poros de uma amostra. Ao se aumentar a pressão sobre o mercúrio, este penetrará nos poros do material reduzindo

o mercúrio contido no capilar, esta redução no volume corresponderá ao volume introduzido dentro dos poros do material. Quanto maior a pressão aplicada sobre o mercúrio, menores serão os poros da amostra a serem invadidos pelo mercúrio, como pode ser visto na Figura 2.9 [39].

Na análise de um material poroso por porosimetria de mercúrio, distinguem-se duas fases no processo de intrusão de mercúrio, através das quais é possível determinar as seguintes características de uma amostra: distribuição porosimétrica, área específica, densidade aparente, densidade real e porosidade aberta além do volume e formato dos poros. A primeira fase denominada acomodação da amostra corresponde ao preenchimento das regiões próximas as bordas da amostra, a segunda fase denominada compressão caracteriza a intrusão dos poros através do aumento da pressão sobre o mercúrio [35, 39].

Princípio:

Figura 2.9 – Esquema do processo de intrusão de mercúrio em um porosímetro de mercúrio. P representa a pressão aplicada (Pa) e h a altura da coluna de mercúrio penetrada na amostra (cm).

O diâmetro dos poros de uma amostra é determinado por meio da variação de pressão aplicada durante a intrusão, conforme a equação de Washburn (equação 27), onde D_p é o diâmetro do poro (cm), δ a tensão superficial do mercúrio (dina/cm), θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra e P a pressão (Pa). Neste caso Washburn assumiu que o mercúrio apresenta um ângulo de contato de

130° tanto para a intrusão quanto para a extrusão do mercúrio, uma tensão superficial de 485 dina/cm e uma densidade de 13,5291 g/cm³ [26].

$$D_p = \frac{-4\delta \cos(\theta)}{P} \quad (27)$$

Porém nos anos 80 vários trabalhos demonstraram que os valores de tensão superficial e ângulo de contato do mercúrio podem variar com o tamanho dos poros, com a superfície e se o mercúrio está avançando (intrusão) ou retraindo (extrusão) [40]. Kloubek determinou as relações para o produto $\delta \cos(\theta)$ como uma função do raio dos poros (R_p) para ambos, a intrusão e a extrusão do menisco de mercúrio, obtendo as seguintes equações empíricas para vidros com mesoporos a macroporos (66 a 100 nm) controlados [40]:

$$\delta \cos(\theta)_{\text{Int}} = -302.533 + \frac{-0.739}{R_p} \quad (28)$$

para o menisco de mercúrio avançando e

$$\delta \cos(\theta)_{\text{Ext}} = -68.366 + \frac{-235.561}{R_p} \quad (29)$$

para o menisco de mercúrio retraindo.

As equações (28) e (29) incluídas na equação (27) e solucionadas para R_p resultam nas seguintes equações relacionando a pressão imposta externamente e o raio dos poros para a intrusão e extrusão do mercúrio respectivamente [40]:

$$R_p = \frac{302,533 + \sqrt{91526,216 + 1,478P}}{P} \quad (30)$$

$$R_p = \frac{68,366 + \sqrt{4673,91 + 471,122P}}{P} \quad (31)$$

A área específica S (cm^2/g) é determinada a partir da consideração de que os poros abertos penetrados pelo mercúrio são da forma de cilindros de raio R_p . Desta forma, considerando-se a relação entre a área A (cm^2), o raio R_p (cm) e o volume V (cm^3) de um cilindro e a expressão (27), obtém-se a seguinte equação para a área específica [39]:

$$S = \frac{-\sum P\Delta V}{\delta \cos(\theta)} \quad (32)$$

A densidade volumétrica (ρ_{vol}), onde se considera o volume dos poros abertos, dos poros fechados e da parte sólida; e a densidade aparente (ρ_{Ap}), a qual considera apenas o volume dos poros fechados e da parte sólida; são determinados também pelo porosímetro através das equações (33) e (34). A diferença no cálculo da densidade volumétrica para a densidade aparente está na presença do parâmetro V_{intr} [39].

$$\rho_{vol} = \frac{M_{ma}}{\left[V_p - \left(\frac{M_3 - M_p - M_{am}}{\rho_{Hg}} \right) \right]} \quad (33)$$

$$\rho_{Ap} = \frac{M_{ma}}{\left[V_p - \left(\frac{M_3 - M_p - M_{am}}{\rho_{Hg}} \right) \right] - V_{intr}} \quad (34)$$

Onde:

M_i – massa do material i (g);

V_i – volume do material i (cm³);

ρ_{Hg} – densidade do mercúrio (g/cm³);

i = am (amostra), p (penetrômetro), 3 (amostra + penetrômetro + mercúrio) e intr (intrusão acumulada de mercúrio).

O porosímetro fornece também a porcentagem de poros abertos (porosidade aberta) com os dados de densidade volumétrica (ρ_{vol}) e densidade aparente (ρ_{Ap}) da amostra, através da equação (2) [39] do capítulo 1. A porcentagem de poros fechados (porosidade fechada) não é fornecida diretamente pelo porosímetro de mercúrio, porém é possível obtê-lo através da densidade teórica (ρ_{Te}) da parte sólida da amostra [39], densidade aparente (ρ_{Ap}) e da equação (3) do capítulo 1.

O volume de um conjunto de poros abertos de mesmo diâmetro é também fornecido diretamente pelo porosímetro (volume e intrusão incremental), bastando

determinar apenas onde ocorre o preenchimento dos poros abertos, supondo novamente que são cilíndricos. Porém, existem poros com o diâmetro mais externo menor que o diâmetro interior (poros “garrafa”), onde o mercúrio só o penetrará quando a pressão for suficiente para vencer a tensão superficial oferecida pela boca do poro, o que pode ser interpretado erroneamente como uma grande quantidade de poros com o diâmetro equivalente ao da boca.

O formato dos poros é determinado através da curva de extrusão do mercúrio. Com a diminuição da pressão, o mercúrio tende a sair dos poros do material, devido a sua tensão superficial. No entanto, nos poros de formato tipo “garrafa”, o mercúrio fica aprisionado, contrariando esta tendência e resultando em um erro na determinação destes formatos, que é empírico. Diante disso, o porosímetro de mercúrio fornece apenas uma idéia do formato e da quantidade dos poros [39].

2.3. A Permeabilidade

A permeabilidade é o termo que designa a condutividade de um fluido através de um meio, tornando-a não apenas uma propriedade deste, mas uma resultante da interação mecânica entre o meio poroso e o fluido. A complexa interação entre o fluido e o meio poroso causa uma queda de pressão, a qual esta relacionada de forma inversamente proporcional à permeabilidade [41-43]. Apesar da quantidade de poros vazios influenciar significativamente a permeabilidade de um meio poroso, o fator de maior importância é como estes “vazios” estão distribuídos através do volume do meio [43].

Darcy em 1856 foi um dos primeiros a descrever empiricamente o escoamento de um fluido por um meio poroso, propondo uma relação linear entre a queda de pressão ΔP (Pa) gerada pela amostra porosa e a velocidade do fluido v_s (m/s) imposta sobre ela. Através de suas pesquisas em meios granulares (leito fixo de areia) ele verificou a seguinte relação [43-46]:

$$\frac{\Delta P}{L_s} = \frac{\nu}{k_1} v_s \quad (35)$$

onde L_s é a espessura da amostra (m), ν a viscosidade do fluido (Pa.s) e k_1 é uma propriedade da estrutura porosa, referido como constante de permeabilidade Darciana [m^2]. A expressão de Darcy considera apenas os efeitos de perda de energia devido ao atrito viscoso sobre a queda de pressão como pode ser notado pela expressão (35), o que a faz apresentar determinadas limitações. Considerando estas limitações, sabe-se hoje que a expressão de Darcy é válida para velocidades de escoamento baixas, onde o escoamento viscoso predomina sobre o inercial e para meios isotrópicos e incompressíveis [46].

Décadas depois, Forchheimer (1900) e Reynolds (1901) propuseram que, para um fluido incompressível percolando um meio poroso em alta velocidade, uma dependência parabólica da queda de pressão com a velocidade de escoamento é predominante. A equação proposta, conhecida como equação de Forchheimer, é apresentada na equação (36). A nova dependência, incluída à equação de Darcy, demonstra a presença de mais um efeito na queda de pressão, a perda de energia

cinética do fluido incompressível de densidade ρ_f (Kg/m³), o que leva em consideração a turbulência do fluido e a tortuosidade do meio [41-46].

$$\frac{\Delta P}{L_s} = \frac{\nu}{k_1} v_s + \frac{\rho_f}{k_2} v_s^2 \quad (36)$$

A equação (36) introduz uma nova constante denominada de permeabilidade não-Darciana, esta permeabilidade assim como a permeabilidade Darciana, é dependente apenas da estrutura porosa da amostra. Através de uma análise física das equações (35) e (36), nota-se que o primeiro termo da equação (36), $(\nu v_s/k_1)$, representa os efeitos viscosos nas interações fluido-sólido, ao passo que o segundo termo da equação (36) $(\rho_f v_s^2/k_2)$, representa os efeitos inerciais.

O fluido ao passar pelo meio poroso pode perder energia por efeitos viscosos através de duas formas: pelo atrito entre o fluido e as paredes do meio poroso e pelo atrito entre as moléculas do fluido durante o escoamento, quanto maior a viscosidade do fluido, maior é a resistência do meio ao escoamento do fluido; a constante k_1 representa estes efeitos. Já a perda de energia devido aos efeitos inerciais (cinéticos) durante o escoamento depende da turbulência do fluido escoante e da tortuosidade do meio poroso, sendo representado pela constante k_2 . Esta turbulência pode ser quantificada pelo número de Reynolds, definida como [41-43, 46]:

$$Re = \frac{\rho_f v_s D_p}{\nu} \quad (37)$$

O símbolo v_s' representa a velocidade de escoamento pontual no interior de um poro de diâmetro D_p . Quando Re se torna maior que 2100, o escoamento é turbulento ou caótico, o que causa distúrbios das camadas laminares do fluido aumentando a perda de energia. Quanto maior é a energia cinética dos fluidos, mais turbulento é o escoamento e conseqüentemente maior é a perda de energia, ou seja, de pressão [41, 46].

Através de uma relação similar a Re , uma forma de avaliar a influência da densidade do fluido sobre a queda de pressão pode ser obtida fazendo uso de um número adimensional denominado número de Forchheimer (Fo). Este número representa a razão entre as forças cinéticas e as forças viscosas sobre a queda de pressão do fluido [41-43, 46]:

$$Fo = \frac{\rho_f v_s}{\mu} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (38)$$

A razão entre as constantes de permeabilidade (k_1/k_2) tem unidade de comprimento, portanto Fo pode ser interpretado de forma similar a Re . O desvio entre os modelos de Darcy e Forchheimer para a queda de pressão pode ser determinado através de uma simples relação substituindo Fo na equação de Forchheimer (eq. 36) [41-43, 46]:

$$\text{Desvio} = 100 \frac{\Delta P_{\text{Forch}} - \Delta P_{\text{Darcy}}}{\Delta P_{\text{Forch}}} \% \quad (39)$$

$$\text{Desvio} = 100 \frac{Fo}{1 + Fo} \% \quad (40)$$

Analisando a equação (40) notamos que o desvio entre os modelos de Darcy e Forchheimer é proporcional ao número de Forchheimer. Para Fo tendendo a zero, o desvio entre os modelos também tende a zero, ou seja, a equação de Forchheimer tende a equação de Darcy. Sendo que o desvio será nulo quando o fluido estiver estagnado. Para Fo igual a 1, temos a contribuição em pesos iguais dos dois modos de perda de energia (cinético e viscoso), ou seja, temos 50 % de desvio.

Através das equações apresentadas pode-se caracterizar a permeabilidade de um meio poroso em ensaios onde o fluido é incompressível. Para o caso onde o fluido é compressível, situação do presente trabalho (ar), tem de se considerar mudanças de propriedades do fluido com a pressão, onde a pressão de entrada é menor que a da saída. Para estes casos a equação (36) é reescrita da seguinte forma [41-48]:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_0 L_s} = \frac{\nu}{k_1} v_s + \frac{\rho_f}{k_2} v_s^2 \quad (41)$$

P_e é a pressão de entrada na amostra, P_s é a pressão de saída da amostra e P_0 é a pressão na qual foram obtidos os valores de ρ_f (densidade) e ν (viscosidade) para o fluido compressível. Neste trabalho tem-se utilizado o ar como fluido compressível e, portanto, para uma pressão ambiente (P_0) de 10^5 Pa e temperatura ambiente (T_0) de

25 °C, foram utilizados os seguintes valores para ρ_f e ν respectivamente: 1,079 Kg/m³ e 1,83 10⁻³ Pa.s, segundo a literatura [43].

Os ensaios de permeabilidade foram realizados através de uma montagem experimental desenvolvida por Vasques et al., a qual se encontra na Embrapa Instrumentação Agropecuária. O sistema de medida de permeabilidade ilustrado na Figura 2.10 é constituído basicamente de um suporte de amostras conectado na região central de uma longa câmara de permeabilidade, um compressor de ar, uma bomba de injeção, um medidor digital de pressão e dois rotâmetros. A diferença de pressão (ΔP) é obtida através de dois medidores localizados em diferentes pontos da câmara: em um a pressão é medida antes do fluido penetrar a amostra e outra é medida após a passagem do fluido, o longo comprimento da câmara assegura a redução da turbulência em torno dos pontos de medida [43, 49].

Figura 2.10 – Esquema do sistema de medidas de permeabilidade [49].

No próximo capítulo apresentaremos uma breve justificativa sobre a opção pelas membranas vítreas porosas como amostras neste trabalho, seu processo de produção e informações adicionais.

Capítulo 3 – Membranas Vítreas

As membranas porosas são muito utilizadas como elementos de separação (filtros) em técnicas de purificação, as quais obtiveram grandes avanços em sua produção e aplicações a partir de 1960. O emprego das membranas tanto em conjunto como isoladas, mais particularmente em relação as inorgânicas, é bastante favorável devido ao seu baixo custo e boa eficiência em diversas situações [50, 51].

As membranas vítreas porosas são indicadas no emprego em meios ou condições quimicamente agressivas, como em algumas áreas de biotecnologia e medicina. Estas também apresentam grande eficiência quando aplicadas em processos de dessalinização de águas em sistemas de osmose sobre pressão [52], além de serem muito utilizadas em estudos básicos, como em mecanismos de separação e permeabilidade [53, 54].

Para os estudos sobre a porosidade e permeabilidade de filtros vítreos, foram confeccionadas membranas através da técnica de preenchimento (filler principle). Tais membranas são geralmente utilizadas devido a sua alta estabilidade tanto química como estrutural e a sua relativa facilidade de ser trabalhada em diversos formatos específicos, e em diversas áreas de pesquisa [55]. Mais especificamente na agroindústria (Embrapa Instrumentação Agropecuária),

considerando o presente caso, estes tipos de membranas são aplicadas na imobilização de matéria orgânica biologicamente ativa para emprego na purificação de águas contaminadas [6, 7, 56, 57].

3.1. A Técnica de Preenchimento

A técnica de preenchimento foi introduzida por Siebers et al. em 1989. Dentre as vantagens da utilização desta técnica destacam-se a sua relativa possibilidade de controle da porosidade aberta e de algumas propriedades estruturais, a sua simplicidade e a sua baixa complexidade instrumental [55-57]. A técnica de preenchimento é basicamente um processo cerâmico que envolve moagem, compactação e sinterização, diferenciando-se pela utilização de um aditivo insolúvel às partículas vítreas (porém solúvel a água) como elemento não sinterizável. Trata-se de um material inerte na temperatura definida para a sinterização e solúvel em água. Com o escoamento viscoso do material vítreo sinterizado, ocorre um envolvimento das partículas do material inerte, desta forma, após a lavagem, restam em suas posições poros com o formato das partículas desse material inerte que, conectados, podem formar o meio filtrante. A Figura 3.1 ilustra os passos ocorridos na formação de um poro interconectado (aberto) através da técnica de preenchimento.

Algumas partículas do material inerte podem ficar completamente envoltas pelo material sinterizado, sendo que após a lavagem permanecerão na membrana.

Partículas de vidro

Figura 3.1 – Esquema da formação de um poro aberto pela técnica de preenchimento. (1) Mistura (pó vítreo + material inerte); (2) Durante a sinterização (escoamento vítreo); (3) Resultado após a sinterização e retirada do material inerte através de sua diluição (lavagem).

3.2. Processamento das Membranas Vítreas

A matéria-prima escolhida para o processamento das membranas vítreas porosas foi o vidro transparente de garrafas comerciais recicladas. Estes vidros apresentam densidade de $2,5 \text{ g/cm}^3$ (obtida pelo princípio de Arquimedes) e têm a seguinte composição média em peso, segundo o Centro Técnico de Elaboração do Vidro da Saint Gobain [7]: SiO_2 (72,8 %), Na_2O (13,2 %), CaO (11,2 %), Al_2O_3 (2,13 %), MgO (0,16 %), K_2O (0,09 %), Fe_2O_3 (0,039 %) e FeO (0,039 %). Os vidros foram inicialmente lavados, secos em estufa, fragmentados grosseiramente e moídos. Após a moagem, o material foi posto em um agitador com um conjunto de peneiras: 1 mm (16 Tyler/Mesh), 500 μm (32 Tyler/Mesh), 212 μm (65 Tyler/Mesh), 106 μm (150 Tyler/Mesh) e 53 μm (270 Tyler/Mesh); para a separação granulométrica. Em dois conjuntos de partículas vítreas, o conjunto retido na peneira de 212 μm e o retido na peneira de 106 μm , foram adicionados como material inerte partículas de NaCl (Synth), cujos diâmetros são da ordem de 200 μm .

As partículas de NaCl, responsáveis pela geração dos poros abertos, foram adicionadas às partículas vítreas nas proporções de 0 %, 10%, 20%, 30% e 40% da massa total de mistura. A escolha do sal NaCl como material inerte foi devido ao fato deste ter uma temperatura de fusão bem acima da temperatura utilizada para a sinterização das membranas (800,7 °C) [58] e ao fato deste ser solúvel em água a temperatura ambiente, facilitando o processo final. Visando o processamento de membranas com dimensões aplicáveis ao sistema de medidas de permeabilidade, esta massa total foi definida em 8g. Após a preparação das misturas (pó vítreo + NaCl), estas sofreram acréscimo de uma pequena quantidade de água, em torno de 3 % da massa total, para uma melhor homogeneização e melhor compactação dos corpos “a verde”. Estas foram compactadas em uma matriz cilíndrica metálica com um diâmetro interno de 32 mm sob uma pressão de 60 MPa, resultando na formação de membranas com altura em torno de 4,5 mm.

A sinterização das membranas foi realizada em uma temperatura de 700 °C, através de um forno de laboratório (EDGCON 3P - 7000). O forno, juntamente com as membranas, foi inicialmente aquecido a uma taxa de incremento de temperatura de 5°C por minuto, mantido no patamar de temperatura especificado por 60 minutos e resfriado lentamente até a temperatura ambiente (~ 0,6 °C por minuto), como ilustrado na Figura 3.2. O lento resfriamento das membranas evitou um possível choque térmico, o qual se ocorresse resultaria em trincas em suas estruturas.

As condições de sinterização acima descritas foram definidas a fim de se obter membranas com melhores parâmetros de permeabilidade, necessários a um desempenho mais eficiente durante a microfiltração [43].

Figura 3.2 – Processo de sinterização: (1) aquecimento do forno a partir da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (2) patamar com 60 minutos de duração a 700°C ; (3) resfriamento das membranas sob a atmosfera do próprio forno até a temperatura ambiente ($\sim 18,5$ h).

Após a sinterização, as membranas foram divididas e submetidas a dois processos diferentes: processo 1 e processo 2. A diferença entre estes dois processos está na ordem das 5 etapas finais na produção das membranas: lixar (papel 3M – 100) a uma espessura homogênea padronizada em 4 mm; pesar; submeter a um fluxo contínuo de água por cerca de 48 horas para a remoção do NaCl presente e o estabelecimento dos poros abertos através de sua diluição; secagem completa em uma estufa: interna (dos poros) e externa (da superfície); re-pesar para a determinação da fração sólida das membranas (Figura 3.3) e do teor de massa removida após a lavagem. No processo 1, as membranas foram primeiro lixadas, pesadas, submetidas ao fluxo de água contínua, secas em estufa e repesadas. Enquanto que no processo 2, as membranas foram primeiro pesadas, submetidas ao fluxo de água contínua, secas em estufa, repesadas e lixadas. A Figura 3.3. ilustra o diagrama dos dois processos.

Figura 3.3 – Diagrama do processo 1 e processo 2 no passo final da produção das membranas porosas.

A Figura 3.4 ilustra algumas membranas utilizadas no presente trabalho.

Figura 3.4 – Exemplos de membranas vítreas porosas analisadas neste trabalho. (a) representa uma membrana produzida com partículas entre 212 μm e 500 μm com 9,8 % de massa removida (Processo 1), (b) uma membrana produzida com partículas entre 106 μm e 212 μm com 20 % de massa removida (Processo 2), (c) uma membrana produzida com partículas entre 212 μm e 500 μm com 29,6 % de massa removida (Processo 1) e (d) uma membrana produzida com partículas entre 106 μm e 212 μm com 39,8 % de massa removida (Processo 2).

3.3. Características Membranas Vítreas

As membranas vítreas apresentaram diferenças visuais em suas superfícies, de acordo com o processo final de homogeneização e retirada do material inerte. As membranas tratadas pelo processo 2 (Figura 3.3), em razão de sua relativa baixa resistência após a lavagem, apresentaram uma superfície mais rugosa em relação às tratadas através do processo 1 (Figura 3.3). Ao todo, desconsiderando as amostras perdidas nos processos de produção, foram produzidas de 4 a 6 membranas vítreas de cada condição pré-estabelecida, ou seja, produzidas com o mesmo tamanho médio de partículas (entre 106 μm a 212 μm ou entre 212 μm a 500 μm), adicionado à mesma quantidade de NaCl antes da sinterização (10 % a 40 %) e submetidas à mesma seqüência final de produção (processo 1 ou processo 2).

A lavagem das membranas tem por objetivo a remoção do NaCl, resultando nos poros abertos interconectados, porém existe a possibilidade da remoção de partículas de NaCl e de partículas vítreas que se encontram apenas nas superfícies. Portanto, o teor de massa removida t_e (%), isto é, a relação entre as massas de antes e depois da lavagem, está diretamente relacionada à porosidade aberta ε (%) (poros abertos) da membrana, não significando necessariamente que este teor seja exatamente a porosidade aberta.

Na Tabela 3.1 constam as características das membranas produzidas sem o adicionamento de partículas de NaCl, ou seja, uma membrana sem poros abertos. As tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 mencionam as características finais e o teor de massa

removida após as lavagens das membranas vítreas tratadas através de ambos os processos.

Tabela 3.1 – Características das pastilhas sólidas vítreas produzidas.

Diâmetro médio das partículas utilizadas (d_p)	Espessura ($\pm 0,1$ mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
$106 \mu\text{m} < d_p < 212 \mu\text{m}$	4,0	$32,9 \pm 0,1$	$7,14 \pm 0,06$
$212 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$	4,0	$33,4 \pm 0,3$	$7,31 \pm 0,03$

Tabela 3.2 – Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre $106 \mu\text{m}$ e $212 \mu\text{m}$ e pelo processo 1.

Processo 1				
Teor de NaCl adicionado (% em peso)	Espessura ($\pm 0,1$ mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Teor de massa removida (%)
10	4,0	$31,6 \pm 0,2$	$6,00 \pm 0,01$	$10,1 \pm 0,2$
20	4,0	$32,5 \pm 0,2$	$5,27 \pm 0,04$	$20,4 \pm 0,4$
30	4,0	$33,5 \pm 0,6$	$4,45 \pm 0,08$	$30,2 \pm 0,1$
40	4,0	$34,9 \pm 0,1$	$3,60 \pm 0,06$	$40,2 \pm 0,3$

Tabela 3.3 – Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre $106 \mu\text{m}$ e $212 \mu\text{m}$ e pelo processo 2.

Processo 2				
Teor de NaCl adicionado (% em peso)	Espessura ($\pm 0,1$ mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Teor de massa removida (%)
10	4,0	$31,5 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,2$	10 ± 1
20	4,0	$32,6 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,1$	$20,2 \pm 0,4$
30	4,0	$33,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$30,2 \pm 0,2$
40	4,0	$34,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$40,9 \pm 0,4$

Tabela 3.4 – Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 212 μm e 500 μm e pelo processo 1.

Processo 1				
Teor de NaCl adicionado (% em peso)	Espessura ($\pm 0,1$ mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Teor de massa removida (%)
10	4,0	$33,4 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,4$
20	4,0	$34,0 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$	$19,2 \pm 0,7$
30	4,0	$34,90 \pm 0,08$	$4,3 \pm 0,1$	$30,1 \pm 0,2$
40	4,0	$35,0 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$41,1 \pm 0,3$

Tabela 3.5 – Características das membranas vítreas produzidas através da técnica de preenchimento com partículas entre 212 μm e 500 μm e pelo processo 2.

Processo 2				
Teor de NaCl adicionado (% em peso)	Espessura ($\pm 0,1$ mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Teor de massa removida (%)
10	4,0	$33,4 \pm 0,2$	$5,93 \pm 0,03$	$9,6 \pm 0,3$
20	4,0	$3,1 \pm 0,1$	$5,00 \pm 0,07$	$19,8 \pm 0,2$
30	4,0	$34,83 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,1$	30 ± 1
40	4,0	$35,00 \pm 0,07$	$3,10 \pm 0,04$	42 ± 2

No capítulo 4 a seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das três técnicas descritas no capítulo 2 (fotoacústica, porosimetria por intrusão de mercúrio e ensaios de permeabilidade por queda de pressão).

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Como comentado no capítulo 2, o sinal PA tem contribuições diversas, desde os parâmetros ópticos e térmicos aos parâmetros morfológicos ou estruturais; além de haver diversos modelos para explicá-lo. Inicialmente, o modelo tradicional RG (seção 2.1.2.) foi aplicado às membranas, mas foi notada uma baixa distinção entre aquelas de diferentes percentuais de massa removida quando se usava um suporte transparente feito de acrílico. Com isso surgiu a idéia de aplicar, juntamente com o modelo RG, o modelo de Melo (seção 2.1.5.), onde o suporte de amostra é absorvedor. A partir disso, passou-se a usar os suportes B (branco) e P (preto), confeccionados de alumínio como será demonstrado nas seções seguintes.

4.1. Desenvolvimento da Metodologia Fotoacústica Aplicada a Membranas Vítreas.

4.1.1. A Resposta da Câmara PA

A câmara PA vazia (sem amostra) com os diferentes suportes de amostra de alumínio foi submetida a uma varredura na frequência de modulação do feixe de luz policromático no intervalo de 12 a 500 Hz para a análise de sua resposta quanto à eficiência e isolamento de ruídos espúrios. As seguintes condições de aquisição foram

utilizadas: sensibilidade do microfone B&K de 2 mV/Pa e ganho do amplificador de 3,16 mV/Pa.

As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram a média das amplitudes e a média das fases dos sinais PA produzidos pelos suportes P e B durante todo o tempo de medidas executadas neste trabalho e durante os mais diferentes graus de ruídos ambientes externos. A razão pela qual a média das amplitudes do sinal PA para o suporte P é maior que a do suporte B se deve ao fato de que o suporte P tem um maior coeficiente de absorção óptica. O suporte B é refletor, portanto, absorve menos e resulta em um menor sinal PA.

Figura 4.1 – Média entre as amplitudes dos sinais PA da câmara PA com os suporte B e suporte P. Ambos vazios.

Figura 4.2 – Média entre as fases dos sinais PA da câmara PA com os suporte B e suporte P. Ambos vazios.

O modelo RG deveria se ajustar aos pontos experimentais ilustrados nas Figuras 4.1 e 4.2 (amostra opticamente opaca e termicamente espessa), uma vez que apenas a difusão térmica é responsável pela geração do sinal PA de ambos os suportes. A grande massa dos suportes impede que haja vibrações mecânicas deles, ou seja, impede a contribuição das expansões térmicas e flexões termoelásticas dos suportes sobre o sinal PA. Porém, ao tentar ajustar o modelo RG aos pontos experimentais, percebeu-se que o modelo RG não se ajusta bem em todo intervalo de frequência. Acima de 120 Hz o sinal PA tende a um outro comportamento, o qual se deve à ressonância da câmara PA [4, 34, 60-62].

A amplitude do sinal PA durante a varredura de frequência incluindo a ressonância da câmara é definido através da seguinte equação:

$$\Delta P(\omega) = - \frac{i C_R \Delta P_0(\omega)}{f_R^2 \left[1 - \left(\frac{\omega}{2\pi f_R} \right)^2 - i \left(\frac{\omega}{2\pi f_R Q_R} \right) \right]} \quad (42)$$

Onde:

C_R = Amplitude do termo ressonante (Pa);

$Q_R = \frac{f_R}{\Delta f}$ = fator de qualidade de ressonância;

f_R = frequência de ressonância (Hz);

Δf = largura do pico de ressonância (Hz);

$\Delta P_0(\omega)$ = Variação de pressão no gás circundante implícito da amostra segundo um dos modelos teóricos descritos no capítulo 2 (RG, MW, RO, Melo ou MO) (Pa).

O fator de qualidade de ressonância (Q_R) se deve às perdas acústicas devido à viscosidade do ar nas regiões próximas às paredes internas da câmara PA e devido à condução térmica destas (amortecimento do sinal PA), sendo assim, dependente das dimensões internas da câmara PA. Para a comprovação de tal efeito de ressonância na câmara PA foi realizado uma varredura até a frequência de 1500 Hz para o suporte P vazio (Figura 4.3) e de 2500 Hz para um disco de alumínio revestido com fuligem de carbono (Figura 4.4) utilizando um laser de 15mW (He-Ne). Como previsto [60], em ambos a equação (42), associado ao modelo RG se ajustou bem aos pontos experimentais ilustrados nas Figuras 4.3 e 4.4. Porém para o suporte P vazio encontrou-se a frequência de ressonância em 1096 Hz com uma largura de pico de 650 Hz (Figura 4.3) enquanto que para o disco de alumínio revestido com carbono

apresentou uma frequência de ressonância em 1196 Hz e uma largura de pico de 700 Hz (Figura 4.4). Esta diferença entre a localização das frequências de ressonância e de suas larguras de pico se deve a diferença de volume interno na câmara (Q_R), uma vez que para a obtenção do sinal PA no suporte P vazio o volume era maior que em relação à obtenção do sinal PA do disco de alumínio revestido de carbono sobre o suporte de amostras. A diferença entre as amplitudes dos sinais PA em ambos os casos se deve a diferença no volume interno da câmara e no coeficiente de absorção para cada situação, para o suporte P, a cobertura de tinta tem um coeficiente de absorção menor que a fuligem de carbono sobre o disco de alumínio.

Nas aquisições dos sinais PA das Figuras 4.3 e 4.4, foram utilizadas uma sensibilidade do microfone B&K de 2 mV/Pa e ganho do amplificador de 10 V/Pa e 316 mV/Pa respectivamente. Quanto ao suporte B vazio, não houve a possibilidade de se obter o sinal PA até altas frequências, uma vez que este tem um alto coeficiente de espalhamento do feixe de laser. Com um coeficiente de absorção óptico muito baixo e baixa potência do laser, o sinal PA gerado pelo suporte B é de baixa relação sinal/ruído.

A frequência limite de modulação da luz em que se é possível obter um sinal PA com a câmara PA desenvolvida neste trabalho varia principalmente com o feixe de luz utilizado (comprimento de onda) e com o coeficiente de absorção da amostra. Para o caso do laser e do suporte P vazio na câmara PA, é possível obter um sinal PA com alta relação sinal/ruído até a uma frequência de 1400 Hz, Figura 4.3. Ao passo que para uma membrana de alumínio revestida com carbono este sinal PA, com alta relação sinal/ruído, pode ser obtido até acima de 2500 Hz, Figura 4.4.

Figura 4.3 – Sinal PA na câmara PA do suporte P. Onde $f_R = 1096$ Hz e $\Delta f = 650$ Hz.

Figura 4.4 – Sinal PA na câmara PA de um revestimento de carbono. Onde $f_R = 1196$ Hz e $\Delta f = 700$ Hz.

4.1.2. Resultados das Medidas Realizadas com o Suporte de Acrílico.

A princípio, como já mencionado anteriormente, foram realizadas inicialmente as medidas fotoacústicas com o suporte de acrílico transparente. Nota-se através da Figura 4.5 que não houve distinção entre os sinais PA das membranas com diferentes teores de massa removida. Os pontos experimentais apresentados na Figura 4.5 representam uma média das membranas de teores de massa removida próximas e processadas pelo processo 1 e processo 2. Para estas medidas foi utilizada um feixe de luz policromática para a excitação das membranas, pois a aplicação deste corresponde a uma maior área efetiva sobre as membranas, tornando-o mais representativo na excitação dessas membranas. Porém com este tipo feixe de luz não foi possível atingir frequências mais altas devido a limitação da área focal deste feixe sobre o modulador (chopper óptico). Quanto as condições de obtenção de sinal PA foi utilizada 2 mV/Pa de sensibilidade do microfone B&K e ganho do amplificador de 31,6 mV/Pa.

Os ajustes indicados na legenda superior da Figura 4.5 se baseiam na equação (42), tendo o modelo MW (seção 2.1.3.) associado ao termo de ressonância. A opção por este ajuste ocorreu devido as membranas terem um alto coeficiente de espalhamento e transmissão difusa do feixe de luz ($L_\beta \gg L_s$), por serem termicamente espessas ($L_s \gg \mu_s$) e por abranger as condições estruturais das membranas. A variação de pressão do ar na câmara PA, detectado pelo microfone, depende da difusão térmica e das variações mecânicas (expansão térmica) geradas pela absorção de luz espalhada de forma difusa por toda a membrana, sendo que as variações mecânicas predominam sobre as de origem térmica.

Figura 4.5 – Amplitudes e fases dos sinais PA das membranas vítreas processadas com pós entre 212 μm e 500 μm através dos processos 1 e 2. A legenda indica as porcentagens de massa removida após a lavagem.

4.1.3. Resultados das Medidas Realizadas com os Suportes de Alumínio.

Com o insucesso da aplicação do suporte de acrílico para a distinção dos sinais PA das membranas quanto as suas estruturas, possuiu-se a utilizar os suportes de alumínio B e P como base fundamental desta metodologia. Os suportes de alumínio foram construídos a fim de poder reaproveitar a luz transmitida de forma difusa pelas membranas, a qual é transmitida também pelo suporte de acrílico. Primeiramente utilizou-se o suporte B, visando a reflexão da luz difusa transmitida em direção a superfície inferior das membranas. A luz refletida sobre a face inferior da membrana gera uma reabsorção, porém como L_s é muito maior que o comprimento de difusão térmica da membrana, a contribuição por difusão térmica não é significativa, não

colaborando para a distinção do sinal PA das membranas de diferentes estruturas, como ilustrado na Figura 4.6. Portanto, os sinais PA gerados com o suporte B comportaram-se de forma similar aos obtidos com o suporte de acrílico e se ajustando com a mesma equação (42) associada ao modelo MW.

Figura 4.6 – Amplitudes e fases dos sinais PA das membranas vítreas processadas com pós entre 212 μm e 500 μm através dos processos 1 e 2. A legenda indica as porcentagens de massa removida após a lavagem.

O suporte P foi utilizado com o intuito de absorver a luz difusa transmitida pelas membranas e este agir como uma nova fonte de ondas térmicas para a superfície inferior das membranas, como proposto pelo modelo de Melo (seção 2.1.3). O contato entre as membranas e o suporte não são íntimos, ou seja, devido a rugosidade e aos poros abertos das membranas há uma fina camada de ar entre eles. Portanto, parte do calor gerado contribui para com a propagação das ondas acústicas geradas entre o

suporte P e a membrana. Esta onda acústica juntamente com a onda acústica gerada pelo aquecimento da estrutura sólida se propaga através da membrana, além do efeito termoelástico que contribui com uma parcela na onda acústica resultante. Portanto, o sinal PA diferencia de acordo com as estrutura sólida e os poros das membranas.

O termo térmico do sinal PA das membranas porosas, o qual é muito bem detalhado e representado pelo modelo de Monchalin et al. (MO) através dos parâmetros efetivos (seção 2.1.6.) e da consideração da expansão dos gases intersticiais, contribui mais em baixas frequências, enquanto que o termo vibracional junto ao termoelástico (modelo de Rousset et al. (RO)) contribui mais significativamente em altas frequências. As Figuras 4.6 e 4.7 ilustram um exemplo do comportamento do sinal PA (amplitude e fase) de uma das membranas vítreas porosas sobre ambos os suportes de alumínio, abrangendo a região de ressonância. Para esta medida, em frequências muito altas, foi utilizado o laser de 15 mW, uma vez que esta não é possível de ser realizada com a fonte de luz policromática convencional devido a larga área focal sobre o chopper. A sensibilidade do microfone utilizado foi de 2 mV/Pa e o ganho de 10 V/Pa.

Figura 4.7 – Amplitude do sinal PA de uma membrana produzida com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 1 e 18.24 % de teor de massa removida. O modelo indicado na legenda representa a equação (42) associado a MW (McDonald & Wetsel), MO (monchalin et al.) e RO (Rousset et al.).

As medidas apresentadas a partir da Figura 4.9 foram obtidas com o feixe de luz policromático. A razão pelo qual não foi utilizado o feixe de laser em todas as medidas PA se deve ao fato de que a área iluminada do laser sobre a membrana ser pequena, não sendo representativo quanto ao volume total da membrana, o que não ocorre com o feixe de luz policromático como já mencionado.

Figura 4.8 – Fase do sinal PA de uma membrana produzida com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 1 e 18.24 % de teor de massa removida. O modelo indicado na legenda representa a equação (42) associado a MW (McDonald & Wetsel), MO (monchalin et al.) e RO (Rousset et al.).

Nas Figuras 4.7 e 4.8, o comportamento do sinal PA para a membrana com o suporte B obedece ao ajuste ressonântico associado ao modelo MW, como já mencionado. Para o comportamento do sinal PA da membrana sobre o suporte P, a equação que descreve a influência da ressonância da câmara PA foi melhor ajustada ao ser associada a contribuição de dois modelos com pesos diferentes. Um contribuindo com o termo térmico e a expansão dos gases intersticiais da membrana (modelo MO, seção 2.1.6.) e outro contribuindo com os termos vibracionais e termoelásticos (modelo RO, seção 2.1.4.). Para o caso do sinal PA da membrana ilustrada nas figuras 4.7 e 4.8, a contribuição descrita pelo modelo MO foi mais significativo, contribuindo

com 90 % em relação ao sinal PA total, enquanto 10 % é a contribuição pelo modelo RO.

A proporção do termo térmico em relação ao termoelástico varia em relação ao teor de massa removida de cada membrana. Membranas com altos teores de massa removida têm uma influência significativa do termo termoelástico. Para membranas com teores de massas removida de 10 % a 30 %, produzidas com partículas vítreas entre 106 μm e 212 μm , apenas o termo térmico (MO) contribui associado ao termo ressonântico no sinal PA. Estas proporções também variam de acordo com o tamanho de grãos vítreos utilizados na produção das membranas. Para as membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm o termo termoelástico passou a ser evidente no sinal PA das membranas com teores de massa removida a partir de 20 %.

Os modelos teóricos MO e RO que se ajustam aos pontos experimentais, em conjunto com o termo ressonântico, levam em consideração parâmetros efetivos, ou seja, a porosidade ϵ (teor de massa removida). No entanto, estes contribuem mais significativamente na amplitude do sinal PA do que na fase em relação ao seu comportamento com a frequência em si. Desta forma, as análises realizadas sobre os comportamentos dos sinais PA das membranas através dos modelos teóricos descritos na seção 2.1 nos forneceu uma compreensão física de todo o processo de geração de sinal PA nas condições abordadas: câmara PA com um pico de ressonância em 1096 Hz (Suporte P), amostras com alto coeficiente de luz difusa transmitida e espalhada e suportes de alumínio como agentes amplificadores para o sinal PA.

Visando a necessidade de se obter uma relação mais simples entre os sinais PA das membranas com os teores de massa removida, analisou-se as diferenças do sinal PA (amplitude e fase) das membranas com o suporte P em relação ao sinal PA das membranas com o suporte B. Um exemplo disto é apresentado nas Figuras 4.9 a 4.18, para membranas produzidas com partículas vítreas médias entre 212 μm e 500 μm e pelo processo 2. Os sinais PA com o suporte B e suporte P as membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm , processo 1 e processo 2 e com as membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm pelo processo 1; foram similares. As medidas referentes as Figuras 4.9 a 4.18 foram realizadas utilizando um intervalo de 12 e 500 Hz para a varredura de frequência de modulação do feixe de luz policromático, sensibilidade do microfone B&K de 2 mV/Pa e ganho do amplificador de 31,6 mV/Pa.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm , Processo 2.

Figura 4.9 – Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas sólidas, sem poros abertos (0% de teor de massa removida).

Figura 4.10 – Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas sólidas, sem poros abertos (0% de teor de massa removida).

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm , Processo 2.

Figura 4.11 – Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Figura 4.12 – Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm – Processo 2.

Figura 4.13 – Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Figura 4.14 – Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 µm e 500 µm – Processo 2.

Figura 4.15 – Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Figura 4.16 – Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm – Processo 2.

Figura 4.17 – Média entre as amplitudes dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Figura 4.18 – Média entre as fases dos sinais PA das membranas vítreas. A porcentagem no centro indica o teor médio de massa removida após as lavagens.

Observa-se nas Figuras 4.9 a 4.18 que a amplitude do sinal PA é mais sensível a estrutura da membrana do que a fase. Nas figuras das amplitudes (Figuras 4.9, 4.11, 4.13, 4.15 e 4.17) verifica-se que as curvas experimentais com os suportes B e P vão divergindo com o aumento da frequência e com o teor de massa removida. Isto demonstra a sensibilidade do método dos suportes de alumínio quanto à estrutura da membrana.

Uma outra etapa da metodologia é a normalização entre as amplitudes dos sinais PA com o suporte P em relação às amplitudes PA com o suporte B e em relação à massa da membrana, com intuito de eliminar as dependências da amplitude PA com parâmetros como a intensidade luminosa, temperatura e pressão ambiente, entre outros. Esta amplitude normalizada é própria das membranas, pois todas as influências instrumentais sobre o sinal PA são eliminadas, considerando que esta influência instrumental ocorre de forma idêntica para os sinais PA obtidos das membranas com os diferentes suportes de alumínio. A amplitude PA normalizada comentada é representada pela seguinte equação (43):

$$\frac{R}{\text{massa}} = \frac{1}{\text{massa}} \frac{(\text{Amplitude do Sinal PA})_{\text{Suporte P}}}{(\text{Amplitude do Sinal PA})_{\text{Suporte B}}} \quad (43)$$

A seguir, as Figuras 4.19 a 4.22 ilustram o comportamento da amplitude PA normalizada para cada conjunto de membranas vítreas (R/massa), de acordo com o teor médio de massa removida em relação à varredura de frequência de modulação. Estas figuras ilustram a clara distinção das amplitudes PA normalizadas em relação ao teor de massa removida das membranas.

Membranas Processadas com Partículas entre 106 μm e 212 μm – Processo 1.

Figura 4.19 – Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.

Membranas Processadas com Partículas entre 106 μm e 212 μm – Processo 2

Figura 4.20 – Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm – Processo 1.

Figura 4.21 – Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.

Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm – Processo 2.

Figura 4.22 – Amplitude PA normalizada. A legenda indica as porcentagens de massa removidas após a lavagem das membranas.

As Figuras 4.19 a 4.22 demonstram comportamentos médios semelhantes no intervalo de varredura de frequência. As Figuras 4.19 e 4.20, para membranas produzidas com partículas vítreas entre 106 μm e 212 μm , apresentam uma coincidência entre as curvas das amplitudes PA normalizadas médias para membranas com 0 % de massa removida (sem poros abertos) e para membranas com 10 % de massa removida. Isto significa que para teores abaixo de 10 % de massa removida as membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm são indistinguíveis através da amplitude nos dois processos de tratamento das membranas. Para membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm houve distinções para membranas com estes teores de massa removida, como pode ser visto nas Figuras 4.21 e 4.22. A razão dessas diferenças pode ser devido às diferenças na permeabilidade das membranas, independente dos processos finais de processamento mas dependente do tamanho das partículas. A evidência desta análise é observada ao comparar as amplitudes PA normalizadas dos dois casos. A possibilidade de haver poros interconectados nas membranas com partículas maiores é mais provável, portanto, mais permeável. O que influencia diretamente no sinal PA.

4.1.4. Modelo Empírico para o Sinal PA das Membranas Vítreas

As Figuras 4.19 a 4.22 também ilustram uma tendência linear a partir de 350Hz para todas as curvas experimentais. Esta tendência corresponde a estabilidade da amplitude PA normalizada em relação a frequência de modulação do feixe de luz. Considerando que o coeficiente de absorção das membranas seja constante (amostras não degradáveis) e que o sinal PA não varia ao longo do tempo, pode-se determinar o

comportamento do sinal PA em função do teor de massa removida em uma frequência fixa de modulação do feixe de luz.

Na amplitude PA normalizada em função do teor de massa removida são consideradas duas contribuições para o sinal PA: i) sinal devido a fase sólida; ii) sinal PA devido a estrutura porosa presente nas membranas. A presença dessas contribuições é apresentada através de uma relação empírica que se ajusta aos dados experimentais, representada pela equação (44).

$$\frac{R}{\text{massa}}(t_e) = \frac{R}{\text{massa}}(0) + A(e^{Bt_e} - 1) \quad (44)$$

A e B são constantes empíricas ajustadas pelo modelo exponencial, sendo estas denominadas amplitude PA normalizada da contribuição da estrutura porosa e constante do teor de massa removida respectivamente. $R/\text{massa}(0)$ representa a amplitude PA normalizada da fase sólida e t_e é o teor de massa removida após um dos processos de tratamento das membranas. A equação (44) respeita os casos limites, ou seja, quando o teor de massa removida é zero e quando este tende a 100 %, como pode ser visto pelos ajustes na Figura 4.23.

A Figura 4.23 ilustra a correlação entre a amplitude PA normalizada e o teor de massa removida através dos dados referentes aos pontos experimentais das Figuras 4.19 a 4.22; ilustrando também a possibilidade de se obter uma varredura no tempo do sinal PA das membranas em uma frequência fixa. As curvas experimentais representam cada conjunto de membranas, onde tomou-se como fixo a frequência de

400 Hz por conveniência e os ajustes realizados segundo a equação empírica apresentada pela equação (44).

Pode se verificar também na Figura 4.23 que para membranas de partículas acima de 212 μm as curvas experimentais diferenciam-se de acordo com os processos finais de produção (Figura 3.3). As membranas produzidas pelo processo 2 são constituídas de superfícies mais rugosas e conseqüentemente estruturas mais frágeis. O efeito dos processos não é tão evidente para as membranas com partículas menores do que 212 μm , as diferenças entre as rugosidades das superfícies são menores.

Figura 4.23 – Amplitudes PA normalizadas para uma frequência de 400 Hz. A legenda indica o tamanho médio das partículas utilizadas na produção das membranas e seus processos finais.

Uma das vantagens da utilização do método de obtenção do sinal PA em uma frequência fixa se deve ao tempo de aquisição das informações, uma vez que se pode estipular um tempo bastante curto no caso da varredura no tempo. O tempo de aquisição do sinal PA de cada membrana dura cerca de 12 minutos, contabilizando o tempo de colocação da amostra dentro da câmara PA e outras tarefas, para uma varredura de frequência no intervalo utilizado (12 a 500 Hz), enquanto que para uma aquisição do sinal PA temporal em uma frequência fixa este tempo dura cerca de 3 minutos.

As Tabelas 4.1 e 4.2 resumem os parâmetros encontrados através dos ajustes com a equação (44) na Figura 4.23 e com suas respectivas correlações r^2 .

Tabela 4.1 – Valores das constantes empíricas e das correlações entre as frações de massa removida das membranas e as amplitudes PA normalizadas (R/massa). Membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm .

Modelo	Membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm Processo 1	Membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm Processo 2
	Eq. (44)	Eq. (44)
Exponencial	$\frac{R}{\text{massa}}(0) = 0,2036 \text{ g}^{-1}$	$\frac{R}{\text{massa}}(0) = 0,1923 \text{ g}^{-1}$
	$A = 0,0124 \text{ g}^{-1}$	$A = 0,0123 \text{ g}^{-1}$
	$B = 7,2834$	$B = 7,6591$
	$r^2 = 0,9999$	$r^2 = 0,9911$

Tabela 4.2 – Valores das constantes empíricas e das correlações entre as frações de massa removida das membranas e as amplitudes PA e a massa das membranas (R/massa). Membranas produzidas com partículas entre 212 µm e 500 µm.

Modelo	Membranas produzidas com partículas entre 212 µm e 500 µm Processo 1	Membranas produzidas com partículas entre 212 µm e 500 µm Processo 2
	Eq. (44)	Eq. (44)
Exponencial	$\frac{R}{\text{massa}}(0) = 0,2161 \text{ g}^{-1}$	$\frac{R}{\text{massa}}(0) = 0,2102 \text{ g}^{-1}$
	$A = 0,0774 \text{ g}^{-1}$	$A = 0,2982 \text{ g}^{-1}$
	$B = 4,8483$	$B = 2,4486$
	$r^2 = 0,9992$	$r^2 = 0,9976$

Os valores apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 reafirmam o que já foi mencionado anteriormente, ou seja, que o processo 2 e membranas produzidas com partículas maiores conduzem a um sinal PA maior com o suporte P devido ao volume de poros e a variação de pressão dentro deles. Estes resultados indicam a sensibilidade em relação às condições de superfície e à potencialidade da técnica PA em uma metodologia adequada ao estudo de materiais porosos.

Com o objetivo de comparar algumas informações obtidas pela técnica PA e a metodologia apresentada, optou-se em utilizar duas outras técnicas de análise de materiais porosos sobre as mesmas membranas usadas anteriormente nas medidas PA. Estas técnicas são a de porosimetria por intrusão de mercúrio e de permeabilidade. Nas seções seguintes estão apresentados os resultados obtidos por estas técnicas.

4.2. Ensaios por Porosímetro de Mercúrio

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados utilizando-se um porosímetro convencional, o Poro Sizer 9320 (Micrometrics Instruments Corporation) com o penetrômetro 920-61715-00. O Poro Sizer 9320 encontra-se no laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) e os ensaios foram realizados pelos técnicos responsáveis pelo laboratório. Os ensaios de porosimetria de mercúrio são totalmente automatizados através de um software que acompanha o equipamento e controla o processo de intrusão e extrusão do mercúrio.

Para os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram selecionadas 18 membranas de acordo com seus comportamentos nas amplitudes PA nomalizadas, os quais foram obtidos previamente. Foram selecionadas as membranas cujas amplitudes PA mais se aproximaram do comportamento médio, apresentada na seção 4.1.3.

As membranas tiveram de ser fragmentadas em peças menores, da ordem de $0,5 \text{ cm}^3$, para poderem ser postas dentro do recipiente cilíndrico do penetrômetro. Em alguns casos, segundo as recomendações dos técnicos responsáveis pelos ensaios, foi posta mais de uma peça da membrana no recipiente, de acordo com as dimensões das peças. Foram escolhidas para os ensaios peças que se localizavam no centro das membranas, sendo estas as mais representativas. A fragmentação foi realizada utilizando uma serra manual (Starrett – 12" / 300 mm) a fim de evitar tensões sobre as membranas e a possível geração de trincas em suas estruturas. As superfícies

serradas foram lixadas com uma lixa fina (papel - 220) para uma melhor homogeneização da superfície.

4.2.1. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 106 μm e 212 μm

As Figuras 4.24 a 4.27 ilustram as melhores distribuições de poros nas membranas, de acordo com o diâmetro dos poros para membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm (Processo 2) e o diâmetro (D_p), segundo Washburn (eq. 25)).

Figura 4.24 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 9,48 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.25 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 19,97 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.26 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 30,37 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.27 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 40,07 % de sua massa removida após a lavagem.

A determinação do diâmetro dos poros é realizada através de uma aproximação por uma gaussiana pelo software do porosímetro de mercúrio. Esta forma de aproximação pode gerar valores errôneos uma vez que não são incomuns distribuições de poros que não teriam a gaussiana como um melhor ajuste. As Figuras 4.24 a 4.27 foram as que apresentaram um comportamento mais próximo a uma aproximação gaussiana. Esta aproximação é mais real quando não há a histerese da curva de intrusão e extrusão do mercúrio na membrana.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as características das membranas produzidas com partículas entre $106 \mu\text{m}$ e $212 \mu\text{m}$ (sem poros e processo 1), utilizadas nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e as principais propriedades destas, segundo os resultados fornecidos pelos ensaios.

Tabela 4.3 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas sem a adição de NaCl com partículas entre 106 µm e 212µm.

NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
0	0	7,0979	3,0138	0,12	0
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
0	0	2,3751	2,3778	54,7832	52,4028

Tabela 4.4 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 106 µm e 212 µm, processo 1.

Processo 1					
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
10	9,83	5,9939	2,0072	30,33	178770
20	19,99	5,2248	2,4026	11,89	18620
30	30,31	4,3938	1,7373	36,08	24560
40	40,88	3,5660	1,1541	12,16	16040
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
10	9,83	1,9906	2,8572	58,1662	72,8372
20	19,99	1,6522	1,8752	22,6260	57,1011
30	30,31	1,3067	2,0443	32,8874	64,013
40	40,88	1,1257	1,2816	80,8289	58,6818

A massa da membrana mencionada nas Tabelas 4.3 a 4.4 corresponde à massa das peças da membrana fragmentada, utilizada no ensaio. O diâmetro médio corresponde aos poros das membranas segundo os modelos de Washburn e Kloubek (seção 2.2.).

A Figura 4.28 ilustra o comportamento da amplitude PA normalizada das membranas mencionadas nas Tabelas 4.3 e 4.4. Pode se notar uma evolução na amplitude PA normalizada de acordo com o teor de massa removida das membranas (legenda da figura), porém nenhum dos parâmetros fornecidos pelo porosímetro de mercúrio correspondeu de forma similar, ou ao menos uma tendência coerente. Por exemplo: as curvas PA para 0 e 9,83 % de massa removida coincidem na Figura 4.28, porém segundo os ensaios de porosidade elas correspondem a 0,12 e 30,33 % de porosidade aberta, respectivamente.

Figura 4.28 – Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 106 μm a 212 μm e pelo processo 1. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.

A Tabela 4.5 apresenta as características das membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm (processo 2), utilizadas nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, e as principais propriedades destas, segundo os resultados fornecidos pelos ensaios.

Tabela 4.5 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm , processo 2.

Processo 2					
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
10	9,48	6,1093	2,0245	15,15	190
20	19,97	5,2378	2,4356	6,07	60
30	30,37	4,4529	1,2865	9,23	120
40	40,7	3,5170	1,2203	15,24	15320
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
10	9,48	2,0274	2,3895	14,8280	61,8601
20	19,97	1,6339	1,7394	41,9123	60,2818
30	30,37	1,3537	1,4914	49,1449	60,1019
40	40,7	1,1300	1,3331	89,8865	63,5160

Ao analisar os valores de teor de massa removida e porosidade aberta fornecidos pelos ensaios de porosimetria via intrusão de mercúrio das Tabelas 4.3 a 4.5, nota-se uma tendência aleatória entre eles. Esta aleatoriedade entres os dois conjuntos de dados é apresentada na Figura 4.29, para todas as membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm .

Figura 4.29 – Correspondência entre o teor de massa removida após a lavagem e a porosidade aberta e fornecida pelo porosímetro de mercúrio.

A Figura 4.30 ilustra o comportamento da amplitude PA normalizada das membranas mencionadas nas Tabelas 4.3 a 4.5. Nesta figura também há uma evolução na amplitude PA normalizada de acordo com o teor de massa removida das membranas (legenda da figura). Porém, nenhum dos parâmetros fornecidos pelo porosímetro de mercúrio correspondeu de forma similar, pelo contrário, sempre apresentou uma tendência aleatória, enquanto a amplitude PA normalizada sempre apresentou uma dependência com a massa removida de forma funcional, como apresentado na equação (44). Isto vem realçar a potencialidade da técnica PA e da metodologia desenvolvida neste trabalho, apresentando mais coerência nos fenômenos do que a de porosímetro de mercúrio.

Figura 4.30 – Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 106 a 212 μm e pelo processo 2. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.

4.2.2. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm

As Figuras.4.31 a 4.34 ilustram as melhores distribuições de poros nas membranas de acordo com o diâmetro dos poros para membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm – Processo 2 e o diâmetro (D_p) segundo Washburn (eq. (25)).

Figura 4.31 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 9,18 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.32 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 19,29 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.33 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 30,26 % de sua massa removida após a lavagem.

Figura 4.34 – Distribuição do tamanho dos poros para uma membrana com 40,90 % de sua massa removida após a lavagem.

As Figuras 4.31 a 4.34 apresentadas foram as que tiveram um comportamento mais próximo a uma distribuição gaussiana, ou seja, os resultados para os quais as curvas de intrusão e extrusão do mercúrio apresentaram menor histerese.

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam as características das membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm (sem poros e processo 1), utilizadas nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e as principais propriedades destas, segundo os resultados fornecidos pelos ensaios.

Tabela 4.6 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas sem a adição de NaCl com partículas entre 212 μm e 500 μm .

NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
0	0	7,3276	3,1273	0,27	0
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
0	0	2,3580	2,3643	146,4835	60,5088

Tabela 4.7 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm , processo 1.

Processo 1					
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
10	9,18	5,9156	2,3333	4,77	7180
20	19,29	5,3398	2,1653	13,22	40
30	30,26	4,3160	1,5716	5,87	0,2
40	40,9	3,3396	1,1640	19,28	220
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
10	9,18	1,8226	1,9138	56,7291	62,5185
20	19,29	1,6706	1,9252	85,6774	45,5952
30	30,26	1,6260	1,27273	119,0359	63,0046
40	40,9	1,4142	1,7519	33,8772	46,9944

A Figura 4.35 ilustra o comportamento da amplitude PA normalizada das membranas mencionadas nas Tabelas 4.6 e 4.7 (membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm sem poros e pelo processo 1). Na mesma nota-se, novamente, uma evolução na amplitude PA normalizada de acordo com o teor de massa removida das membranas.

Figura 4.35 – Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 212 a 500 μm e pelo processo 1. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.

A Tabela 4.8 apresenta as características das membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm (processo 2) utilizadas nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e as principais propriedades destas segundo os resultados fornecidos pelos ensaios. Enquanto que a Figura 4.36 ilustra o comportamento da amplitude PA normalizada das membranas mencionadas nas Tabelas 4.6 a 4.8 (membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm sem poros e pelo processo 2).

Tabela 4.8 – Dados fornecidos pelo software do porosímetro de mercúrio. Membranas processadas com partículas entre 212 µm e 500 µm, processo 2.

Processo 2					
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Massa da membrana ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Massa da amostra ($\pm 1.10^{-4}$ g)	Porosidade ϵ (%)	Área total dos poros (cm^2/g)
10	10,08	5,9418	1,4451	59,37	2,3840
20	20,23	5,0778	2,0746	3,96	10
30	30,16	3,9232	1,3359	34,35	240110
40	41,97	3,1288	0,8084	31,08	590
NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Densidade Volumétrica (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio (Washburn) (μm)	Diâmetro médio (Kloubek) (μm)
10	10,08	3,2858	1,3352	50,5779	58,2236
20	20,23	1,6604	1,5946	115,4295	64,4371
30	30,16	1,4382	2,1907	0,0259	60,5259
40	41,97	1,5079	2,1878	20,3579	56,1166

Figura 4.36 – Amplitude PA normalizada das membranas utilizadas nos ensaios de porosimetria: membranas produzidas com partículas de 212 µm a 500 µm e pelo processo 2. A legenda indica o teor de massa removida de cada membrana.

A Figura 4.36 apresenta, assim como na Figura 4.28 para as membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm , a discrepância entre os valores de teor de massa removida e a porosidade aberta fornecida pelos ensaios de porosimetria para todas as membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm .

Através da figura 4.37 nota-se novamente uma distribuição aleatória dos valores de porosidade aberta, enquanto que as amplitudes PA normalizadas continuam com um comportamento de acordo com a equação (44).

Figura 4.37 – Correspondência entre o teor de massa removida após a lavagem e a porosidade aberta e fornecida pelo porosímetro de mercúrio.

Os resultados fornecidos pelo porosímetro de mercúrio foram distintos para membranas com estruturas semelhantes, ou seja, com o mesmo teor de massa removida, o mesmo processo final de produção e o mesmo diâmetro médio das partículas utilizadas (Tabelas 4.3 a 4.8). Uma possível razão da discrepância dos valores se deve à necessidade da fragmentação das membranas para tais medidas. A fragmentação, mesmo realizada com uma serra e com todo o cuidado recomendável, pode causar tensões sobre a membrana, o que geraria pequenas trincas. As superfícies das peças também são uma preocupação a mais, pois ao fragmentá-las ou lixá-las, as membranas apresentam uma superfície mais rugosa, apesar da utilização de uma fina lixa.

As Tabelas 4.3 a 4.8 ilustram a grande discrepância entre os diâmetros médios obtidos através das distribuições gaussianas das diferentes equações aplicadas (Washiburn e Kloubek). Os diâmetros médios obtidos pelas distribuições de poros segundo as relações de Kloubek tornam-se mais confiáveis, uma vez que as partículas de NaCl utilizadas na geração dos poros têm diâmetro da ordem de 200 μm e as relações de Kloubek terem sido desenvolvidas a partir de dados empíricos de vidros porosos [40].

Esperava-se que para uma mesma membrana, uma vez que a porosidade aberta é menor ou igual ao teor de massa removida, a porcentagem de porosidade aberta fornecido pelo porosímetro de mercúrio fosse menor ou igual ao teor de massa removido, determinado pela relação de massas. Assim, como era esperado, que as porcentagens de porosidade aberta fornecidas pelo porosímetro de mercúrio fossem para as membranas de teores de massa removida idênticas. Em resumo, os dados

fornecidos pelo porosímetro de mercúrio não correlacionam com os dados obtidos pelo método PA.

Muitos estudos têm comparado e discutido os resultados obtidos através do porosímetro de mercúrio com outras técnicas [8, 22-25, 35]. Apesar dos recentes avanços na precisão dos resultados e a grande aceitação do porosímetro de mercúrio como um método tradicional de medidas de volume total de poros e de distribuição de tamanho de poros [23, 24, 26, 35], as interpretações de seus resultados são bastante subjetivas.

A seguir, são apresentadas as correlações entre as membranas de estruturas semelhantes produzidas com os mesmos tamanhos médios das partículas, o mesmo teor de massa removida e os processo de tratamento, através de dados de permeabilidade obtidos com o sistema de queda de pressão. Estas membranas, que foram submetidas aos testes descritos a seguir, são as mesmas analisadas posteriormente pelo porosímetro de mercúrio e já discutido nesta seção.

4.3. Ensaios de Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade consistem das medidas de queda de pressão $((P_e^2 - P_s^2) / 2P_0L_s)$ de acordo com a velocidade do ar imposta sobre as membranas (m/s), através das quais são obtidas as constantes Darcianas e não-Darcianas de permeabilidade. A área das membranas imposta ao fluxo de ar foi de $5,35 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ e o intervalo de velocidades utilizado foi de $15,58 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ a $93,46 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ a passos de $7,79 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$. A sensibilidade do medidor digital de pressão é de 133,32 Pa/m.

Os limites do intervalo escolhido para a velocidade de escoamento de ar foram estipulados de acordo com a precisão e fidelidade dos dados de variação de pressão. O ponto mínimo de $15,58 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ se deve ao fato desta posição ser o ponto mínimo na escala para o qual a gota de aço do rotâmetro se encontra em equilíbrio. O ponto máximo estipulado se deve a segurança da membrana e a confiabilidade dos dados de variação de pressão, uma vez que um alto fluxo sobre a membrana pode causar trincas e vazamentos de ar. A vedação do sistema tem um papel fundamental sobre a confiabilidade dos resultados de queda de pressão.

4.3.1. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre $106 \mu\text{m}$ e $212 \mu\text{m}$

Para os ensaios de permeabilidade foram submetidas às mesmas membranas submetidas às medidas de sinal PA. A Figura 4.38 ilustra os comportamentos dos gradientes de pressão entre as duas superfícies das membranas de acordo com a velocidade de escoamento do ar imposta para os dois processos finais (processo 1 e

processo 2) de membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm . As membranas processadas sem a adição de NaCl, por não terem poros abertos interconectados, não puderam ser submetidas a medidas de permeabilidade, ou seja, não houve passagem de ar pelas membranas. Enquanto que as membranas com $(10,1 \pm 0,1) \%$ de massa removida, quando submetidas a essas medidas, não resultaram nos dados de gradiente de pressão mesmo em velocidades limites do equipamento, Figura 4.38. Isto significa que, ou o equipamento não foi sensível o suficiente para detectar a pressão após a passagem de ar por elas devido estas membranas terem uma resistência muito alta a passagem de ar ou pelo simples fato destas membranas não serem permeáveis.

Figura 4.38 – Curvas experimentais médias de queda de pressão do ar através das membranas processadas com partículas entre 106 μm e 212 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.

Uma vez que as amplitudes PA normalizadas das membranas com $(10,1 \pm 0,1)$ % de massa removida conjunto de amostras coincidiram com as amplitudes PA normalizadas das membranas sem poros (Fig. 4.19 e 4.20), nota-se uma correspondência entre a amplitude PA normalizada e a permeabilidade (relacionada porosidade aberta) das membranas. O que justifica o argumento comentado a respeito desta superposição na seção 4.1.3. Em razão dos comportamentos entre as membranas submetidas às duas diferentes seqüências nos processos de lavagem e homogeneização coincidirem, ou seja, serem indiferentes quanto às superfícies aparentes, uma média entre estes foi realizada e ilustrada na Figura 4.39.

Figura 4.39 – Média das curvas experimentais entre os dois processos de uniformização e lavagem das membranas produzidas com partículas entre $106 \mu\text{m}$ e $212 \mu\text{m}$. Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.

A Tabela 4.9 apresenta as características médias das membranas produzidas com partículas entre 106 μm e 212 μm submetidas aos ensaios de permeabilidade. As constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) foram obtidas através dos ajustes dos pontos experimentais (Figura 4.39) com a equação de Forcheimer (equação (36)).

Tabela 4.9 – Valores das constantes de permeabilidade através do ajuste da equação de Forchheimer. Membranas processadas com grãos entre 106 μm e 212 μm .

NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Permeabilidade Darciana, k_1 (10^{-12} m^2)	Permeabilidade não Darciana, k_2 (10^{-6} m)	Razão k_1/k_2 (10^{-6} m)
20	$20,3 \pm 0,4$	$2,11 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,03$	8 ± 1
30	$30,2 \pm 0,2$	$15,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,5$
40	$40,6 \pm 0,4$	$54,3 \pm 0,7$	$10,0 \pm 0,8$	$5,4 \pm 0,5$

As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam as evoluções das constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) respectivamente e também da média entre as amplitudes PA normalizadas dos diferentes processos (Figura 4.23) com o fração de massa removida, demonstrando a similaridade entre os comportamentos. Uma vez que as curvas de queda de pressão versus velocidade de escoamento foram indiferentes aos processos de produção das membranas, as constantes de permeabilidade também foram indiferentes.

Figura 4.40 – Evolução da constante de permeabilidade Darciana (k_1) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.

Figura 4.41 – Evolução da constante de permeabilidade não-Darciana (k_2) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.

Os ajustes das constantes de permeabilidade foram obtidos através de uma equação empírica (lei de potência), a qual já foi utilizado na literatura [48]. Já o ajuste da amplitude PA normalizada foi realizado pela equação (44). Através das curvas, nota-se a maior sensibilidade da amplitude PA normalizada em relação à fração de massa removida ao comparar com as constantes de permeabilidade.

A maior semelhança do comportamento da amplitude PA normalizada com a constante de permeabilidade k_1 (Figura 4.40) significa que o sinal PA com o suporte P é mais influenciado por esta constante k_1 . Para estas Figuras 4.40 e 4.41 a média entre os dois processos das amplitudes PA normalizadas foram realizadas, uma vez que estas pouco foram distintas entre si, como ilustrado na Figura 4.23. Uma vez estando evidente a similaridade comentada entre as curvas experimentais, é apresentado uma nova potencialidade da técnica PA na correlação com as constantes de permeabilidade, que são descritos na seção 4.4.

4.3.2. Resultados Obtidos das Membranas Processadas com Partículas entre 212 μm e 500 μm

A Figura 4.42 ilustra os comportamentos dos gradientes de pressão entre as duas superfícies das membranas de acordo com a velocidade de escoamento do ar imposta. Dois grupos de membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm submetidas aos dois diferentes processos estão ilustrados nesta figura. Para este caso houve novamente uma coincidência do comportamento de queda de pressão das membranas submetidas aos diferentes processos de lavagem e homogeneização. Portanto uma média entre estes também foi realizada e ilustrada na Figura 4.43.

Figura 4.42 – Curvas experimentais médias de queda de pressão do ar através das membranas processadas com partículas entre 212 μm e 500 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.

Figura 4.43 – Média das curvas experimentais entre os dois processos de produção (1 e 2), partículas entre 212 μm e 500 μm . Os valores entre parênteses na legenda representam os teores de massa removida após a lavagem das membranas.

Os resultados de permeabilidade foram indiferentes aos diferentes processos finais de produção, ou seja, indiferentes às superfícies.

A Tabela 4.10 apresenta as características médias das membranas produzidas com partículas entre 212 μm e 500 μm , submetidas aos ensaios de permeabilidade e os parâmetros de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2), e obtidas através dos ajustes dos pontos experimentais (Figura 4.43) com a equação de Forcheimer (equação (36)).

Tabela 4.10 – Valores das constantes de permeabilidade através do ajuste da equação de Forchheimer. Membranas processadas com grãos entre 212 μm e 500 μm .

NaCl adicionado (%)	Massa removida (%)	Permeabilidade Darciana, k_1 (10^{-12} m^2)	Permeabilidade não Darciana, k_2 (10^{-6} m)	Razão k_1/k_2 (10^{-6} m)
10	$9,5 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,1$	$0,41 \pm 0,02$	$11,5 \pm 0,8$
20	$19,5 \pm 0,5$	$26,1 \pm 0,4$	$2,38 \pm 0,08$	$11,0 \pm 0,5$
30	$30,1 \pm 0,6$	84 ± 2	$10,0 \pm 0,8$	$8,4 \pm 0,9$
40	42 ± 1	160 ± 10	50 ± 10	$3,2 \pm 0,8$

As figuras 4.44 e 4.45 apresentam as evoluções das constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2), respectivamente, e também da média entre as amplitudes PA normalizadas dos diferentes processos (Figura 4.23) com a fração de massa removida, demonstrando a similaridade entre os comportamentos.

Figura 4.44 – Evolução da constante de permeabilidade Darciana (k_1) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.

Figura 4.45 – Evolução da constante de permeabilidade não-Darciana (k_2) média e da amplitude PA normalizada com o aumento da fração de massa removida das membranas.

As Figuras 4.44 e 4.45, assim como as Figuras 4.40 e 4.41, ilustram os ajustes aos pontos experimentais das constantes de permeabilidade por uma equação empírica (lei de potência) e da amplitude PA normalizada (equação (44)) com a fração de massa removida das membranas. Nestas figuras também nota-se a maior sensibilidade da amplitude PA normalizada em relação à fração de massa removida ao comparar com as constantes de permeabilidade, assim como a maior semelhança do comportamento da amplitude PA normalizada com a constante de permeabilidade k_1 (Figura 4.44) reforçando que o sinal PA com o suporte P é mais influenciado pelo fenômeno físico descrito pela constante k_1 , como já comentado na seção 4.3.1.

A razão entre as constantes de permeabilidade (k_1/k_2) é diretamente proporcional ao número de Forchheimer (Fo), e este proporcional ao desvio entre os modelos de Darcy e Forchheimer, como mencionado na seção 2.3 (equações (43) e (45)). Portanto, a Figura 4.46 ilustra a diferença no comportamento do desvio entre os modelos de Darcy e Forchheimer para os dois grupos de membranas vítreas (os produzidos com partículas vítreas entre 106 μm e 212 μm e os produzidos com partículas entre 212 μm e 500 μm) em função do teor de massa removida.

Figura 4.46 – Comportamento da razão entre as constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) com o aumento da fração de massa removida das membranas após a lavagem.

A razão entre as constantes de permeabilidade das membranas vítreas porosas tem uma dependência parabólica em relação ao teor de massa removida das membranas. Sendo, para uma determinada velocidade de escoamento do fluido, quanto menor o teor de massa removida (porosidade aberta), maior a contribuição da queda de pressão pelo efeito inercial (cinético), ver Tabelas 4.9 e 4.10 e Figura 4.46.

4.4. Correlação entre as Amplitudes Fotoacústicas Normalizadas e os parâmetros de Permeabilidade.

Nas seções anteriores (4.1 e 4.3) foi encontrado uma correlação entre a amplitude PA normalizada e a fração de massa removida das membranas (seção 4.1.3.) e apresentado uma correlação entre as constantes de permeabilidade (Darciana e não-Darciana) com as mesmas frações de massa removida (seções 4.3.1. e 4.3.2.). O teor de massa removida está diretamente relacionado à porosidade aberta, ou seja, à permeabilidade, e esta diretamente relacionada ao inverso da eficiência no processo de filtração. Através das correlações mencionadas, foi obtida uma nova correlação, agora entre as amplitudes PA normalizadas e as constantes de permeabilidade k_1 e k_2 , Figuras 4.47 e 4.48.

As relações ilustradas nas Figuras 4.47 e 4.48 foram obtidas através dos dados experimentais que originaram as Figuras 4.23, 4.40, 4.41, 4.44 e 4.45. Ou seja, as relações entre a amplitude PA normalizada e as constantes de permeabilidade foram obtidas através dos dados da fração de massa removida das membranas em comum. Desta forma, para membranas com porosidades abertas diferentes, com constantes de permeabilidade iguais, a amplitude PA normalizada pode não se ajustar aos pontos experimentais ilustrados nas Figuras 4.47 e 4.48.

Figura 4.47 – Amplitude PA normalizada em função da constante de permeabilidade Darciana (k_1). As porcentagens mencionadas na legenda correspondem aos teores de massa removida médios de cada ponto experimental, ou seja, de cada conjunto de membranas.

A Figura 4.47 ilustra a sobreposição dos comportamentos da amplitude PA normalizada em relação a constante de permeabilidade Darciana (k_1) das membranas produzidas com diferentes tamanhos médios de partículas vítreas. Isto demonstra que a influência da constante de permeabilidade Darciana sobre o sinal PA das membranas obtidas com o suporte P ocorre de forma similar com o aumento da fração de massa removida das membranas. Para o caso da constante de

permeabilidade não-Darciana (k_2) na Figura 4.48 isto não ocorre. Considerando que a constante Darciana está relacionado às perdas devido ao atrito viscoso na queda de pressão e a não-Darciana relacionada à perda de energia cinética do fluido (turbulência), uma possível razão pela qual a amplitude PA normalizada tem uma influência maior da constante Darciana se deve ao fato da variação de pressão se propagar através dos poros interconectados (expulsão dos gases intersticiais – modelo MO) de forma não turbulenta.

Figura 4.48 – Amplitude PA normalizada em função da constante de permeabilidade não-Darciana (k_2). As porcentagens mencionadas na legenda correspondem aos teores de massa removida médios de cada ponto experimental, ou seja, de cada conjunto de membranas.

Os ajustes exponenciais mencionados nas Figuras 4.47 e 4.48 basearam-se em uma equação empírica (equação (45)), onde as constantes de ajuste e a correlação r^2 são apresentados na Tabela 4.11.

$$\frac{R}{\text{massa}} = P_1 + P_2 e^{P_3 k} \quad (45)$$

Onde R/massa é a amplitude PA normalizada, P_1 , P_2 e P_3 são constantes empíricas e k é a constante de permeabilidade Darciana ou não Darciana.

Tabela 4.11 – Parâmetros dos ajustes aos pontos experimentais das Figuras 4.46 e 4.47.

Tamanho médio das partículas	Permeabilidade Darciana, k_1	Permeabilidade não-Darciana, k_2
	Eq. (45)	Eq. (45)
Entre 106 e 212 μm	$P_1 = 0,1025 \text{ g}^{-1}$	$P_1 = 0,1017 \text{ g}^{-1}$
	$P_2 = 32009,2198 \text{ g}^{-1}$	$P_2 = 73,5671 \text{ g}^{-1}$
	$P_3 = 2,3182 \text{ m}^{-2}$	$P_3 = 2,8006 \text{ m}^{-1}$
	$r^2 = 0,9998$	$r^2 = 0,9997$
	Eq. (45)	Eq. (45)
Entre 212 e 500 μm	$P_1 = 0,1087 \text{ g}^{-1}$	$P_1 = 0,1017 \text{ g}^{-1}$
	$P_2 = 17277,2216 \text{ g}^{-1}$	$P_2 = 13,9733 \text{ g}^{-1}$
	$P_3 = 2,4481 \text{ m}^{-2}$	$P_3 = 4,8572 \text{ m}^{-1}$
	$r^2 = 0,9988$	$r^2 = 0,9838$

As constantes empíricas P_1 e P_2 assumem a unidade de g^{-1} enquanto que P_3 a de cm^{-1} ou cm^{-2} no ajuste respectivamente, o que indica que estes parâmetros estão

relacionados a massa e a propriedade dos poros da membrana. Porém outros ajustes empíricos podem se ajustar bem aos pontos experimentais das Figuras 4.47 e 4.48.

A amplitude PA normalizada também pode ser relacionada a razão entre as constantes de permeabilidade k_1 e k_2 , uma vez que o sinal PA das membranas com o suporte P está diretamente relacionado aos dois parâmetros ao mesmo tempo. A razão entre as constantes de permeabilidade (k_1/k_2) está diretamente relacionado ao número de Forchheimer (Fo, equação (43)) e conseqüentemente ao desvio entre os modelos de Darcy e Forchheimer (equação (45)). Portanto a Figura 4.49 ilustra o aumento da amplitude PA normalizada com a diminuição de Fo (Desvio).

Figura 4.49 – Amplitude PA normalizada em relação à razão entre as constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) das membranas vítreas porosas com diferentes teores de massa removida.

O decréscimo da amplitude PA normalizada com o aumento da razão entre as constantes de permeabilidade (F_o , Desvio) significa que quanto menor a contribuição da queda de pressão pelo efeito inercial (cinética), maior o sinal PA das membranas com o suporte P, o que resulta em uma maior amplitude PA normalizada. Esta correlação é indiferente à velocidade de escoamento do fluido e coerente com as análises realizadas sobre os resultados PA. Pois quanto maior o teor de massa removida (porosidade aberta), o que está diretamente relacionado à facilidade com que o ar se expande através dos poros e a susceptibilidade da membrana às vibrações mecânicas e termoelásticas, menor a razão entre as constantes de permeabilidade (k_1/k_2). Ou seja, diretamente relacionado à amplitude PA normalizada através de um ajuste exponencial (Figura 4.23).

Com base nos resultados e nas discussões apresentados neste capítulo, uma conclusão geral e conclusões particulares foram obtidas e descritas no próximo capítulo (capítulo 5).

Capítulo 5 – Conclusões

Os resultados obtidos com a técnica PA em conjunto com a metodologia introduzida e a discussão destes nos forneceu expressivas conclusões. A metodologia baseada na técnica fotoacústica comprovou ser capaz não só de ser bastante sensível à estrutura porosa das membranas vítreas, mas também em relação a sua superfície quanto à rugosidade gerada em seus diferentes processos de produção. Através dos ensaios comparativos com a porosímetro de mercúrio e de permeabilidade, podem-se verificar as diversas vantagens desta nova metodologia não intrusiva. Entre estas, pode-se citar o seu caráter não destrutivo, a confiabilidade dos resultados e possibilidade de ser correlacionado a outros parâmetros intrínsecos das membranas. O caráter não destrutivo é fundamental para a comparação com outras diversas técnicas de análise e a aplicação direta das amostras para seus devidos fins. Durante todo o desenvolvimento da metodologia, foi-se obtendo diversos resultados conclusivos, de forma que sem eles o objetivo final deste trabalho não teria sido alcançado. Diante da importância destas conclusões específicas, estão elas aqui também apresentadas:

- A câmara PA desenvolvida neste trabalho pode ser utilizada para amostras de diversos tamanhos e tem uma ótima isolamento acústica e alto ganho, o que garante uma maior sensibilidade e confiabilidade do sinal PA. A frequência de

ressonância da câmara foi encontrada em 1096 Hz para o suporte P vazio com um laser de calibração, o que possibilitou a varredura até altas frequências (1400Hz). A frequência de ressonância pode ser deslocada com o volume interno da câmara.

- As membranas vítreas porosas têm um alto coeficiente de transmissão e de espalhamento difusos da luz. Utilizando um suporte opticamente transparente (acrílico) os sinais PA das membranas foram indistinguíveis, uma vez que os responsáveis pelos sinais são, além do termo térmico de difusão térmica, as vibrações mecânicas induzidas dentro do comprimento de difusão térmica da amostra: aproximadamente 0,4 mm a 0,065 mm (12 a 500 Hz). Em consequência do baixo coeficiente de absorção óptica ($\beta_s \approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$) estas vibrações mecânicas nas membranas foram predominantes sobre o sinal PA, gerando um comportamento de ΔP segundo o modelo apresentado por McDonald e Wetsel (MW) associado ao termo ressonante, o qual apresenta uma contribuição acima de aproximadamente 100 Hz.
- Os sinais PA das membranas vítreas porosas obtidas com o suporte B (suporte de alumínio sem alterações) foram idênticos aos obtidos com o suporte de acrílico, com o termo vibracional predominante sobre térmico no sinal PA. O que significa que apesar do suporte B refletir a luz difusa transmitida de volta para as membranas, a difusão térmica gerada pela reabsorção e os modos vibracionais também geradas na superfície inferior não contribuem para o sinal PA captado pelo microfone. Isto ocorre devido às membranas serem bastante espessas e terem baixo coeficiente de absorção óptica.

- Os sinais PA das membranas vítreas porosas obtidas com o suporte P (suporte de alumínio com uma camada de tinta preta) foram distintos de membrana para membrana de acordo com as suas características físicas como a porosidade aberta. Esta distinção ocorre de acordo com a permeabilidade das membranas, ou seja, a propagação das ondas acústicas geradas entre o suporte P e as membranas e com a susceptibilidade da estrutura dessas. Para membranas de maior porosidade aberta e conseqüentemente de maior permeabilidade e estrutura menos rígida, a amplitude do sinal PA é mais alta e maior é a contribuição de termo vibracional e termoelástico.
- O modelo de Melo apresentado na seção 2.1.4. abrange um sistema idêntico ao utilizado neste trabalho: a utilização de um suporte como absorvedor do feixe de luz transmitido e como nova fonte de geração de ondas térmicas em direção a amostra. Porém, este modelo não se ajusta ao comportamento do sinal PA das membranas vítreas com o suporte P, uma vez que no modelo de Melo a contribuição do suporte absorvedor para o sinal PA ocorre através da difusão térmica da superfície inferior em direção à superfície superior da amostra.
- Através dos sinais PA das membranas vítreas porosas obtidas em ambos os suportes de alumínio, é possível determinar a porosidade aberta de uma forma mais evidente. A normalização entre as amplitudes PA obtidos com ambos os suportes elimina as contribuições instrumentais aos sinais PA e a normalização pelas massas das membranas subjetiva os resultados a cada membrana quanto a sua estrutura.

- A porosidade aberta pode ser determinada através do sinal PA em uma varredura temporal em uma frequência fixa em 400 Hz, o que torna o processo mais rápido devido ao sinal PA ser constante para uma frequência fixa de modulação.
- Os sinais PA das membranas também foram distintos de acordo com o processo de produção destas, indicando a sensibilidade do sinal PA quanto à resistência da estrutura e a superfície das membranas.
- Os resultados dos ensaios de pequenas peças fragmentadas das membranas vítreas porosas através dos porosímetros de mercúrio não foram representativos. Membranas com os mesmos teores de massa removida (dentro de um erro de cerca de 1%) corresponderam a curvas das amplitudes PA normalizadas (seção 4.2) e a curvas de queda de pressão versus velocidade de escoamento de ar (seção 4.4) coincidentes. Porém para as mesmas membranas os resultados obtidos através do porosímetro de mercúrio foram bastante discrepantes.
- As curvas experimentais de queda de pressão versus velocidade de escoamento através das membranas foram indistinguíveis em relação aos processos 1 e 2 de produção, demonstrando ser a eficiência na permeação independente das superfícies das membranas.
- As membranas vítreas porosas cujas amplitudes PA normalizadas coincidiram (mesmo teor de massa removida), tiveram os mesmos comportamentos nas curvas de queda de pressão, conseqüentemente tendo, dentro do desvio, as mesmas constantes de permeabilidade Darciana e não-Darciana.

- As constantes de permeabilidade Darciana e não Darciana podem ser estimadas de forma independente pela técnica PA (amplitude PA normalizada), ao passo que estas constantes estão relacionadas de forma independente com a porosidade aberta.
- Através das amplitudes PA normalizadas é possível também estimar o número de Forchheimer (Fo), ou seja, estimar o desvio da equação de Darcy em relação à de Forchheimer no ajuste das curvas de queda de pressão do ar em um ensaio de permeabilidade. Uma vez que estas equações estão relacionadas às quedas de pressão devido às forças viscosas e forças inerciais respectivamente, é possível estimar a partir de qual velocidade de escoamento do ar a contribuição das forças inerciais na queda de pressão torna-se significativo.
- A técnica PA não necessita da fragmentação das membranas vítreas ou da intrusão de um fluido a altas velocidades de escoamento, comprovando desta forma as suas propriedades não destrutivas e não intrusivas de análise, ao contrário dos métodos comparativos de análise utilizados neste trabalho: porosimetria por intrusão de mercúrio e ensaios de permeabilidade. Estas propriedades da técnica PA garantem a possibilidade de reaproveitamento das membranas em outras aplicações.
- O tempo de medida do sinal PA é relativamente curto, uma vez que são necessárias duas medidas PA, uma com o suporte B e uma com o suporte P em

uma frequência fixa. Este tempo é mais curto comparado aos ensaios por porosímetro de mercúrio e de permeabilidade.

- A aplicação do método PA utilizado para distinguir as diferentes membranas quanto ao tamanho de partículas utilizadas em sua produção, teor de massa removida e superfície, demonstrou ser de um baixo custo, comparado ao método de intrusão de mercúrio.

Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho desenvolvido resultou em conclusões bastante sugestivas quanto às perspectivas futuras. Novas amostras porosas com coeficientes de absorção semelhantes às membranas vítreas podem ser submetidas à mesma metodologia PA aqui apresentada e estudadas quanto as suas respostas PA e comparadas.

Amostras porosas com um alto coeficiente de absorção óptica, sem que haja reflexão e espalhamento difusos de luz, teriam uma resposta do sinal PA produzida apenas pela própria amostra, ou seja, o suporte de alumínio P neste caso não seria uma fonte de geração de sinal PA, uma vez que este não estaria recebendo a luz transmitida pela amostra. Sendo assim, medidas dos sinais PA com essas amostras seriam possíveis com o mesmo equipamento utilizado neste trabalho, porém um novo estudo de suas respostas seria necessário.

Quanto aos resultados apresentados nesta dissertação, trabalhos futuros poderiam ser realizados no âmbito da correlação dos parâmetros empíricos dos ajustes dos pontos experimentais às características estruturais das membranas.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. ROSENCWAIG, A. *Science* V.181 (4100), p.657-658, 1973.
2. MAUGH, T. H. *Science* V.188 (4183), p.38-39, 1975.
3. McCLELLAND, J. F. *Anal. Chem.* V.55, n.1, p.89A-105A, 1983.
4. ROSENCWAIG, A. *Photoacoustic and photoacoustics spectroscopy*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
5. MELO, W. L. B.; YASUDA, M. T.; CRUVINEL, P. E. *Comunicado Técnico*, n.44, Publicação Interna Embrapa CT 33, p.1-5, 2001.
6. VIEIRA, D. C.; ASSIS, O. B. G. *Comunicado Técnico*, n.33, Publicação Interna Embrapa CT 33, p.1-19, 1999.
7. VIEIRA, D. C. *Processamento e caracterização de membranas vítreas para o depósito de biopolímeros visando a obtenção de filtros ativos*. São Carlos, 2002. 146p. Tese (Doutorado) – IQSC/USP.
8. ROUQUEROL, J. et al. *Pure & Appl. Chem.*, V.66 (8), p.1739-1758, 1994.
9. YORTSOS, Y. C. *Experimental Methods in Physical Sciences*, V.35, p.69-117, 1999.
10. LÛSCHER, E. *Photoacoustic effect in condensed matter – Historical development*. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHOTOACOUSTIC EFFECT, Alemanha, 1981. *Anais*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1984. p.412-419.
11. ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. *J. Appl. Phys.*, V.47, n.1, p.64-69, 1976.
12. BENNETT, H. S.; FORMAN, R. A. *Appl. Opt.*, V.15, n.2, p.347-352, 1976.
13. AAMODT, L. C.; MURPHY, J. C.; PARKER, J. G. *J. Appl. Phys.*, V.48, n.3, p.927-933, 1977.

14. MCDONALD, F. A.; WETSEL Jr., G. C. *J. Appl. Phys.* V.49, n.4, p.2313-2322, 1978.
15. ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. *J. Appl. Phys.*, V.54, n.5, p.2383-2391, 1983.
16. PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. *J. Appl. Phys.* V.62, n.7, p.2955-2959, 1987.
17. MELO, W. L. B.; FARIA, R. M., *Appl. Phys. Lett.* V.67, n.26, p.3892-3894, 1995.
18. MELO, W. L. B. *Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos*. São Carlos, 1992. 110 p. Tese (Doutorado) – IFSC/USP.
19. MCCLELLAND, J. F.; KNISELEY, R. N. *Appl. Opt.*, V.15, n.11, p.2658-2663, 1976.
20. McCLELLAND, J. F.; KNISELEY, R. N. *Appl Opt*, V.15, n.12, p.2967-2968, 1976.
21. ROSENCWAIG, A. *Rev. Sci. Instrum.*, V.48, n.9, p.1133-1137, 1977.
22. HELANDER, P.; LUNDSTRÖM, I.; McQUEEN, D. *J. Appl. Phys*, V.51, n.7, p.3841-3847, 1980.
23. YASA, Z. A.; JACKSON, W. B.; AMER, N. M. *Appl. Opt.*, V.21, n.1, p.21-31, 1982.
24. MONCHALIN, J. P.; et al. *Appl. Phys.* V.56, n.1, p.190-210, 1984.
25. McGOVERN, S. J.; ROYCE, B. S. H.; BENZIGER, J. B. *J. Appl. Phys.*, V.57, n.5, p.1710-1718, 1985.
26. McDONALD, F. A. *Can. J. Phys.*, V.64, p.1023-1029, 1986.
27. TAM, A. C. *Rev Mod Phys.*, V.58, n.2, p.381-431, 1986.
28. GULYAEV, Y. V.; MOROZOV, A. I.; RAEVSKII, V. Y. *Electronics Letters*, V.25, n.9, p.615-616, 1989.
29. OHMUKAI, M.; TSUTSUMI, Y. *Thin Solid Films*, V.302, p.51-53, 1997.
30. PUCCETTI, G.; LEBLANC, R. M. *Journal of Membrane Science*, V.119, p.213-228, 1996.
31. VELINOV, T.; GUSEV, V.; BRANSALOV, K. *Appl. Phys. A*, V.54, p.6-18, 1992.

32. VELINOV, T.; BRANSALOV, K.; MIHOVSK, M. *Meas. Sci. Technol.*, V.4, p.1266-1268, 1993.
33. SÁNCHEZ-LAVEGA, A. et al. *Appl. Phys. A*, V.65, p.15-22, 1997.
34. COUFAL, H.; MÖLLER, U.; SCHNEIDER, S. *Photoacoustic cells for measurements at various temperatures and pressures – Design and Characterisation*. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHOTOACOUSTIC EFFECT, Alemanha, 1981. *Anais*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1984. p.420-430.
35. BRAKEL, J. V.; MODRÝ, S.; SVATÁ, M. *Powder Technol.*, V.29, p.1-12, 1981.
36. JENA, A.; SANDERS, H.; MILLER, J.; WIMBERLY, R. *Comparison of Mercury Porosimetry and Flow Porometry for the Testing of Battery Separator Materials* <http://www.amerace-mplp.com/TechSheets.Por.pdf>, 06/11/2002.
37. DUBOIS, C. et al. *Meas. Sci. Technol.*, V.9, p.2016-2022, 1998.
38. ABELL, A. B.; WILLIS, K. L.; LANGE, D. A. *J. Colloid Interface Sci.* V.211 n.1, p.39-44, 1999.
39. SILVA, R. G. *Aplicações do método de intrusão de mercúrio – porosímetro a mercúrio*. – In: 36º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1992, Caxambu, Minas Gerais. *Anais*.
40. RIGBY, S. P.; EDLER, K. J. *J. Colloid Interface Sci.* V.250, p.175-190, 2002.
41. INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. *Cerâmica*, V.45, p.61-67, 1999.
42. INNOCENTINI, M. D. M. et al. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, V.78, n.9, p.78-84, 1999.
43. VASQUES, R. A. *Preparação e caracterização de elementos vítreos porosos para uso em microfiltração*. São Carlos, 2001. 116 p. Dissertação (Mestrado) – IQSC/USP.
44. PHILIPSE, A. P.; SCHRAM H. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.74, n.4, p.728-732, 1991.
45. INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. F.; PANDOLFELLI, V. C. *J. Am. Ceram. Soc.*, V.83, n.6, p.1536-1538, 2000.
46. PARDO, A. R. F. *Permeabilidade de concretos refratários*. São Carlos, 2000. 147p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.

47. ERGUN, S. *Chem. Eng. Prog.* V.48, n.2, p.89-94, 1952.
48. INNOCENTINI, M. D. M. *Filtração de gases a altas temperaturas*. São Carlos, 1977. 277p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
49. VASQUES, R. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; ASSIS, O. B. G. *Rev. Fís. Apl. Instrum.*, V.14, n.3, p.1-4, 1999.
50. CROSS, J. *Filtration & Separation*, p.386-388, Sept/Out. 1992.
51. CASTELAS, B.; HUITOREL, L.; CUEILLE, G. *Filtration & Separation*, p.459, June 1996.
52. ELMER, T. H. *Cer. Bulletin*, V. 57, n.11, p.1051-1053, 1978.
53. NAKASHIMA, T.; SHIMIZU, M. *J. Cer. Soc. Jap.*, V.101, n.5, p.516-520, 1993.
54. KIMMICH, R. et al. *Mag. Reson. Im.*, V.14, n.7/8, p.793-797, 1996.
55. SIEBERS, F. B.; GREULICH, N.; KIEFER, W. *Glastechnische Berichte*, V.62, n.2, p.63-73, 1989.
56. ASSIS, O. B. G.; CLARO, L. C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.247, p.237-240, 1999.
57. ASSIS, O. B. G. *Comunicado Técnico* n.25, Publicação Interna Embrapa CT 25, p.1-5, 1998.
58. *Handbook of Chemistry And Physics*, editor-in-chief David R. Lide, 72th edition, CRC Press, 1991-1992.
59. EFREMOV, D. K.; FENELONOV, V. B. *Pure & Appl. Chem.*, V.65, n.10, p.2209-2216, 1993.
60. FERNELIUS N. C. *Appl. Opt.* , V.18, n.11, p.1784-1787, 1979.
61. CRAWFORD Jr, F. S. *Waves*. Berkeley physics course, Vol. 3, McGraw-Hill Book Company, 1968.
62. MAIN, I. G. *Vibrational and Waves in Physics*. 2^o edition, Cambridge, Cambridge University Press, 1984.