

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANGELA MARIA PICOLLOTO

UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS FOTOTÉRMICOS, FOTOACÚSTICOS E GRAVIMÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ COLETADOS NOS HORIZONTES HA E HB

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor (a).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Maringá-PR 2016

ANGELA MARIA PICOLLOTO

UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS FOTOTÉRMICOS, FOTOACÚSTICOS E GRAVIMÉTRICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ COLETADOS NOS HORIZONTES HA E HB

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor (a).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Maringá-PR 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P598u	Picolloto, Angela Maria Utilização de métodos fototérmicos, fotoacústicos e gravimétricos para caracterização das propriedades termofísicas dos solos do estado do Paraná coletados nos horizontes HA e HB / Angela Maria Picolloto Maringá, 2016. 146 f. : il. col., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.
	 Interferometria de Ondas Térmicas (TWI). 2. Solo - Textura - Parâmetros termofísicos. Solo - Umidade - Parâmetros termofísicos. I. Bento, Antonio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.
	CDD 21.ed. 535.47

ECSL

AGRADECIMENTOS

Sou muito grata a todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, e de todo o meu percurso no decorrer destes dez anos de UEM, porque muito além da construção deste texto, já existe uma jornada de troca de experiências, aprendizados e crescimentos profissionais e pessoais.

Agradeço ao Professor Doutor Antonio Carlos Bento por ter cumprido tão bem o seu papel de orientador, ora sendo mais rígido e exigente, ora sendo mais elucidativo e prestativo, e por especialmente, nos ensinar o valor de caminharmos com nossas próprias pernas, por meio de nossos próprios esforços, sempre nos mostrando os caminhos e dizendo como desbravarmos, alertando sobre os desafios, complicações e as exigências, mas valorizando as nossas potencialidades e competências.

Agradeço todos os meus colegas do grupo de Espectroscopia e agregados por todo o companheirismo, ao Vinicius por sua dedicação, ao Danilo por realizar uma parte das medidas dos solos, ao Vitor por disponibilizar o sistema do Calor Específico, ao Wesley, Gutierrez, Rogerio, Adriana, Giselly, Fabio, Robson, Lidiane, Jaciele, Ludimila, Rafael Dexter, Gabriel Perin por parte da impressão das folhas, e demais colegas por sua camaradagem.

Faço um agradecimento muito especial para todas as pessoas que aguentaram firmemente o barulho quando eu ligava agitador eletromecânico no bloco H57-A.

Agradeço muito aos professores deste departamento, dos quais, tive a oportunidade de conviver por diferentes motivos, por toda a prestatibilidade demonstrada. Admiro imensamente vocês por todo o amor, coragem e responsabilidade com o qual desempenham seu trabalho. São muitos os desafios e muitas as cobranças na vida de um (a) professor (a) e de um (a) pesquisador (a), mas vocês seguem sempre em frente, muitas vezes fazendo sacrifícios silenciosos,

de longas horas de trabalho, despendimentos financeiros, renunciando algumas vezes momentos de lazer, descanso e convivências com afetos, porque certamente acreditam no valor e importância do trabalho de um (a) físico (a) e de um (a) professor (a) na sociedade, formando pessoas, e ajudando ainda que na forma de formiguinhas no desenvolvimento da ciência e tecnologia.

Agradeço a Mônica por seus cuidados e responsabilidade conosco, e também aos técnicos do Departamento de Física.

Agradeço aos pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Marcos Rafael Nanni e Everson Cezar, por coletarem e por nos cederem às amostras dos solos paranaenses.

E por fim agradeço à Universidade Estadual de Maringá pela disposição do espaço para os laboratórios, salas de aula e salas de pesquisa, pela implementação e manutenção da Pós-Graduação em Física, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado, e novamente a CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e a Fundação Araucária por todo o auxílio nos projetos de pesquisa e programa de Pós-Graduação em Física.

"É uma daquelas coisas que as pessoas dizem: 'Não podes seguir em frente até largares o passado'. Deixar ir é a parte fácil, o seguir em frente é que é doloroso. Então, por vezes, lutamos contra isso, tentamos manter as coisas na mesma. No entanto, as coisas não podem continuar na mesma. A um certo ponto, temos de largar e seguir em frente. Porque não importa o quanto seja doloroso, é a única forma de crescermos"

(Meridith Grey)

RESUMO

A Interferometria de Ondas Térmicas (TWI) é uma técnica fototérmica que vem sendo utilizada há décadas para caracterização da efusividade (e_s) e difusividade (α_s) térmica de uma enorme diversidade de materiais. A proposta central deste trabalho foi caracterizar o solo por meio da TWI, nos estados armazenados, e secos em estufa por 24 horas, e analisar seu comportamento termofísico para as diferentes ordens existentes, organizadas principalmente por estrutura cristalina e textura. As amostras dos solos foram extraídas dos horizontes HA e HB, de profundidades variadas entre 5 e 25 cm, e de 25 até 76 cm respectivamente. No aparato experimental, um feixe de luz branca foi modulado e incidido diretamente sobre as amostras peneiradas, nas espessuras de 20, 50, 100, 200, 600 e 1200 µm, depositadas sobre o substrato de titânio. Diversas varreduras em frequência fixa foram repetidas nos intervalos de 0,6 até 45 Hz, para que as amostras pudessem ser caracterizadas nos regimes térmicos fino e grosso. Os resultados indicaram que os valores para a difusividade e condutividade térmica encontradas se mostraram maiores quando as amostras estavam úmidas, assim como para os solos com maior concentração em silicatos, e pode-se dizer que no horizonte HA, devido a presença abundante da matéria orgânica, formada também por partículas de metais e de óxidos metálicos, o calor tende a ser conduzido mais rapidamente e os resultados mostraram que o calor específico dos solos encontrado se apresentou menor no horizonte HA do que no horizonte HB. O método da Pipeta foi utilizado para mensurar a densidade do solo em todo seu volume, e a técnica não adiabática de Relaxação Térmica foi aplicada para determinação do calor específico em temperatura ambiente. O produto de ambos os parâmetros forneceu a capacidade térmica volumétrica ($\rho_s c_{ps}$) do solo a pressão constante, que foi comparada com a capacidade térmica volumétrica obtida na TWI por meio da relação, $\rho_s c_{ps} = e_s / \sqrt{\alpha_s}$. Observou-se que os melhores resultados da TWI foram encontrados nas amostras com camadas de 100 até 1200 µm, cujas propriedades térmicas médias ficaram estabelecidas no intervalo de 1 até 3 $.10^{-3}$ cm²/s para α_s , entre 2 a 9.10^{-3} W/cm.K para condutividade térmica, 1,5 até 2,0 J/cm³. K para $\rho_s c_{ps}$, e entre 60 a 130 . 10^{-3} W. \sqrt{s} /cm². K para efusividade térmica.

Palavras-chave: Solo. Textura. Umidade. TWI. Parâmetros Termofísicos.

ABSTRACT

Thermal Waves Interferometry (TWI) is a photothermal technique that has been used for decades to characterize the thermal effusivity (e_s) and diffusivity (α_s) of a large variety of materials. The central purpose of this work was to characterize the soil through TWI, the stored states and dried in a hothouse, for 24 hours and analyze the thermal behavior of different soils that are organized mainly by crystal structure and texture. The soil samples were extracted from horizons HA and HB, of varying depths between 5 and 25 cm, and 25 to 76 cm respectively. At the experimental apparatus, a white light beam was modulated and focus directly on the sieved samples, in thickness 20, 50, 100, 200, 600 e 1200 µm, putting on the titanium substrate and various fixed frequency sweeps were repeated at intervals of 0.6 to 45 Hz, so that samples could be characterized in thin and thick thermal regimes. The results indicated that the thermal diffusivity and thermal conductivity obtained showed to be higher when samples were moist, as well for as the soils plentiful in silicates, and in the horizon HA, due to the abundant presence of organic matter, also formed by particles of metals and metal oxides, the heat tends to be conducted faster and the specific heat of the soil tend to be smaller than on the HB horizon. The gravimetric method Pipette was used to measure soil density throughout it's the bulk, and the non-adiabatic technique of Thermal Relaxation was applied to determine the specific heat at room temperature. The product of both parameters give to volumetric heat capacity in the soil at constant pressure ($\rho_s c_{ps}$), and to comparing this result with the volumetric heat capacity got with the TWI by relation, $\rho_s c_{ps} = e_s / \sqrt{\alpha_s}$. It was observed that the best results for TWI were found in the samples with layer of 100 until 1200 µm, whose average thermal properties were in the range of 1 to 3.10^{-3} cm²/s for α_s , 2 until 9 $.10^{-3}$ W/cm.K for thermal conductivity, 1.5 to 2.0 J/cm³.K for $\rho_s c_{ps}$, and 60 to 130. 10^{-3} W. \sqrt{s}/cm^2 . K for thermal effusivity.

Keywords: Soil. Texture. Humidity. TWI. Thermophysical Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- O perfil dos solos é composto pela soma das camadas
horizontais25
Figura 2- O conjunto dos sólidos, ar e água forma o sistema trifásico do
solo27
Figura 3- Gráfico do rearranjo textual dos solos28
Figura 4- Mapa simplificado dos solos do Paraná31
Figura 5- Fluxo de calor no sistema de coordenadas cartesiano38
Figura 6- Efeitos fototérmicos e fotoacústicos provocados por meio do
aquecimento superficial na amostra42
Figura 7. Mecanismos da geração da onda térmica (a) Mecanismo de
difusão térmica ; (b). Mecanismo de expansão térmica ; (c). Mecanismo
de flexão termoelástica ; (d). Efeito fotobárico
Figura 8- Diagrama das ondas térmicas geradas em um plano de calor
abaixo da superfície após a absorção da luz modulada48
Figura 9- Temperaturas das ondas térmicas (a). Contribuição das
temperaturas θ_{ac} e θ_{dc} acima da temperatura ambiente, θ_{amb} , no
aquecimento provocado por geração das ondas térmicas no meio ; (b).
Simulação da equação (22) para oscilação da temperatura gerada por
ondas térmicas. A frequência varia no intervalo de 1 até 50
Hz49
Figura 10- Profundidade da geração das ondas térmicas em um meio
material
Figura 11- Onda térmica (a). Simulação para amplitude normalizada da
onda térmica da amostra opaca no intervalo $-1 \le R_b \le 1$; (b). Simulação
para diferença de fase da onda térmica da amostra opaca no intervalo
$-1 \le R_b \le 159$
Figura 12- Na OPC a superfície traseira da amostra é iluminada
transmitindo o calor da amostra para o gás61
Figura 13- Configuração do calorímetro65
Figura 14- Amostras dos solos paranaenses fornecidas por Nanni72

Figura 15- Pontos nos quais as amostras foram coletadas em cada
mesorregião do estado73
Figura 16- Arranjo experimental da TWI77
Figura 17- Substrato de titânio (a). Desenho técnico do substrato de
titânio; (b). Amostra de latossolo LE 629P033 depositada em cinco
rebaixos de espessuras variadas no substrato78
Figura 18- Arranjo experimental da OPC81
Figura 19- Geometria da célula fotoacústica aberta vedada por uma
amostra81
Figura 20- Bastidores dos pós83
Figura 21- Sinal fotoacústico (a). Gráfico experimental da magnitude do
sinal fotoacústico do disco de alumínio ; (b). Curva experimental da fase
do sinal fotoacústico85
Figura 22- Determinação da difusividade térmica do alumínio por meio da
linealização da magnitude do sinal fotoacústico corrigido com a curva de
resposta do eletreto86
Figura 23- Sistema experimental usado para as medidas do calor
específico à temperatura ambiente87
Figura 24- (a). A amostra de solo é transferida para pipeta ; (b). O álcool
etílico foi introduzido na pipeta até atingir a marca de 25 ml no menisco ;
(c). Medida da massa do solo com os poros encharcados
Figura 25- Resultados das medidas das densidades (a). Densidade
aparente dos solo encontrada por meio do método da Pipeta ; (b).
Densidade de partícula dos solo encontrada por meio do método da
Pipeta92
Figura 26- Ilustrações esquemáticas dos agregados dos solos argilosos e
dos grãos de textura arenosa. Existem microporos nos aglomerados94
Figura 27- Porosidade dos solos de textura argilosa, arenosa e da
areia96
Figura 28- Curvas características (a). Curva característica de
aquecimento para amostra de Neossolo Quarzarênico RQ414P093,
extraída do horizonte HB ; (b). Curva característica de relaxamento
térmico para amostra de Neossolo Quarzarênico RQ414P09397

Figura 29- Calor específico à temperatura ambiente encontrado para os
solos e minerais97
Figura 30- Cimento Portland depositado no substrato em poços rasantes
que variam da espessura de 20 a 600 $\mu m.$ O traço amarelo representa a
varredura da luz modulada99
Figura 31- (a) - Magnitude experimental do sinal infravermelho ; (b). Fase
experimental do sinal infravermelho100
Figura 32- Gráfico das fases médias em função de $l_s\sqrt{f}$ 101
Figura 33- Fases deslocadas ajustadas com a equação (41). Deste
ajuste, o coeficiente, $R_{b},$ e a difusividade térmica, $\alpha_{s},$ são encontrados. A
curva em vermelho representa o ajuste102
Figura 34- (a). Amostra do Latossolo Vermelho Escuro LE629P033
inserida em poços rasantes de espessuras estabelecidas no intervalo de
20 a 600 μm no substrato de titânio ; (b). Fase experimental do sinal
infravermelho obtida para amostra LE629P033 no estado
armazenado103
Figura 35- Gráfico característico da fase da amostra do Latossolo
LE629P033 no estado armazenado104
Figura 36- Gráfico característico da fase da amostra do Nitossolo
NV486P035 no estado armazenado104
Figura 37- Gráfico característico da fase da amostra do Cambissolo
CX455P099 no estado armazenado105
Figura 38- Gráfico característico da fase da amostra do Organossolo
OX509P063 no estado armazenado105
Figura 39- Gráfico característico da fase da amostra do Argissolo
PV391P141 no estado armazenado106
Figura 40- Gráfico característico da fase da amostra do Neossolo
RQ600P070 no estado armazenado106
Figura 41- (a) Gráfico da difusividade térmica média para os solos ; (b).
Gráfico da condutividade térmica média para os solos ; (c). Gráfico da
capacidade térmica volumétrica média para os solos ; (d). Gráfico da
efusividade térmica média para os solos107
Figura 42- (a). Difusividade térmica da amostra PV523P086 em função

do tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra PV523P086
em função do tamanho do grão111
Figura 43- (a). Difusividade térmica da amostra CX455P099 em função
do tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra CX455P099
em função do tamanho do grão111
Figura 44- (a). Difusividade térmica da amostra LE497P088 em função do
tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra LE497P088 em
função do tamanho do grão111
Figura 45- Gráfico característico da fase deslocada da amostra de
Argissolo PV391P141 no estado seco114
Figura 46- Gráfico característico da fase deslocada da amostra de
Neossolo RQ600P070 no estado seco114
Figura 47- Gráfico característico da fase deslocada da amostra de
Latossolo LE629P033 no estado seco115
Figura 48- Gráfico característico da fase deslocada da amostra de
Latossolo NV486P035 no estado seco115
Figura 49- (a). Difusividade térmica média para os solos secos ; (b).
Condutividade térmica média para os solos secos ; (c). Capacidade
térmica volumétrica média para os solos seco ; (d). Efusividade térmica
média para os solos secos116
Figura 50- (a). Ajuste da fase usando o modelo da amostra opaca para o
Latossolo LE629P033, variando a espessura no intervalo de 50 até 1200
μm ; (b)- Ajuste da fase usando o modelo da amostra opaca para o
Latossolo LE629P033, variando a espessura no intervalo de 100 até 600
μm122
Figura 51- Diferença da fase da hematita variando a espessura no
intervalo de 100 até 1200 $\mu m,$ no experimento da TWI124
Figura 52- (a). Difusividade térmica média de cada ordem e textura ; (b).
Condutividade térmica média de cada ordem e textura ; (c). Capacidade
térmica volumétrica média de cada ordem e textura ; (d) Efusividade
térmica média de cada ordem e textura125
Figura 53- (a). Curva de aquisição da magnitude do sinal fotoacústico
para amostra do Argissolo ; (b) Curva da fase do sinal

fotoacústico126
Figura 54- Na OPC, a difusividade térmica foi encontrada por meio da
linearização da curva l $n(fS_c)$ por \sqrt{f}
Figura A.1- Esquema das direções das ondas térmicas incidentes,
refletidas e transmitidas em uma interface plana143
Figura B.1- Coeficiente de absorção ótico, β caracterizado por meio da
distância, <i>l</i> _β 150
Figura C.1- Derivação central do motor bifásico152
Figura C.2- Continuidade para as fases do motor de passos unipolar
Vesta153
Figura C.3- O motor de passos bipolar é unifásico153
Figura C.4- Contatos do motor de passos bipolar API.GETTYS154
Figura C.5- Esquema das pinagens das CIs e motores dentro da fonte de
alimentação155
Figura C.6- Compartimentos internos da fonte de alimentação156
Figura C.7- (a). Pinagem da porta paralela ; (b). Esquema de pinagem e
do motor de passos bipolar157
Figura C.8- Pinagens para o cabo ramificado dos sensores de fim de
curso. Os conectores DBs foram conectados ao pré amplier do lock-in e
ao translador, fornecendo energia do lock-in para circuito do translador, e
os conectores BNCs foram conectados aos comandos AUXILIARES (AUX
1 e AUX 2) do lock-in, sendo que AUX 1 enviava a tensão para um sensor
que operava no sentido horário, e AUX 2 fornecia a tensão ao sensor
empregado no sentido anti-horário da rotação158
Figura C.9- Interface programada para comunicação com o lock-in160
Figura C.10- Fluxograma do programa da técnica TWI. A aquisição é
sempre realizada no sentido anti-horário161
Figura C.11- Interface do programa de aquisição de dados162
Figura C.12- Arquivo de texto gerado pelo programa da TWI contendo as informações das condições experimentais

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação brasileira das texturas dos solos27					
Tabela 2- Classificação dos solos do Paraná32					
Tabela3- Densidade, calor específico, difusividade térmica e					
condutividade térmica dos minerais secos, da água e do ar					
Tabela 4- Análise granolumétrica das amostras dos solos do Paraná73					
Tabela 5- Espessuras dos bastidores e das amostras de Argissolo (PV)					
preparadas para OPC84					
Tabela 6- Umidades dos solos paranaenses90					
Tabela 7- Efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica					
encontradas para os solos das ordens Argissolo, Cambissolo e Latossolo					
via TWI para diferentes tamanhos de grãos peneirados112					
Tabela 8- Capacidade térmica volumétrica obtida por métodos					
gravimétricos e via TWI para solos peneirados com grãos menores que					
45 μm118					
Tabela 9- Resultados termofísicos obtidos para hematita medida no					
estado armazenado e seco por 24 hr119					
Tabela 10- Propriedades termofísicas do Latossolo 629P033, extraído do					
horizonte HA em estado seco, modificando o intervalo de espessura das					
amostras durante as aquisições123					
Tabela 11- Difusividade térmica encontrada por OPC128					

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	.18
2. OBJETIVOS	23
3. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLOS	24
3.1. GÊNESE E FORMAÇÃO DOS SOLOS	.24
3.2. O PERFIL DOS SOLOS	25
3.3. TEXTURA DOS SOLOS	.27
3.4. COLORAÇÃO DOS SOLOS	.30
3.5. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS	.31
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	34
4.1. ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE ENERGIA TÉRMICA N SOLOS	OS 34
4.2. CONDUÇÃO DE CALOR NOS SÓLIDOS	.39
4.3. PRÍNCIPIOS FOTOTÉRMICOS	.41
4.4. ONDAS TÉRMICAS	.46
4.4.1. Resolução da Equação da Difusão do Calor Por Meio da Gera de Ondas Térmicas	ção 46 stra
na Espessura Térmica Normalizada	.54
4.5. EFEITO FOTOACÚSTICO: CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA	.61
4.6. DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO VIA MÉTODO	DE
RELAXAÇÃO TÉRMICA	.65
4.7. UMIDADE DOS SOLOS	.68
4.8. DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE DE PARTÍCULA	.70
4.9. POROSIDADE DOS SOLOS	.71

5. MATERIAIS E MÉTODOS72
5.1. COLETA, CLASSIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS72
5.2. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE INTERFEROMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS77
5.3. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL APLICADO PARA TÉCNICA DA CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA MEDINDO AMOSTRAS DE SOLO EM PÓ81
5.3.1. Descrição do Sistema Experimental81
 5.3.2. Preparação das Amostras de Pó Utilizadas no Sistema da OPC83 5.3.3. Calibração do Sistema Experimental: Determinação da Difusividade Térmica do Alumínio
5.4. CALORIMETRIA DE RELAXAÇÃO TÉRMICA87
5.5 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS89
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO91
 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO
 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 91 6.1. ESTIMATIVA DAS UMIDADES, DENSIDADE E POROSIDADE DOS 91 6.2. DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DOS SOLOS, AREIA E 91 6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO 96 6.3.1. Validação do Sistema Experimental Utilizando o Cimento 96 6.3.2. Comportamento Termofísico dos Solos Armazenados 91
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO. 91 6.1. ESTIMATIVA DAS UMIDADES, DENSIDADE E POROSIDADE DOS SOLOS. 91 6.2. DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DOS SOLOS, AREIA E HEMATITA. 96 6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO SOLO POR MEIO DA TÉCNICA TWI. 96 6.3.1. Validação do Sistema Experimental Utilizando o Cimento Portland. 96 6.3.2. Comportamento Termofísico dos Solos Armazenados. 104 6.3.3. Caracterização das Propriedades Termofísicas do Solo Variando o 111

6.3.5. Determinação da Escolha Apropriada do Intervalo de Espessura para Aquisições das Amostras dos Solos121
6.4. CARACTERIZAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DOS ARGISSOLOS VERMELHOS NOS HORIZONTES HA E HB VIA OPC
 6.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLOS ENCONTRADAS POR BRISTOW, OLABUNJOYE, MOTA, SAUER E CARSLAW
8. PERSPECTIVAS
8. PERSPECTIVAS 134 REFERÊNCIAS 135 APÊNDICE A - Coeficientes de Fresnel 144
8. PERSPECTIVAS 134 REFERÊNCIAS 135 APÊNDICE A - Coeficientes de Fresnel 144 APÊNDICE B – Caracterização Ótica dos Materiais 148

1. INTRODUÇÃO

O solo é um dos elementos mais abundantes do planeta, é a camada superficial da crosta terrestre, sendo um dos principais agentes responsáveis pela manutenção e desenvolvimento da vida na Terra.

Existe uma grande diversidade de tipos de solos, cuja formação foi condicionada pelo relevo, temperatura e clima, atividade hidráulica, processos erosivos, processos de intemperismo, umidade, radiação solar, variações sazonasis, regiões tropicais, subtropicais e temperadas, e atividade microbiana. A pedologia define quatro principais tipos de solo existentes: argilosos, arenosos, humoso e calcário (GIASSON et al., 2007, p. 12) que são organizados e classificados por características próprias, tais como: textura, coloração, densidade, dureza mecânica, resistência mecânica e estrutura cristalina.

Estas distinções nos tipos dos solos são fundamentais para determinação dos fins práticos de cultivo, manejo e compactação. A adequação do melhor tipo e ordem dos solos beneficia a escolha dos melhores solos utilizados para o plantio de culturas agrícolas, vegetações, reflorestamento, fabricação dos blocos e tijolos, técnicas de asfaltamento, transformações em outros minerais por meio de enriquecimento de substâncias como ferro, alumínio e níquel (AMADI et al., 2015), ou até mesmo, utilização de silício puro extraído para fabricação de wafers dos chips eletrônicos. A exploração do gás e petróleo procede muitas vezes do exame dos solos realizados por profissionais especializados, que utilizam equipamentos e alta tecnologia para analisar amostras coletadas nas profundezas dos mares (LACLAU et al., 2013). O levantamento arqueológico dos sítios é estabelecido pela sondagem da superfície, buscando provas remanescentes e fósseis arqueológicos enterrados a partir da identificação do tipo de solo, idade e sucetibilidade magnética (ARAGÃO et al., 2010). Além do mais, o solo desempenha importantes funções, desde o armazenamento, escoamento, drenagem, irrigação, infiltração da água na superfície e regularização da temperatura do planeta, sendo um elemento essencial para o desenvolvimento de variados ecossistemas.

O conhecimento das propriedades termofísicas dos solos é uma valiosa ferramenta na identificação das ordens, textura, composição mineral e de matéria orgânica, camadas horizontais e umidade, porque permite uma correlação das características de transporte e armazenamento da energia térmica com os demais atributos físicos dos solos.

Visando a identificação das propriedades termofísicas dos solos, nas últimas décadas, muitos trabalhos foram produzidos buscando o desenvolvimento de novas tecnologias e a adaptação de novas técnicas para a obtenção da caracterização termofísicas dos solos. No entanto um modelo teórico específico para os processos de transferência de calor (MACIEL 2011, p.14-18) no volume, interface e superfície do solo tem sido ainda um problema desafiador para os pesquisadores. O motivo desta dificuldade é o fato da complexidade da organização do solo, constituído por porções minerais, de matéria orgânica, água e ar, sendo que todas estas partes são afetadas por condições ambientais (temperatura, sensação térmica, umidade, vegetação, fauna, flora, relevo, chuva e precipitação, estiagem, geada, orvalho, neve, vento, recombinação e sedimentação de rochas, atividade hidráulica, decomposição dos seres vivos e atividade biológica) e humanas (pastagem, queimadas, poluição, decomposição de resíduos).

Chung e Jackson (1954) propuseram um experimento para caracterização da difusividade térmica de materiais de baixa condutividade térmica, em que a temperatura podia ser determinada em função do tempo de aquecimento da amostra, empregando a equação do fluxo de calor em coordenadas cilíndricas, submetidas a condições de contorno antes e após o aquecimento. A solução da equação do calor mostrava a temperatura como uma série altamente convergente, possibilitando que a difusividade térmica fosse encontrada por meio do ajuste da temperatura em função do tempo.

Usando a metodologia de Chung e Jackson, alguns anos depois, Jackson e Kirkham (1958) observaram que a variação da temperatura máxima tendia a se atenuar com a profundidade do perfil do solo. Wierenga e seus colaboradores (1969) continuaram o trabalho de Jackson e Kirkham, realizando as medidas da condutividade térmica em função do teor de água contido nas amostras dos solos coletados de diferentes profundidades em diferentes épocas do ano.

No final da década de 80, Wang e Fang (1988, April) apresentaram uma metodologia para medir a difusividade mássica isotérmica como função da umidade, relacionando-a com a difusividade térmica aparente, testando-as inicialmente em minerais, e logo depois, Wang e demais colaboradores (1988, May) expandiram este método, considerando gradientes térmicos para determinar a condutividade térmica dos meios porosos.

Entretanto Moore (1939) havia apresentado anteriormente uma pesquisa sobre a permeabilidade para solos saturados e insaturados para seis tipos diferentes de solos. Utilizando as leis fenomenológicas da difusão de massa (Lei de Darcy para fase líquida, Lei de Fick para fase vapor) e do calor (Lei de Fourier) nas equações do balanço de massa e energia, De Vries e Peck (1957) propuseram um estudo detalhado onde apresentaram um modelo teórico em que a influencia da temperatura nos processos de transferência de calor no meio é consequência da soma das capacidades térmicas volumétricas das porções existentes nos solos.

Os pesquisadores Carslaw e Jaeger (1959, p. 256), desenvolveram em 1944 o método do fio quente que demonstrava que a condutividade térmica dos solos podia ser calculada a partir do transiente de temperatura produzido por uma fonte de calor ideal, infinitamente longa e fina de um meio infinito. Este método apresentava um problema, porque assumia que o fluxo de calor de entrada no recipiente é constante, algo que raramente é verdade. Visando uma melhoria do modelo Ingersoll e seus colaboradores (1955) assumiram a geometria cilindrica para fonte de calor no meio infinito, explicando assim o fluxo de calor variável no instante inicial.

A sonda única foi desenvolvida por Jackson e Taylor (1986, p. 945–956) com a finalidade da determinação da condutividade térmica dos sólidos. Larson e seus colaboradores (1989) adicionaram mais um eletrodo a sonda adaptando o equipamento a teoria do calor instântaneo, passando a mensurar a difusividade térmica e capacidade térmica volumétrica. A preocupação do fato de que na prática, o calor não era gerado instantâneamente nos materiais, motivou Campbell e colaboradores (1990) a adaptarem a sonda dual para teoria do pulso de calor.

No ramo da ciência fototérmica, Mota e seus colaboradores (2010) empregaram a técnica da Célula Fotoacústica Aberta (OPC) para estimarem a difusividade térmica de argilas vermelhas. Mesquita e seus colaboradores (2007), também examinaram por meio da OPC, como era o comportamento térmico difusivo dos solos em diferentes estágios de fotossínteses das plantas.

Recentemente a tecnologia de sensoriamento remoto vem sendo utilizada para traçar a taxa de mapeamento dos solos por meio da captação da absorção superficial e reflectância da energia solar. A partir da extração dos dados espectrais Nanni (2000, p. 58-61), demostrou ser possível separar e identificar a banda de absorção dos minerais.

A busca por novas metodologias e aperfeiçoamento das modelagens de descrição da identificação e tendências comportamentais dos solos submetidos em diferentes condições é de fundamental importância no mundo contemporâneo. Um conjunto maior de sistemas de detecção agiliza e minorizam os custos dos procedimentos científicos de reconhecimento dos solos.

Os capítulos seguintes deste trabalho apresentam uma breve discussão sobre os solos, discorrendo sobre a formação, estrutura e texturas visando à classificação e o estabelecimento do tipo de amostras para o presente estudo de propriedades termofísicas. Na sequência, será descrito o desenvolvimento teórico apresentando os conceitos e procedimentos de detecção das ondas térmicas, ondas fotoacústicas, e fluxo transiente de calor (descritas por meio das ciências fototérmicas e fotoacústicas). Em seguida, algumas técnicas complementares como a análise gravimétrica das densidades, assim como sua relação com a umidade e a porosidade, serão empregadas para determinação dos parâmetros termofísicos de algumas classes dos solos paranaenses.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho de doutorado foi obter a caracterização das propriedades termofísicas de algumas ordens dos solos do estado do Paraná coletados nos horizontes HA e HB por meio da técnica radiométrica de Interferometria de Ondas Térmicas (TWI), observando como a textura, estrutura cristalina, matéria orgânica e umidade influenciavam no comportamento termofísico dos solos.

Os objetivos secundários do trabalho foram: determinar a difusividade térmica das amostras da ordem do Argissolo por meio da técnica da Célula Fotoacústica Aberta (OPC), encontrar o calor específico de algumas amostras dos solos das seis ordens estudadas, da hematita e da areia por meio do método não adiabático da Calorimetria de Relaxação Térmica, e obter a densidade aparente, densidade de partícula, as umidades natural, volumétrica e gravimétrica, e a porosidade dos solos por meio de medidas em que os métodos gravimétricos da Pipeta e da Estufa foram empregados.

3. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLOS

3.1 GÊNESE E FORMAÇÃO DOS SOLOS

O nome solo vem da palavra *solum* do latim e significa base, superfície, suporte. O solo é a camada superficial que recobre a crosta terrestre. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define o solo (NBR 6502, 1995, p.17) como:

"Material proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não ter matéria orgânica".

Os solos se formaram por meio dos processos de intemperismos físicos e químicos sofridos no decorrer dos séculos, preservando as características da rocha matriz em sua estrutura. Diferentemente dos processos de erosão (CAPUTO, 1988, p.14) que foram gerados devido ao transporte dos sólidos e fluidos, os processos de intemperismos foram produzidos por meio das quebras, transformações e deterioramento das substâncias nas vizinhanças da superfície das rochas e das camadas de solo formadas.

Os principais agentes causadores dos processos de intemperismos físicos foram: a variação da temperatura e da pressão, a ação do vento e a alteração da atividade biológica.

No intemperismo físico, as grandes oscilações diárias das temperaturas nos períodos diurnos е noturnos, acompanhadas pelos congelamentos е descongelamentos das diferentes estações anuais e dos diferentes períodos geológicos da Terra, foram também muito eficazes no desgastamento das rochas. Esta flutuação da temperatura culminava na expansão das dimensões dos sólidos presentes nas rochas, durante o aquecimento. Com o passar do tempo, as rochas fragmentavam-se em grãos de tamanhos irregulares, dependendo das suas características litológicas e das condições ambiente, porém sem que houvesse mudanças na sua composição. As pancadas de água levadas por ação das chuvas ou por meio do movimento hidráulico dos lençóis freáticos, mares, rios e lagos fizeram com que as rochas se fragmentassem em grãos cada vez menores e mais finos, constituindo deste modo a formação dos solos encontrados atualmente no globo terrestre.

Os processos de intemperismos químicos foram provocados especialmente por causa das reações químicas decorrentes das atividades orgânicas e inorgânicas, modificando a composição químico-mineralógica das rochas com a formação de novas substâncias.

A fragmentação e a decomposição das rochas aconteceram praticamente simultaneamente, dado que, a quebra da rocha liberava a circulação dos fluidos (água e ar) e das substâncias químicas, permitindo que os mecanismos de reações químicas ocorressem para a modificação das estruturas minerais e orgânicas dos compostos.

Os agentes dos intemperismos permanecem em contínua atividade, porque os solos são materiais naturais submetidos as condições climáticas e sazonais, aos processos de compactação (pelo simples deslocamento de pessoas, animais e máquinas), a decomposição de resíduos de seres vivos e de produtos industriais, alterando a morfologia dos solos anteriormente formados, porém tais processos físicos de ruptura e modificação da composição orgânica e inorgânica dos solos prosseguem acontecendo vagarosamente ao longo dos séculos.

3.2 O PERFIL DO SOLO

O estudo de Lepsch (2010, p.75-76) explica que no decorrer dos processos de intemperismos, a quebra de parte da rocha não formou grãos exatamente com o mesmo tamanho e forma, e também a condução de água e formação de matéria orgânica não ocorreu de maneira homogênea. Observando este aspecto, pode-se entender que o solo é organizado em camadas de aparência e constituição morfológicas diferentes, aproximadamente paralelas à superfície, sendo chamadas de horizontes pedogenéticos ou camadas horizontais. A soma destes horizontes em um corte vertical desde a superfície até o material de origem da rocha matriz estabelece o perfil dos solos.

Os horizontes que constituem o perfil dos solos são descriminados por HO, HA, HB, HC e HR (Figura 1). Cada horizonte tem características próprias.



Figura 1- O perfil dos solos é composto pela soma das camadas horizontais (DANTAS, 2011).

Os horizontes mais superficiais do perfil (HO e HA) apresentam a coloração mais escura, por acomodarem maiores quantidades de matéria orgânica, ao passo, que os horizontes mais profundos (HB e HC), formados basicamente por argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, são mais claros nas regiões temperadas, ou mais avermelhados e amarelados em regiões tropicais, porém conservando sempre uma coloração menos escura do que nos horizontes superficiais.

A principal característica do horizonte HO é a acumulação de matéria orgânica proveniente da decomposição em um estado mais ou menos avançado de microrganismos, plantas e animais, além dos dejetos e da deterioração de resíduos e alimentos. A matéria orgânica, rica em nutrientes de nitrogênio, N, e o enxofre, S, se acumula especialmente na superfície dos solos, favorecendo assim a penetração das raízes e retenção da água. O horizonte HO é concentrado em uma profundidade bem pequena para maioria dos solos (menor do que 5 cm). A profundidade de HA estende-se aproximadamente do limite do final de HO até cerca de 25 cm, sendo conhecido por horizonte superficial do solo. Este é o horizonte mais fértil, e seus principais atributos são a grande concentração de húmus (resíduos orgânicos de seres vivos em estágio final de decomposição), apresentando por isso a coloração

escura (SCHAETZL; ANDERSON, 2005, p. 36-40) e também a sua propensão ao processo de lixiviação, onde seus constituintes podem ser arrastados por meio da ação da água ao horizonte HB.

A composição do horizonte HB é feita por partículas minerais, óxidos, hidróxidos e carbonatos arrastados do horizonte superficial. Nesta camada, a quantidade de matéria orgânica é muito pequena, se comparada aos horizontes HA e HO. Sua profundidade pode oscilar nos limites de onde termina HA até aproximadamente 76 cm.

O horizonte HC é principalmente constituído pela rocha-mãe pouco alterada e fracamente friável. Sua profundidade pode chegar até 120 cm. Em todas as camadas do solo os minerais provenientes da rocha mãe se fazem presentes. Na camada HR se encontra a rocha-mãe, ou seja, a rocha de origem do solo. A profundidade de HR varia muito entre as regiões do globo terrestre.

3.3 TEXTURA DOS SOLOS

O solo é um material natural heterogêneo, composto por cerca da metade do seu volume por sólidos (minerais e matéria orgânica), e com a outra metade do volume completada por poros (SCHAETZL; ANDERSON, 2005, p. 9-10), que são preenchidos por ar e água, construíndo assim, um sistema trifásico, sólido, gasoso e líquido, conforme encontra-se ilustrado na Figura 2. Os grânulos da fração sólida do solo variam em tamanho, geometria e composição morfológica e são derivados de processos físicos e químicos sofridos pela rocha matriz. A propriedade física mais importante relacionada à fração sólida dos solos é a textura.



Figura 2- O conjunto dos sólidos, ar e água forma o sistema trifásico do solo. Imagem adaptada de Schaetzl e Anderson (2005, p. 10).

A Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) correlaciona a textura dos solos com o diâmetro dos grãos (d), separando-as em três grupos: argila, silte e areia, sendo que a areia é subdividida em areia fina e areia grossa conforme descrito na Tabela 1.

Textura	Diâmetro do grão (μm)		
Argila	d < 2		
Silte	2 < d < 50		
Areia fina	50 < d < 200		
Areia grossa	200 < d < 2000		

Tabela 1- Classificação brasileira das texturas dos solos (CAPUTO, 1989, p. 25).

Nenhum tipo de solo é cem por cento composto por textura única, entretanto a sua natureza argilosa, siltosa e arenosa depende da predominância do diâmetro de seus grãos. Em virtude das muitas possiblidades de combinações, foi desenvolvido um gráfico mostrado na Figura 3 para representação da quantidade de argila, silte e areia do solo, explicitando como estas classes estão definidas.



Figura 3- Gráfico do rearranjo textual dos solos (LORENZO, 2010).

Solos argilosos são considerados aqueles que apresentam na sua composição o predomínio de argila acima de 35 %, e muito argilosos quando a concentração de grãos argilosos é superior a 60%. Para ser considerado como solo arenoso, a composição de areia deve ser maior do que 70%, para ser conceituado como arenoso médio o solo deve ser formado entre 15% e 70% de grãos de areia, e por último, os solos siltosos são aqueles que possuem ao menos 70% de grãos de silte.

Os minerais dos solos concentram-se em dois grupos, primários e secundários. As partículas de areia e da maioria dos siltes são compostas por minerais primários, enquanto que as partículas de argila são constítuidas por minerais secundários, que se formaram a partir dos processos de intemperismo dos minerais primários (SCHAETZL; ANDERSON, 2005, p. 54-68). Os minerais primários conservam praticamente a mesma composição mineral da rocha matriz. Neste grupo estão essencialmente os silicatos: o quartzo, SiO₂, feldspato, (K, Na, Ca)(Si, Al)₄O₈, a caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄, a muscovita, KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂ e a pigeonite, [Mg,Fe,Ca][Mg,Fe]Si₂O₆. Os minerais secundários mais comuns no solo são: os óxidos anídricos, a hematita, Fe₂O₃, a magnetita, Fe₃O₄, o dióxido de titânio (Ti₂O) e o pentóxido de fósforo, P₂O₅, os óxidos hidratados, goethita, FeO(OH) e a gibbsita, Al(OH)₃, a magnesita, MgCO₃, entre outros. São minerais com algumas

cargas permanentes e outras dependentes do pH. Os minerais argilosos diferem especialmente quanto as cargas superficiais que carregam, na capacidade de estabilizar os íons de potássio e amônia, e ainda na expansão térmica.

A textura pode ser examinada diretamente no campo ou em laboratório. Em campo, a estimativa se baseia na sensibilidade do tato ao se tocar uma amostra molhada do solo. A areia causa uma percepção áspera, o silte traz a sensação de suavidade e a argila apresenta a impressão de maciez, plasticidade e pegajosidade. Em laboratório, a análise da textura pode ser feita por medição do pH, microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão com hidróxido de sódio (NaOH) e agitação mecânica. A predominância de uma textura no solo influencia os processos de drenagem e retenção de água, aeração e consistência dos solos.

Os solos argilosos (CAPUTO, 1988, p. 25-26) são pouco permeáveis, mais duros e firmes, apresentam grande coesão entre os grãos e são resistentes à erosão. São solos propícios para o cultivo e atividade agrícola, porém em períodos muito chuvosos, podem absorver muita água, encharcando seus poros e nos períodos de estiagem tendem a formar uma camada dura e de pouca aeração, prejudicando o desenvolvimento vegetal.

Por outro lado, os solos siltosos, manifestam certo equilíbrio entre os grãos de argila e areia. São solos de boa drenagem e boa permeabilidade, mas sem tanta coesidade e plasticidade como os solos argilosos, e sem a necessidade de muitos cuidados especiais durante a irrigação. E os solos arenosos são permeáveis, mais soltos, porosos, com pouca coesão e baixo teor de matéria orgânica, com baixa fertilidade, toxidez por alumínio nas camadas mais profundas, elevado pH e são susceptíveis à erosão e pouco compressível.

3.4 COLORAÇÃO DOS SOLOS

A coloração dos solos é uma das mais rápidas características de identificação do tipo de solo (SALOMÃO, 2010). Por meio de uma inspeção visual é possível estimar a rocha de origem, composição mineral e orgânica. As várias tonalidades existentes no perfil propiciam uma rápida demarcação dos horizontes. Solos mais avermelhados apresentam como principal composição a hematita, solos mais amareladas são compostos na maioria mineral por goethita, solos negros são ricos em matéria orgânica, solos brancos ou acinzentados são formados em maior abundância por quartzo e solos com aparência mais esbranquiçada acumulam a maior quantidade de caulinita e gibsita.

3.5 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

O objetivo de existir um sistema de classificação taxonômica dos solos é a apresentação das características consideradas mais importantes do material. As classificações atuais dos solos tornaram-se possíveis depois que Dokuchaev (LEV et al., 1997), cientista russo considerado o pai da ciência do solo, conceituou o solo como um material individual formado pela organização de indivíduos de uma população em grupos e ordens com características próprias.

A Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA) baseada nos critérios de BALDWING, KELLOG e THORP (1938), classifica os solos de acordo com sua origem morfológica (EMBRAPA, 2006, 67-71) resultante dos processos de intemperismos, das características ambientais da região que são o relevo, rochas de origem, vegetação, clima, material orgânico, condições hídricas atividade biológica e profundidade. Seis níveis categóricos são compreendidos pela EMBRAPA: no 1º nível estão às ordens, no 2º nível, estão às subordens, no 3º nível os grandes grupos, no 4º nível os subgrupos, no 5º nível estão os gêneros das famílias e no 6º nível as séries. Treze ordens de solos são encontradas em território brasileiro: Organossolos, Neossolos, Vertissolos, Espodossolos, Planossolos, Gleissolos, Latossolos, Chernossolos, Cambissolos, Plintossolos, Luvissolos, Nitossolos e Argissolos. Uma explicação sobre todos os níveis encontra-se melhor detalhada no trabalho da EMBRAPA.

Em particular, as análises laboratoriais para identificação dos solos são avaliadas de acordo com o gênero das famílias, caracterizados nas camadas

horizontais, que são especificadas conforme sua textura, estrutura, cerosidade e coloração.

De acordo com a SBCS, no estado do Paraná nove ordens de solos podem ser encontradas (BHERING et al., 2006, p.4), como mostra o mapa apresentado na Figura 4.



Figura 4- Mapa simplificado dos solos do Paraná. Imagem disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Solos.pdf>. Acesso em 25 out 2016.

Das nove ordens de solos existentes no estado do Paraná, seis ordens nos horizontes HA e HB foram estudadas, medidas e analisadas neste trabalho. Na Tabela 2, estão destacadas as principais características para estes tipos de solos. De toda a área de solos coletados no Estado, a ordem do solo encontrado com a maior frequência (CEZAR, 2012, p. 58-70) foi o Latossolo, em 58% do território pesquisado, seguido do Argissolo em 29 %, o Nitossolo esteve presente em 8 % deste domínio, o Cambissolo em 4%, e o Neossolo e Organossolo ocuparam 1% da região da pesquisa. Os solos das ordens Espodossolos, Gleissolos e Chermossolo não foram incluídos neste estudo.

Ordem	Subordem	Símbolo	Principais	Rochas	Camadas	Texturas
			Minerais	Originais	Horizontais/	Predominantes
					Coloração	
Latossolo	Vermelho-Escuro VermelhoAmarelo	LE LV	Fe_2O_3 Ti_2O $AI_2Si_2O_5(OH)_4$ $FEO(OH)$ SiO_2 $AI(OH)_3$ P_2O_5	basalto arenito micaxisto calcário granito	LE-HA/ marrom avermelhado escuro LE-HB/ marrom avermelhado claro LV-HA/ marrom amarelado ocre escuro	LE / argiloso e muito argilosso LV / argiloso e siltoso
Nitossolo	Vermelho	NV	Fe_2O_3 Fe_3O_4 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $FEO(OH)$ SiO_2 $Al(OH)_3$	basalto diabásio gnaise calcário	LV-HB/ amarelo ocre claro NV-HA marrom mosqueado escuro NV-HB marrom mosqueado claro	muito argiloso
Argissolo	Vermelho	PV	SiO ₂ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	gnaise calcário	PV-HA cinzento rosado escuro PV-HA cinzento rosado claro	arenoso médio e arenoso
Cambissolo	Háplico	СХ	$\begin{array}{c} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\\ \text{SiO}_2\\ \text{Fe}_2\text{O}_3\\ \text{FEO}(\text{OH})\\ \text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\\ (\text{OH},\text{F})_2 \end{array}$	gnaise calcário xisto granito	CX-HA cinzento muito escuro CX-HB cinzento escuro	siltoso e arenoso médio
Neossolo	Quarzarênico	RQ	SiO ₂ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	gnaise calcário xisto granito	RQ-HA amarelo bruno escuro CX-HB amarelo bruno claro	arenoso
Organossolo	Háplico	OX	São ricos em matéria orgânica, com acumulação de vegetais, ramos e raízes	Campos de várzeas, sedimen- tos orgânicos	OX-HA marrom muito escuro OX-HB marrom escuro	rico em matéria orgânica

Tabela 2- Classificação	dos solos	do Paraná	(EMBRAPA,	2006).
5			· · ·	,

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE ENERGIA TÉRMICA NOS SOLOS

A temperatura (θ) é o principal agente físico responsável pelo gerenciamento dos processos de transferência de calor, e é geralmente determinada por meio da taxa de variação (Oliver, 1987) no qual o calor é trocado entre o solo e a sua superfície.

$$\overrightarrow{q'_n} = -k_s S \frac{\overrightarrow{\partial \theta}}{\partial n} \hat{n} \quad (1)$$

A equação (1) descreve a representação da Lei de Fourier para a transferência de calor, em que, $\vec{q_n} = Q/\Delta t$, corresponde ao fluxo de calor por unidade de tempo (Δt), Q é a quantidade de calor, k_s é a condutividade térmica, S é a área de transferência de calor no material, e, $\frac{\partial \vec{\theta}}{\partial n}$, é o gradiente de temperatura em que n representa as coordenadas cartesianas $x, y \in z$ com seus respectivos versores, \hat{i} , $\hat{j} \in \hat{k}$. O sinal negativo indica que o fluxo de calor atravessa a superfície em sentido oposto ao da variação da temperatura, fluindo da região de maior temperatura para de menor temperatura.

A superfície do solo é constantemente exposta a flutuações de temperatura, que podem mudar significativamente de dia para dia, de estação para estação e de região para região, sendo manifestadas nos ciclos diurnos e noturnos com as trocas de temperatura entre o solo e o ar. A variação da temperatura afeta direta ou indiretamente muitas características dos solos, especialmente o crescimento das plantas, e culturas agrícolas, a atividade biológica, o desenvolvimento radicular, a atividade microobiana e o movimento da água (CARTER, 2004). Os parâmetros termofísicos que podem ser obtidos por meio da medição da variação da temperatura nos solos são importantes para estimar as taxas de evaporação (HEIDEMANN ; ARAUJO e VEIT, 2012), as taxas de intemperismos e os processos de congelamento e descongelamento da superfície, e de geada dentro do solo (SCHAETZL; ANDERSON, p. 82-88, 2005).

Além de realizar os processos de transporte de água, solutos e gases, o solo também armazena e transfere calor. A capacidade que o solo possui para conservar e transferir calor são estabelecidas por suas propriedades térmicas e pelas condições meteorológicas que, por sua vez, afetam todos os processos químicos, físicos e biológicos do solo (PREVEDELLO, 1996, p. 298). O funcionamento microbiológico pode cessar, a germinação das sementes pode parar de germinar, as plantas podem não sustentar sua vitalidade se o solo não estiver em um intervalo de temperatura apropriado para a sustentação dos sistemas fisiológicos envolvidos. A disposição e movimento da água e o ar no solo, as reações químicas existentes que liberam os nutrientes ao meio são afetadas pela temperatura do solo.

O fato de o solo ser um meio heterogêneo e poroso, faz com que o seu fluxo de calor dependa da relação das proporções sólida, líquida e gasosa, que são influenciadas pelo diâmetro dos grãos (*d*), do arranjo da estrutura cristalina e da matéria orgânica, da densidade (ρ_s) e da umidade (*U*). Um efeito latente da relação do fuxo de calor com a umidade é a influencia que a umidade exerce sobre a capacidade térmica volumétrica ($\rho_s c_{ps}$) e a condutividade térmica.

A capacidade térmica volumétrica de uma substância é o produto da densidade desta substância com o calor específico a pressão constante (c_{ps}). O calor específico por sua vez, é a energia térmica necessária para aquecer 1 g da substância a 1°C. A água em estado líquido tem um elevado calor específico, $c_{ps(H_20)} = 1$ J/g.K (FRAUNDORF, 2003), e densidade, $\rho_{s(H_20)} = 1$ g/cm³ (JONES ; HARRIS, 1992), o que lhe dá uma alta capacidade de absorver e armazenar uma grande quantidade da energia térmica proveniente do sol, ou de uma potente fonte de calor, com pouca variação da temperatura. Em contraste, em razão do ar ser um elemento pouquíssimo denso, $\rho_{s(ar)} = 1, 16.10^{-3}$ g/cm³ (ALMOND ; PATEL, 1996, p. 17), sua capacidade de armazenar energia térmica é extremamente baixa, favorecendo o rápido aquecimento do solo durante o dia, e seu vertiginoso resfriamento durante à noite.

A capacidade térmica volumétrica do solo, de acordo com o modelo de De Vries (De Vries, 1963, p. 210 - 235) é a soma dos produtos da capacidade térmica volumétrica das frações de minerais, da matéria orgânica, da água e do ar com o volume (ϑ) ocupado por cada fração dos compostos no solo:

$$\rho_{s}c_{ps} = (\rho_{s}c_{ps})_{(m)}\vartheta_{s(m)} + (\rho_{s}c_{ps})_{(o)}\vartheta_{s(o)} + (\rho_{s}c_{ps})_{(H_{2}O)}\vartheta_{s(H_{2}O)} + (\rho_{s}c_{ps})_{(ar)}\vartheta_{s(ar)}$$
(2)

Os subíndices m e o representam os minerais e a matéria orgânica.

No solo, o fluxo de calor no solo pode ser transferido por condução ou por convecção. A água tem a função de influenciar direta e indiretamente os meios de transferência térmica porque ao mesmo tempo em que a água absorve energia para evaporar, quando o solo é aquecido, o vapor da água se desloca de uma região para outra no meio, ou deixa o solo e retorna à atmosfera.

A condução de calor é regida pela condutividade térmica que depende do volume de água, da densidade e da estrutura cristalina do meio. A estrutura cristalina de um meio é estabelecida na maneira em que os átomos e moléculas das substâncias constituintes se organizam e se ordenam espacialmente.

A condutividade térmica do ar é aproximadamente 23 vezes menor do que a condutividade térmica da água, e muito menor do que a condutividade térmica dos minerais. Consequentemente, a transferência de calor em solos não encharcados acontece principalmente por mecanismo de condução por meio da fração sólida e da água, e mais lentamente, por meio de convecção que transporta o vapor de água no ar preenchido pelos poros.

Outra propriedade térmica importante associada ao transporte do calor é a difusividade térmica (α_s), porque caracteriza a rapidez na qual ocorre a variação da temperatura em um material quando submetido à aplicação externa de calor. As propriedades físicas que **têm** maior influência sobre a difusividade térmica são a umidade, grau de compactação e estrutura.

O comportamento da difusividade térmica em função da umidade está associado ao maior contato entre as partículas sólidas, porque a água adicionada preenche uma maior porção dos poros, favorecendo a aglomeração entre os grãos do material.

A organização cristalina e a composição dos minerais que formam o solo também são fundamentais para caracterizar sua difusividade térmica. Os solos arenosos são melhores condutores térmicos do que os solos argilosos que possuem a textura mais fina, porque são formados principalmente por minerais silicatos. Apesar de ser uma propriedade térmica pouco conhecida, a efusividade térmica ($e_s = \sqrt{k_s \rho_s c_{ps}}$) regula a quantidade de energia térmica que um material é capaz de trocar com o meio (MÁRIN, 2007). Este é um parâmetro de contato térmico de interface entre dois meios, dependente do aquecimento superficial. Materiais muito efusivos, como os metais, por exemplo, não conseguem reter o calor por um grande período de tempo porque o calor se dissipa rapidamente a partir da superfície de contato, logo que a temperatura diminui. Por outro lado, os materiais com baixa efusividade térmica, como a madeira, resina e os plásticos, mantém o calor por mais tempo. Este fato pode ser facilmente verificado por meio do contato com a pele humana. Quando nossas mãos tocam um metal em temperatura ambiente, a sensação térmica encontrada é mais fria do que quando tocamos na madeira ou um animal.

A Tabela 3 mostra as propriedades termofísicas de alguns minerais, dos solos, da água e do ar. Os solos de modo geral, possuem baixa difusividade térmica, condutividade térmica e efusividade térmica, armazenando por maior tempo a energia térmica, vital para o crescimento vegetal e reflorestamento.
Mineral	ρ _s g/cm ³	c _{ps} J/g.K	α _s 10 ⁻³ cm²/s	k _s 10 ⁻³ W/cm.K
hematita	5,2 ^a	0,67 ^b	1 ^c	3 ^c
goethita	4,3 ^d	0,82 ^d	1 ^c	3 ^c
magnetita	5,1 ^e		4 ^e	2 ^f
dióxido de titânio	3,8 ^g	0,65 ^g	4 ^h	
quartzo ⁱ	2,7	0,73	43	84
caulinita ^j	2,6		12	15
hidróxido de alumínio ^k	2,4	1,19		
gibsita ^l			2,4	3
areia ^m	1,8	0,83		
solos agricultáveis	1,2-1,7 ⁿ		1,9 °	3°
solos arenosos ^m	1,7	0,80	1,4	
solos Clayton			2,3	2
Organossolo				24 ^p
argila vermelha			1-4 ^j	
calcário ^m	2,5	0,92	7	17
arenito ^m	2.3	0.92	11	23
concreto ^m	2.3	0.92	4.2	9
cimento Portland	_,c 12-20 ^{q,r}	0.74 ^q	3 6-4 5 ^{q,r}	5-14 ^s
água líguida	1 0 ^t	4 18 ^u	1 4 ^v	59×
ar ^y	0.00116	1,00	222.6	0.26
	2,00110			0,20
		D. SHINDE ET AL, 2011. C. AKIYAMA ET AL, 1992.		
	DIS.	e. WEIDENFELLER et al. 2004.		
a McDONALD 1939		h SAFEDIAN et al. 2012	i DE VRIES 1962 5 12	
INCHOT 2008		IL OF LEDIAIN & al., 2012. I. DE VITES, 1902, $p.12$.		
		m CARSIAW : JAEGER 1955 p 497		
n SANCHEZ 2012 n 28		$n \text{ BRISTOW} \text{ et al. 1994} \qquad n \text{ FROR 2011 } n 54$		
$\alpha XII \cdot CHUNG 2000$			р.г.к.О., 2011, р.54. s. SACHT et al. 2010	
4. 10NES:1002		I EDALINDADE 2002	3. SAGITI EL AL, 2010. V SALAZAR 2003	
		$u. \Gamma RAUNDURF, 2003.$	V.JALAZAK, 2003.	
d. DHARIA, 2013. f. MO/IGAARD ; SMELTZER, 1971. g. McDONALD, 1939. j. MICHOT, 2008. l. MOTA et al. 2010. n. SANCHEZ, 2012, p.28. q. XU ; CHUNG, 2000. t. JONES;1992. x.RAMIRES, 1995.		e. WEIDENFELLER et al. 2004. h. SAEEDIAN et al., 2012. k. BASE DE DADOS DE SUBST. m. CARSLAW ; JAEGER, 1955, o. BRISTOW, et al., 1994 r. SCHUTTER; TAERWE, 1995. u. FRAUNDORF, 2003. y. ALMOND ; PATEL, 1996, p.16	i. DE VRIES, 1962, p.12. ÂNCIAS GESTIS, 2007. 5.497. p.FROB, 2011, p.54. s. SACHT et al., 2010. v.SALAZAR, 2003.	

Tabela 3 - Densidade, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica dosminerais secos, da água e do ar.

4.2 CONDUÇÃO DE CALOR NOS SÓLIDOS

A distribuição temporal e espacial da temperatura em um material pode ser determinada por meio do princípio da conservação da energia no volume. Considerando um pequeno elemento de volume infinitesimal dv, com as dimensões tridimensionais dx, dy e dz, conforme representado na Figura 5, à descrição matemática do processo de condução de calor pode ser realizada por meio da equação de Fourier (1).



Figura 5- Fluxo de calor no sistema de coordenadas cartesiano. Imagem adaptada da obra de Almond e Patel (1996, p. 10).

O princípio da conservação da energia em um sistema isolado garante que a taxa da variação da energia térmica contida em cada elemento de volume $\left(\frac{\Delta E_v}{\Delta t}\right)$ é equivalente a diferença entre o fluxo de calor por unidade de tempo que entra no elemento de volume (q_n) e o fluxo de calor por unidade de tempo que sai do elemento de volume no intervalo $n + \Delta n$, $(q_{n+\Delta n})$ somada ao fluxo de calor por unidade de tempo que sai do unidade de tempo que sai do elemento de volume no intervalo $n + \Delta n$, $(q_{n+\Delta n})$ somada ao fluxo de calor por unidade de tempo que sai do server de tempo gerado (q_q) no interior do elemento de volume em dv.

$$\frac{\Delta E_{v}}{\Delta t} = q_{n} - q_{n+\Delta n} + q_{g} \quad (3)$$

Nas três dimensões, temos que:

$$q_{n}^{} = q_{x}^{} + q_{y}^{} + q_{z}^{} \quad (4)$$

$$q_{n+\Delta n}^{} = q_{x+\Delta x}^{} + q_{y+\Delta y}^{} + q_{z+\Delta z}^{} \quad (5)$$

$$q_{g}^{} = \dot{g} dv \quad (6)$$

O volume infinitesimal equivale a dv = dxdydz, e \dot{g} é a taxa de geração volumétrica da fonte interna de calor (ALMOND; PATEL, 1996, p. 9-12). Substituindo as equações (4), (5) e (6) na equação (3), a taxa de variação da energia em relação ao tempo é dada por:

$$\frac{\Delta E_{\nu}}{\Delta t} = q_{x}^{*} + q_{y}^{*} + q_{z}^{*} - q_{x+\Delta x}^{*} - q_{y+\Delta y}^{*} - q_{z+\Delta z}^{*} + \dot{g}d\nu \quad (7)$$

Assumindo que a variação da energia térmica no volume corresponda à flutuação da energia interna, a equação (7) é reescrita como:

$$\rho_s c_{ps} \frac{\Delta \theta}{\Delta t} dv = q_x^{\dagger} + q_y^{\dagger} + q_z^{\dagger} - q_{x+\Delta x}^{\dagger} - q_{y+\Delta y}^{\dagger} - q_{z+\Delta z}^{\dagger} + \dot{g} dv \quad (8)$$

Aplicando a definição de derivada junto à equação de Fourier, e substituindo na equação (8), a equação geral da difusão do calor é encontrada por:

$$\rho_s c_{ps} \frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_s \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_s \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_s \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \dot{g} \quad (9)$$

Empregando a definição matemática da difusividade térmica, ($\alpha_s = k_s / \rho_s c_{ps}$), a equação (9) pode ser reescrita apresentando quatro casos especiais nos sistemas de condução de calor:

i) A difusividade térmica, α_s , é constante e o calor se propaga em um meio isotrópico.

$$\frac{1}{\alpha_s}\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} + \frac{\dot{g}}{k_s} \quad (10)$$

ii) No estado estacionário, onde a temperatura é independente do tempo, $\theta = \theta(x, y, z)$, a equação da difusão de calor é uma aplicação particular da equação de Poisson:

$$0 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\dot{g}}{k_s} \quad (11)$$

iii) No caso do material estudado ser isotrópico, com difusividade térmica constante e se não houver geração interna de fontes de calor, a distribuição da temperatura é descrita exatamente como a equação da difusão de Fourier sem o termo de fonte de calor.

$$\frac{1}{\alpha_s}\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} \quad (12)$$

 iv) E finalmente, o regime estacionário de distribuição da temperatura quando não há geração interna de calor. Esta equação representa um caso particular da equação de Laplace para o campo de temperatura.

$$0 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad (13)$$

4.3 PRINCÍPIOS FOTOTÉRMICOS

A Ciência Fototérmica abrange uma classe de técnicas espectroscópicas com grande sensibilidade a aplicação da luz de amplitude modulada ou pulsada, empregadas para as medidas da absorbância e das propriedades termo-óticas das amostras sólidas, líquidas ou gasosas. As técnicas fototérmicas podem ser classificadas em duas categorias principais: uma na qual a amostra está em contato direto com o sistema de detecção, e outra que envolva um sistema de detecção remoto (VARGAS; MIRANDA, 2003). O efeito básico das técnicas fototérmicas é o aumento da temperatura na amostra induzida por absorção da luz de um feixe energético incidente.

A luz absorvida excita os níveis de energia dos átomos e moléculas até um estado mais excitado, retornando em seguida ao estado fundamental por decaimento não radiativo de calor em pontos específicos, aquecendo o material. A Figura 6 mostra como a flutuação da temperatura na superfície da amostra pode produzir diversos efeitos no material, como a geração das ondas térmicas (captadas por um sensor de infravermelho, como a termopilha), ou a deformação na superfície da amostra (produzindo uma vibração eletromecânica, no qual o sinal gerado pode ser detectado por fibra ótica). A elevação da temperatura resultante do calor liberado também causa alterações da densidade da amostra e consequentemente produz a geração de ondas de pressão (detectadas por um transdutor de áudio, como um microfone com boa sensibilidade), e modificações do índice de refração (cujo gradiente do índice de refração pode ser medido por meio das alterações na propagação do feixe do laser, e o sinal resultante pode ser lido por fotodiodo).



Figura 6- Efeitos fototérmicos e fotoacústicos provocados por meio do aquecimento superficial na amostra (ALMOND; PATEL, 1996, p. 56).

O aumento da temperatura altera todas as propriedades térmicas que dela dependem, como o calor específico, a difusividade térmica e a condutividade

térmica. Uma das técnicas fototérmicas capazes de determinar a variação da temperatura por meio da emissão de infravermelho é a Interferometria de Ondas Térmicas (TWI).

Na TWI, após a absorção da luz, o calor é gerado em vários pontos específicos da amostra, chamados de fontes de calor, propagando-se isotropicamente para as interfaces na forma de ondas difusivas (LANGER et al., 1996), ou ondas térmicas. A superposição das ondas que viajam para as interfaces resulta em um aquecimento periódico na superfície da amostra, monitorado por um detector de infravermelho na forma de sinal e fase térmicos.

Entre as metodologias fotototérmicas modernas, a detecção do sinal infravermelho por ondas térmicas é uma técnica com uma importância crescente, devido a sua capacidade de monitorar estruturas de materiais sólidos, viscosos e líquidos, e danos em uma escala espacial muito pequena (GALOVIC et al., 2010).

A TWI é utilizada para medir as propriedades termofísicas dos revestimentos entre interfaces (BENDADA, 2002). Por meio da TWI são caracterizadas a difusividade térmica e o coeficiente de reflexão da interface substrato-amostra (R_b) nas amostras. Conhecendo o valor da efusividade témica do substrato (e_b) usado no experimento, a efusividade térmica do objeto estudado é encontrada, pois,

 $e_s = e_b \frac{(1+R_b)}{(1-R_b)}$. Tendo em mãos as caracterizações simultâneas da difusividade térmica, (α_s) e da efusividade térmica, (e_s), a condutividade térmica, $k_s = e_s \sqrt{\alpha_s}$, e a capacidade térmica volumétrica, $\rho_s c_{ps} = k_s / \alpha_s$, podem ser calculadas.

O efeito fotoacústico produzido por geração das ondas de pressão, ou ondas acústicas, é também uma consequência do aquecimento fototérmico. Isto porque se a luz modulada absorvida gerar uma variação da temperatura na superfície do material (MARIUCCI, 2011, p. 44), e esta variação da temperatura produzir uma mudança no volume do material e/ou no volume da interface do material com o gás ambiente, surgiram flutuações das pressões locais durante o aquecimento periódico transmitido para o gás ambiente na forma de ondas de pressão. O calor gerado periodicamente em uma amostra pode gerar ondas de pressão na camada amostra-gás por quatro diferentes mecanismos, de acordo com a frequência de modulação e as características termofísicas do material: o mecanismo de difusão térmica (Figura 7.a), de expansão térmica (Figura 7.b), de flexão termoelástica (Figura 7.c) e o efeito fotobárico (Figura 7.d).



Figura 7. Mecanismos de geração da onda térmica (a). Mecanismo de difusão térmica ; (b). Mecanismo de expansão térmica ; (c). Mecanismo de flexão termoelástica ; (d). Efeito fotobárico. Imagens adaptadas do trabalho de Bento e colaboradores (2002).

Na difusão térmica (Figura 7.a), o aquecimento periódico se difunde no material na forma de ondas térmicas, fazendo a temperatura oscilar na interface amostra-gás. Estas oscilações são conduzidas para a fina camada de gás em contato com a amostra, que por sua vez, se expande e contrai periodicamente originando as ondas de pressão.

O mecanismo de expansão térmica (Figura 7.b), também conhecido por pistão térmico, não anula a difusão térmica que continua gerando ondas de pressão na interface amostra-gás, mas a temperatura média oscila no volume do próprio material, expandindo e contraindo suas dimensões de maneira periódica. Esse movimento somado a expansão e contração da interface produzem as ondas de pressão na camada de gás.

A flexão termoelástica (Figura 7.c) surge por causa da diminuição da absorção da luz nas maiores profundidades do material. Em altas frequências a face exposta à radiação geralmente tem uma temperatura maior do que a extremidade

inferior da amostra, formando gradientes de temperatura na direção perpendicular da superfície do material, uma vez que o mesmo encontra-se com as bordas presas na célula. A expansão e contração periódica da camada circundante do gás ocorre por vibração na forma da membrana de um tambor, produzindo as ondas de pressão e consequentemente o sinal fotoacústico (ROSENCWAIG ; GERSHO, 1975).

O efeito fotobárico (Figura 7.d) ocorre em decorrência da liberação de gases ou bolhas em materiais formados por organismos vivos, como as plantas que liberam oxigênio (O₂) devido as reações fotossintéticas induzidas pela absorção da radiação eletromagnética, ou amostras porosas, contendo gases e/ou líquidos que se dissociam quando aquecidos, contribuindo para geração de ondas de pressão na camada do gás ambiente.

A ocorrência e predominância de cada mecanismo é resultado das condições experimentais (alinhamento, potência, fonte de excitação e intervalo de frequência), da espessura da amostra e do tipo de material estudado.

A Célula Fotoacústica Aberta (OPC) é uma técnica experimental configurada para medidas do efeito fotoacústico. A OPC é uma técnica alternativa, em que o transdutor de aúdio atua como a própria célula fotoacústica, sendo que a amostra é colada no orificio do microfone de eletreto. Quando o material é aquecido periodicamente, a fina camada de ar existente entre a amostra e o microfone origina o sinal fotoacústico. Caso um dos mecanismos de geração do efeito seja o de difusão térmica (como ocorre para maioria dos materiais sólidos em frequências inferiores a 200 ou 300 Hz), e conhecendo a espessura da amostra (l_s) é possível determinar a sua difusividade térmica por meio das medições com a OPC.

Outro método fototérmico configurado para determinação do calor específico a pressão constante, de amostras pouco massivas, é a Calorimetria de Relaxação Térmica. Um pulso de calor é induzido para produzir o aquecimento transiente do sistema (substrato mais amostra) de forma não radiativa até que o sistema alcance o estado estácionário, e em seguida, a incidência de luz é interrompida, causando a dissipação do calor da amostra para o ambiente, na forma de relaxação térmica da temperatura do sistema.

4.4.1 Resolução da Equação da Difusão do Calor Por Meio da Geração de Ondas Térmicas

O conceito e a descrição matemática sobre ondas tem sido utilizados há algum tempo para descrição de uma grande quantidade de fenômenos físicos associados ao comportamento de campos variáveis que se propagam no espaço e no tempo. Por exemplo, as ondas eletromagéticas são geradas quando há uma perturbação dos campos elétricos e magnéticos provocadas pelas cargas elétricas oscilantes e não necessitam de um meio material para se propagarem (CARSLAW; JAEGER, 1955, p. 8-10). Nos processos onde existem perturbações no campo da temperatura, surgem as ondas térmicas que são criadas por fontes periódicas de calor e amortecidas espacialmente.

Uma maneira de encontrar a variação de temperatura como solução da equação da difusão do calor (12), é considerando um meio isotrópico, homogêneo, plano e semi-infinito, com a superfície sujeita a um aquecimento harmônico, aquecendo periodicamente o meio (ALMOND; PATEL, 1996, p. 13-25) com a intensidade da luz modulada equivalente à, $\frac{I_o}{2}[1 + cos(\omega t)]$, em que I_o é a intensidade do feixe de luz, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, f é a frequência de modulação e *t* é o tempo da modulação.

Assumindo que o aquecimento acontece no plano y-z, e que o calor se propaga apenas na direção horizontal, a equação da temperatura em qualquer ponto x abaixo da superfície da amostra é descrita como:

$$\theta(x,t) = \theta_{amb} + \theta_{dc}(x) + \theta_{ac}(x,t) \quad (14)$$

Em que (SALAZAR, 2006) θ_{amb} é a temperatura ambiente, $\theta_{dc}(x)$ é incremento de temperatura na posição x acima da temperatura ambiente, independente do tempo, e $\theta_{ac}(x,t) = \theta(x)cos(\omega t)$ é a contribuição do caráter modulatório da luz para o aumento da temperatura na frequência *f*. Usando a identidade de Euler, tem-se que, $cos(\omega t) = Re[e^{i(\omega t)}]$, logo, substituindo a equação

(14) na equação (12) simplificada para o caso particular de uma dimensão (1D), chega-se em:

$$\frac{\partial \theta^2(x)}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta(x) = 0 \quad (15)$$

Uma solução para esta equação pode ser escrita na forma:

$$\theta(x) = Ae^{-\sigma_s x} + Be^{\sigma_s x} \quad (16)$$

O termo $\sigma_s = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}}$ é conhecido como coeficiente complexo de difusão térmico, *e A e B* são constantes arbitrárias. A equação (16) é a representação da equação de Helmholtz para ondas térmicas. Para resolver a equação de Helmholtz (OPSAL, ROSENCWAIG e WILLENBORG, 1983), as seguintes condições de contorno de continuidade na interface e no fluxo de calor são aplicadas:

$$\theta(x) = 0 \qquad x \to \infty \quad (17)$$

e:

$$-k_s \frac{\partial \theta(x)}{\partial x} = \frac{l_o}{2}$$
 para $x = 0$ (18)

Substituindo (17) na equação (16), chegamos em $\theta(x) = Ae^{-\sigma_S x} = 0$. Como $e^{-\infty} \rightarrow 0$, só podemos concluir que $A \neq 0$, então para encontrar a expressão correta que descreva o termo, A, a condição de contorno do fluxo de calor da equação (18) é aplicada na expressão (16), deparando-se com, $A = \frac{I_0}{2k_S\sigma_S}$. Logo, a solução da variação da temperatura modulada em um ponto x do material abaixo da superficie do material é representada na equação (19):

$$\theta_{ac}(x,t) = Re\left[\frac{I_o}{2k_s\sigma_s}e^{(-\sigma_s x + i\omega t)}\right] \quad (19)$$

A condição do fluxo de calor na extremidade é imposta porque a energia térmica gerada na superfície do material é dissipada em todo o meio por difusão. Substituindo o termo $\frac{I_o}{2k_s\sigma_s}$ por $\frac{I_o}{2k_s(1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}$ observamos que a sua parte real pode ser definida como, $\frac{I_o}{4\sqrt{\pi f k_s \rho_s c_{ps}}}$, já que a difusividade térmica é a razão entre a capacidade térmica volumétrica e a condutividade térmica.

Em relação ao termo, $e^{(-\sigma_s x+i\omega t)}$, usando a definição do coeficiente de difusão térmico, se obtém, $e^{\left(-(1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x+i\omega t\right)}$. Deste modo, $e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x} e^{i\left(\omega t-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x\right)}$. Portanto, aplicando a identidade de Euler, a parte real deste termo é, $e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x} \cos(\omega t - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x)$. Sendo assim a equação (19) é reescrita como:

$$\theta_{ac}(x,t) = \frac{I_o}{2\sqrt{\pi f k_s \rho_s c_{ps}}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x} \cos(\omega t - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}x) \quad (20)$$

Ainda é possível reescrever a equação (20) em termos da efusividade térmica ($e_s = \sqrt{k_s \rho_s c_{ps}}$), e do comprimento de difusão térmico, $\mu_s = \sqrt{2\alpha_s/\omega}$.

$$\theta_{ac}(x,t) = \frac{I_o}{4e_s\sqrt{\pi f}}e^{-\frac{x}{\mu_s}}\cos(\omega t - \frac{x}{\mu_s}) \quad (21)$$

O comprimento de difusão térmico (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976) determina a profundidade na qual a amplitude de oscilação térmica propagada por uma fonte de calor no material se atenua com o valor de 1/e da amplitude da fonte.

A equação (21) apresenta o comportamento de uma onda progressiva e harmônica (NUSSENZVEIG, 2002, p. 98-114) com uma forte atenuação. Ela tem um caráter progressivo porque cada onda se propaga em uma direção em um meio de difusividade térmica constante. A Figura 8 mostra que, ao atingir uma das extremidades do meio que são as interfaces amostra-substrato e substrato-amostra, cada onda é refletida, passando a viajar no sentido oposto, o que acontecerá

sucessivamente até percorrer toda extensão do material ou ser completamente atenuada, por, $e^{-\frac{x}{\mu_s}}$.

A natureza harmônica da onda térmica existe porque a pertubação em um ponto (x, t) corresponde a descrição de uma oscilação harmônica simples com o perfil cossenoidal.



Figura 8- Diagrama das ondas térmicas geradas em um plano de calor abaixo da superfície após a absorção da luz modulada. Os círculos vermelhos representam as fontes de calor e as setas finas indicam as ondas térmicas que se propagam para as interfaces. Desenho adaptado de Bennet e Patty (1982).

Durante a varredura, várias ondas térmicas são geradas em diversos pontos do material, refletindo muitas vezes na interface superficial, provocando uma defasagem, φ . No caso de problemas que envolvem geometrias semi-infinitas, a magnitude máxima da defasagem entre as fontes de calor e as ondas superpostas na superfície é equivalente à, $\frac{\pi}{4}$. Adicionando o termo da defasagem na onda térmica, obtém-se:

$$\theta_{ac}(x,t) = \frac{I_o}{4e_s\sqrt{\pi f}}e^{-\frac{x}{\mu_s}}\cos(\omega t - \frac{x}{\mu_s} - \frac{\pi}{4}) \quad (22)$$

A amplitude da onda é controlada pela efusividade térmica e a frequência de modulação. A Figura 9.a mostra o gráfico do conjunto das temperaturas θ_{amb} ,

 $\theta_{dc}(x) \in \theta_{ac}(x,t)$, e a Figura 9.b exibe um gráfico da temperatura modulada, $\theta_{ac}(x,t)$, em função de $\frac{x}{\mu_s}$, para diferentes frequências.



Figura 9. Temperaturas das ondas térmicas (a). Contribuição das temperaturas $\theta_{ac} \in \theta_{dc}$ acima da temperatura ambiente, θ_{amb} , no aquecimento provocado por geração das ondas térmicas no meio ; (b). Simulação da equação (22) para oscilação da temperatura gerada por ondas térmicas. Aqui, $I_o = 2 \text{ W/cm}^2$, $e_s = 0,1 \text{ W}.\sqrt{s}/\text{cm}^2$. K, $\alpha_s = 5 . 10^{-3} \text{ cm}^2/s$, t = 1 s. A frequência varia no intervalo de 1 até 50 Hz.

Durante a geração das ondas térmicas, a temperatura superficial do meio se eleva devido à dexecitação não radiativa da energia. A sequência periódica da modulação da fonte de excitação causa um incremento contínuo da temperatura superficial do meio, $\theta_{dc}(x)$. É observado nos dois gráficos a variação negativa da temperatura $\theta_{ac}(x,t)$, abaixo do limite de θ_{dc} , ao longo do amortecimento da onda térmica, isto porque durante o amortecimento, a onda térmica se propaga mais rapidamente em um volume pequeno da amostra, não conseguindo se igualar ou ultrapassar a temperatura θ_{ac} .

A Figura 10 apresenta a profundidade da origem das fontes de calor para três frequências. Em altas frequências, o calor é gerado em pontos mais próximos aos da superfície, aquecendo um volume menor do meio, fazendo com que o amortecimento da temperatura ocorra mais rapidamente do que nos intervalos de baixas frequências. O quanto mais ou menos rápido este amortecimento acontecerá dependerá de α_s .



Figura 10- Profundidade da geração das ondas térmicas em um meio material.

Uma discussão vem sendo feita há pelo menos três décadas sobre o tratamento das ondas térmicas como ondas reais ou apenas como uma descrição matemática para a oscilação no campo da temperatura. Bennett e Patty (1982) descreveram a onda térmica por meio do príncipio da superposição, mostrando que nas interfaces, ocorre uma combinação linear de todas as ondas propagadas a partir dos pontos de calor, produzindo uma nova onda progressiva harmônica resultante com intensidade própria e defasagem constante, associando este processo ao fenômeno da interferência, incorporando os coeficientes de Fresnel para descrição

da refexão e transmissão da onda térmica. A teoria sobre os Coficientes de Fresnel está apresentada no APÊNDICE A deste trabalho.

Almond e Patel (1996, p. 13-25) reforçam em sua obra que além do tratamento matemático da onda térmica semelhante ao uma onda progressiva harmônica amortecida, apresentando também a qualidade de ser dispersiva, o que significa que a velocidade de fase da onda térmica ($v_{\varphi} = \sqrt{2\alpha_s \omega}$) é diferente (FAVRO et al., 1995) da velocidade de grupo ($v_g = d\omega/d \mu_s$). Este resultado mostra que apesar do fato de que as ondas térmicas de baixa frequência penetrarem mais profundamente no material, com o comprimento de difusão, μ_s , elas fazem este movimento com as velocidades mais baixas do que as ondas em alta frequência.

Partindo da equação da onda térmica (22), Salazar (2006), calculou a energia transportada pela onda térmica. Calculando o módulo do fluxo de calor por unidade de área da onda térmica em uma direção, $\vec{q} = \frac{\vec{q} \cdot \vec{x}}{s}$, tem se que:

$$q = \frac{I_o}{4} e^{-\frac{x}{\mu_s}} \left[\cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu_s} - \frac{\pi}{4}\right) - \sin\left(\omega t - \frac{x}{\mu_s} - \frac{\pi}{4}\right) \right]$$
(23)

Chamando A = $\omega t - \frac{x}{\mu_s}$ e B = $\frac{\pi}{4}$, aplicando as identidades, $\cos(A - B) = \cos(A)\cos(B) + \sin(A)\sin(B)$ e $\sin(A - B) = \sin(A)\cos(B) - \sin(B)\cos(A)$, a equação do (23) é reescrita após algumas manipulações algébricas como:

$$q = 2I_o e^{-\frac{x}{\mu_s}} \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu_s}\right) \quad (24)$$

O valor médio do fluxo de calor é nulo, $\langle q \rangle = 0 \rangle$, por causa do termo do cosseno. A interpretação física deste resultado é que a onda térmica não carrega energia. As qualidades físicas que caracterizam uma onda são:

- i) A natureza da onda;
- ii) A direção da onda;
- iii) O transporte de energia, e o não transporte de matéria por meio da onda;

A natureza da onda térmica é a perturbação no campo da temperatura. A onda térmica é progressiva e harmônica, ela se desloca em uma direção em um meio com difusividade térmica constante. Entretanto para verificar a taxa da transferência da energia térmica e saber o quanto ela é realmente energética, o fluxo de calor não tem tanta utilidade porque a temperatura oscila muito com o tempo, e consequentemente o fluxo de calor também. O que realmente mede a taxa de energia térmica por unidade de tempo e de área é a intensidade da onda, ou melhor, o fluxo médio de calor. O fluxo médio de calor é a taxa média da energia por unidade de tempo que é transferida para a superfície. Se esta taxa média do fluxo for nula, isto significa que a variação da energia média é nula, e consequentemente não há variação da energia transferida. Desta maneira se a onda térmica não transporta energia ela não pode ser fisicamente caracterizada como onda, apesar de descrever a oscilação periódica da temperatura nos meios.

No caso das ondas eletromagnéticas, por exemplo, a quantidade física que descreve o fluxo de energia é o vetor de Poynting (PAIN, 1968, p.142-148), $\vec{S} = \frac{1}{\mu_o} (\vec{E} \ X \vec{B})$, em que μ_o é a constante magnética, \vec{E} é o campo elétrico e \vec{B} é o campo magnético. Porém como os campos elétricos e magnéticos são perpendiculares, o módulo do vetor de Poynting é:

$$S = \frac{EB}{\mu_o} \sin^2(\omega t - Kx)$$
 (25)

Na equação (25), *K* é o número da onda, e o termo $sin^2(\omega t - Kx)$ pode ser escrito como $\frac{1}{2}[1 - \cos(2(\omega t - Kx))]$. A intensidade ou valor médio do vetor *S* é diferente de zero, implicando fisicamente que há transporte de energia por meio da onda eletromagnética.

$$\langle S \rangle = \frac{EB}{2\mu_o} \quad (26)$$

A oscilação da temperatura resolve a equação da difusão de calor, tem um comportamento perfeitamente semelhante ao de uma onda, todavia não apresenta intensidade energética, não podendo assim ser classificada como uma onda real.

Outra forma mais simples, porém importante de atestar se a onda térmica é ou não onda é aplicando a expressão (22) na equação da onda.

$$\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$
(27)

Associando os termos da equação (27) para o caso da onda térmica, observa-se que a velocidade (v) de propagação do campo no meio é equivalente a difusividade térmica (α_s), e f é o campo de pertubação, correspondendo então a temperatura. As derivadas segundas da temperatura em relação à x e t são:

$$\frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{I_o}{2e_s \sqrt{\pi f}} \frac{e^{-\frac{x}{\mu_s}}}{\mu_s^2} \sin\left(\omega t - \frac{x}{\mu_s} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (28)$$
$$\frac{\partial^2 \theta(x,t)}{\partial t^2} = -\frac{I_o e^{-\frac{x}{\mu_s}}}{4e_s \sqrt{\pi f}} \omega^2 \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu_s} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (29)$$

Substituindo (28) e (29) em (27) se constata que a oscilação da temperatura não resolve a equação da onda.

4.4.2 Cálculo da Defasagem da Onda Térmica Considerando a Amostra Opaca na Espessura Térmica Normalizada

Supondo agora que o meio isotrópico, homogêneo, plano e semi-infinito seja uma amostra sólida de espessura l_s e opaca (APÊNDICE B), colocada sobre um substrato termicamente grosso ($l_b > \mu_s$) com a superfície exposta para o ar, como indicado na Figura 8, nos quais os subíndices b representam o substrato, g o ar, e s à amostra.

A questão da amostra estar no regime termicamente fino ($l_s \ll \mu_s$) ou no regime termicamente grosso ($l_s \gg \mu_s$) implica no comportamento e geração das

ondas. No regime termicamente fino as ondas térmicas se propagam expressivamente dentro do material, e já no regime termicamente grosso as ondas térmicas encontram-se atenuadas ou praticamente não são mais geradas. É imprescidível que o substrato seja termicamente grosso para que não haja geração de ondas térmicas no mesmo, inclusive durante as aquisições de baixa frequência.

Se considerarmos, por exemplo, a difusividade térmica de uma rocha mineral, $\alpha_s = 11,8.10^{-3}$ cm²/s (CARSLAW; JAEGER, 1955, p.497), em 0,5 Hz, o comprimento de difusão térmico é de aproximadamente $\mu_s = 867$ µm. Isso significa que para que não haja interferência das ondas térmicas do substrato na amostra, a espessura l_b necessita ser muito maior do que 867 µm, caso contrário, o substrato passa a ser considerado outra amostra, cuja difusividade térmica e espessura também contribuem com a temperatura superficial (PICOLLOTO et al., 2013) da amostra estudada.

Quando um feixe de luz modulado com intensidade, $\frac{I_0}{2}[1 + cos(\omega t)]$, incide sobre a amostra, as fontes de calor são geradas em vários pontos do material, viajando para as interfaces amostra-gás e substrato-amostra, na forma ondulatória. Negligenciando a parte não periódica do feixe de luz modulado incidente, a intensidade do feixe absorvido em um ponto *x* existente no intervalo *x* e *x* + *dx* de uma fonte de calor no estado estacionário é, $I(x) = \frac{I_0}{2}\beta e^{-\beta x}$, em que, β é o coeficiente de absorção da amostra. Neste intervalo, o sinal fotoacústico captado por flutuações periódicas da temperatura no ponto *x* (ALMOND; PATEL, 1996, p. 43-45) é dado por:

$$\frac{I_o}{2}\beta e^{-\beta x}dx \quad (30)$$

Parte das ondas viaja para cada interface com a amplitude $\frac{\beta I_0}{4k_s\sigma_s}e^{-\beta x}dx$. Todavia para encontrar a temperatura superficial na amostra é preciso somar todas as ondas refletidas nas interfaces amostra-gás (Equação 31) e substrato-amostra (Equação 32), da seguinte maneira:

$$\theta(x)_{sg} = \frac{I_o \beta T_g e^{-\beta x}}{4k_s \sigma_s} \Big\{ e^{-\sigma_s x} + R_b R_g e^{-[\sigma_s(2l_s+x)]} + \dots + (R_b R_g)^n e^{-[\sigma_s(2nl_s+x)]} \Big\} dx \quad (31)$$

$$\theta(x)_{bs}dx = \frac{I_o \beta T_g e^{-\beta x}}{4k_s \sigma_s} R_b e^{-2l_s \sigma_s} \Big\{ e^{\sigma_s x} + R_b R_g e^{-[\sigma_s(2nl_s - x)]} + \dots + (R_b R_g)^n e^{-[\sigma_s(2nl_s - x)]} \Big\} dx \quad (32)$$

ambas com n = 0, 1, 2, 3, ...

O coeficiente, R_g , é chamado de coeficiente de reflexão na interface amostra-gás. Reescrevendo R_b e R_g respectivamente em função das efusividades térmicas, chega-se em: $R_b = \frac{e_s - e_b}{e_s + e_b}$ e $R_g = \frac{e_s - e_g}{e_s + e_g} \sim 1$, porque a efusividade térmica do gás, $e_g = 5,51.10^{-4}$ W. \sqrt{s}/cm^2 . K é muito menor do que a efusividade térmica de qualquer sólido (com ordens de grandeza de 10^{-1} W. \sqrt{s}/cm^2 . K e 1 W. \sqrt{s}/cm^2 . K). A constante $T_g = \frac{2e_s}{e_s + e_g} \sim 2$, é conhecida por coeficiente de transmissão da onda para o gás. Representando as equações (31) e (32) na forma de somatórias (NOGUEIRA 2002, p. 14-16), são encontradas as seguintes expressões:

$$\theta(x)_{sg}dx = \frac{I_o\beta T_g e^{-\beta x}}{4k_s\sigma_s} e^{-\sigma_s x} \sum_{n=0}^{n=\infty} (R_b R_g)^n e^{-2nl_s\sigma_s} dx \quad (33)$$

e:

$$\theta(x)_{bs}dx = \frac{I_o\beta T_g e^{-\beta x}}{4k_s\sigma_s} R_b e^{-\sigma_s(2l_s-x)} \sum_{n=0}^{n=\infty} (R_b R_g)^n e^{-2nl_s\sigma_s} dx \quad (34)$$

As equações (33) e (34) são representações de séries geométricas, de razão $R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s}$ e, portanto, podem ser descritas também como:

$$\theta(x)_{sg}dx = \frac{I_o\beta T_g}{4k_s\sigma_s} \left[\frac{e^{-(\beta+\sigma_s)x}}{(1-R_bR_g e^{-2\sigma_s l_s})} \right] dx \quad (35)$$

$$\theta(x)_{bs}dx = \frac{l_o\beta T_g}{4k_s\sigma_s} \left[\frac{R_b e^{-(\beta-\sigma_s)x} e^{-2\sigma_s l_s}}{(1-R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} \right] dx \quad (36)$$

Somando todas as ondas térmicas que chegam à superfície (LIMA et al., 2000) por meio das reflexões para as interfaces utilizando as equações (35) e (36) integradas no intervalo, $0 < x < l_s$, a flutuação da temperatura superficial é retratada pela expressão:

$$\theta = \frac{I_o \beta T_g}{4k_s \sigma_s (1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s})} \left[\frac{(1 - e^{-[\beta + \sigma_s] l_s})}{\beta + \sigma_s} + \frac{R_b e^{-2\sigma_s l_s}}{\beta - \sigma_s} (1 - e^{-[\beta - \sigma_s] l_s}) \right]$$
(37)

Na equação (37) o primeiro termo à esquerda dentro dos parênteses caracteriza a contribuição da onda térmica propagada para interface amostra-gás e o segundo termo indica a parcela da onda térmica propagada na interface substratoamostra. As propriedades térmicas que regem a flutuação da temperatura são o coeficiente, R_b , a condutividade térmica, k_s , o coeficiente complexo de difusão térmico que também pode ser escrito por $\sigma_s = (1 + i)/\mu_s$. Os coeficientes R_g e T_g também influenciam no comportamento da flutuação da temperatura superficial, porém são praticamente constantes para todos os sólidos, não alterando significativamente o comportamento da temperatura em diferentes materiais, caso o gás em que a superfície da amostra esteja exposta seja o ar.

De maneira análoga a equação (22), a amplitude da flutuação da temperatura em uma amostra opaca é influenciada pelas efusividades térmicas dos meios. O coeficiente de reflexão da interface substrato-amostra existe no limite de $-1 < R_b < 1$, isto quer dizer que considerando as condições dos extremos, quando $R_b = 1, e_s > e_b$, a amostra recebe mais calor do substrato, gerando uma maior flutuação de temperatura na sua superfície. Entretanto, nos casos em que, $R_b = -1$, $e_s < e_b$, a amostra doa uma parcela de calor para o substrato. Nas situações que envolvem o caso, $R_b = 0$ (caso $e_b = e_s$), a equação (37) se torna, $\theta = \frac{I_0\beta}{4k_s\sigma_s} \left[\frac{(1-e^{-[\beta+\sigma_s]l_s})}{\beta+\sigma_s} \right]$, existindo apenas a parcela da onda propagada da amostra para o gás.

Outra observação feita na equação (37) é que a flutuação da temperatura é uma quantidade complexa, por causa do coeficiente de difusão térmico, σ_s , indicando a existência de uma defasagem entre a distribuição da temperatura

gerada a partir das fontes de calor e da temperatura detectada na superfície da amostra.

Experimentalmente a flutuação da temperatura é detectada por meio da emissão de radiação infravermelha na forma de sinal e fase. Para obter as expressões matemáticas que caracterizam o comportamento termofísico do sinal e da fase monitorados, o sinal da amostra (*S*) é normalizado (ALMOND et al., 1985) com o sinal da referência termicamente grossa (S_r) da amostra na frequência ω , sendo descrito pela seguinte expressão:

$$R(\omega) = \frac{\left[\frac{\left(1 - e^{-[\beta + \sigma_s]l_s}\right)}{\beta + \sigma_s} + \frac{R_b e^{-2\sigma_s l_s}}{\beta - \sigma_s} \left(1 - e^{-[\beta - \sigma_s]l_s}\right)\right]}{\left(1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s}\right)} \quad (38)$$

A frequência ω é escolhida de acordo com as propriedades termofísicas da amostra, e $|R(\omega)| = \frac{s}{s_r}$ é o sinal normalizado da onda térmica. Considerando a condição de opacidade da amostra ($\beta l_s \gg 1$) a equação (38) é reduzida para:

$$R(\omega) = \frac{1 + R_b e^{-2\sigma_s l_s}}{1 - R_b R_g e^{-2\sigma_s l_s}} \quad (39)$$

Trocando σ_s por $(1 + i)/\mu_s$ na equação (39) e calculando o sinal normalizado da onda térmica com a expressao $|R(\omega)| = \sqrt{R(\omega)R^*(\omega)}$, onde $R^*(\omega)$ é o conjugado de $R(\omega)$ chega-se na expressão:

$$|R(\omega)| = \sqrt{\frac{\left[1 + 2R_{b}e^{-2\frac{l_{s}}{\mu_{s}}}\cos\left(2\frac{l_{s}}{\mu_{s}}\right) + R_{b}^{2}e^{-4\frac{l_{s}}{\mu_{s}}}\right]}{\sqrt{\left[1 - 2R_{b}R_{g}e^{-2\frac{l_{s}}{\mu_{s}}}\cos\left(2\frac{l_{s}}{\mu_{s}}\right) + R_{b}^{2}e^{-4\frac{l_{s}}{\mu_{s}}}\right]}} \quad (40)$$

A defasagem da onda térmica é calculada por, $\varphi = \tan^{-1} \left[\frac{Im(R(\omega))}{Re(R(\omega))} \right]$, logo:

$$\varphi = \tan^{-1} \left\{ -\frac{R_b (1+R_g) e^{-2\frac{l_s}{\mu_s}} \sin\left(2\frac{l_s}{\mu_s}\right)}{\left[1 - R_g \left(R_b e^{-2\frac{l_s}{\mu_s}}\right)^2 + R_b (1-R_g) \cos\left(2\frac{l_s}{\mu_s}\right)\right]} \right\}$$
(41)

As Figuras 11. (a) e .(b) exibem as curvas simuladas do sinal normalizado (equação 40) e da defasagem (equação 41) de uma amostra opaca em função da espessura térmica normalizada, $\frac{l_s}{u_c}$.

Observando os dois gráficos, é possível constatar algumas diferenças típicas dos seus comportamentos. Primeiro examinando a influencia direta de R_b na magnitude do sinal e na defasagem da onda térmica, é visto que quando R_b é positivo, a efusividade térmica da amostra é mais alta do que a efusividade térmica do substrato, portanto o calor flui do substrato para a amostra, pois um meio com maior efusividade retira mais calor do que outro meio com a efusividade térmica mais baixa, e a defasagem entre as fontes de calor e a temperatura superficial é negativa, no intervalo, $-\frac{\pi}{4} < \varphi < 0$. Na situação oposta, quando o coeficiente é negativo, $R_b < 0$, a efusividade do substrato é mais elevada do que a efusividade térmica da amostra, implicando que o calor seja conduzido da amostra para o substrato, com a defasagem da onda térmica é positiva, situando-se no intervalo de $0 > \varphi > \frac{\pi}{4}$. No caso particular, $e_b = e_s$, R_b é nulo e é conhecido por coeficiente entre as interfaces resultando em uma diferença de fase nula e em uma amplitude unitária para o sinal normalizado, independente da frequência de modulação.



Figura 11. Onda térmica (a). Simulação para amplitude normalizada da onda térmica da amostra opaca no intervalo $-1 \le R_b \le 1$; (b). Simulação para defasagem da onda térmica da amostra opaca no intervalo $-1 \le R_b \le 1$.

Tanto a amplitude da onda térmica e o ângulo da diferença de fase mudam com a espessura do material em virtude da natureza fortemente amortecida e harmônica da onda térmica. A seleção das espessuras da amostra é limitada de acordo com o comprimento de difusão térmico μ_s , porque as curvas da diferença de fase e a variação da amplitude só podem ser construídas se a amostra for medida nos regimes termicamente fino e grosso das ondas térmicas. Na prática as varreduras são realizadas para um grande intervalo de frequências (WANG et al., 2008), variando a profundidade da geração das ondas térmicas na amostra até alcançar frequências nas quais a defasagem praticamente se anula, chegando ao regime termicamente grosso da onda.

A troca entre os regimes termicamente fino e grosso da onda térmica são observadas nos pontos de inflexão das curvas, isto é, em, $\frac{l_s}{\mu_s} = 0,75$, para amplitude do sinal, e em, $\frac{l_s}{\mu_s} = 1,5$ para fase.

Conhecendo previamente e_b , e estabelecendo um intervalo de varreduras de frequências e de espessuras da amostra, é obtida experimentalmente a difusividade térmica e a efusividade térmica, α_s e e_s da amostra, por intermédio do ajuste das equações (40) e (41) nos gráficos probatórios, todavia é preferível a utilização do ajuste da diferença de fase, devido a sua invariância as flutuações da fonte de excitação.

4.5 EFEITO FOTOACÚSTICO: CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA

O princípio fundamental do efeito fotoacústico é a dilatação e a contração periódica de uma fina camada de gás de espessura (l_g) na vizinhança de uma amostra. Após a absorção da radiação modulada, o calor é gerado na amostra de maneira que se propague ao longo do volume (efeito de difusão térmica) ou fique confinado na superfície (efeitos de expansão térmica e efeito termoelástico), aquecendo o material e formando ondas de pressão na camada de gás circundante.

A flutuação da pressão na célula fotoacústica depende de três principais fatores: da eficiência da conversão da energia ótica convertida em energia térmica no material, dos mecanismos de aquecimento periódico para geração do sinal fotoacústico, discutidos na seção 4.3 deste trabalho, e do coeficiente de absorção β.

Usualmente duas maneiras diferentes de aquecimento da amostra são utilizadas nos experimentos fotoacústicos, a iluminação dianteira e a iluminação traseira. Na iluminação dianteira o sinal fotoacústico surge do mesmo lado da face iluminada da amostra absorvedora. Esta configuração é utilizada usualmente na célula convencional, na qual a câmara é vedada por uma graxa de silicone para miniminizar o ruído do sinal (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Um novo método sensível à detecção do sinal fotoacústico foi introduzido por McQueen (1983) e modernizado por Perondi e Miranda (1987) utilizando uma célula fotoacústica aberta (OPC), em que a câmara frontal de um microfone de eletreto, com abertura do orifício de 3 mm, é empregada como uma célula fotoacústica convencional. Neste arranjo a iluminação traseira é utilizada para gerar o sinal fotoacústico. A amostra é iluminada diretamente e o calor é transmitido da face da amostra oposta a iluminação, se propagando para o gás, de acordo com apresentação da Figura 12.



Figura 12- Na OPC a superfície traseira da amostra é iluminada transmitindo o calor da amostra para o gás. Imagem adaptada do Perondi e Miranda (1987).

A OPC é uma técnica experimental muito sensível ao sinal fotoacústico gerado por amostras opacas e bastante absorvedoras. As vantagens da adaptação do esquema da OPC para célula fotoacústica são o baixo custo monetário, a facilidade da construção da célula e a boa sensibilidade do microfone para detecção das flutuações térmicas no intervalo de frequência de (20-20000) Hz (ELECTRET CONDENSER MICROPHONE, 2013) em 3dB. Quanto menor for à área do orifício da câmara do microfone, mais suavizada é a perturbação sonora no dispositivo,

melhorando consideravelmente a sensibilidade do microfone. Nas frequências abaixo de 50 Hz, o sinal elétrico em função da frequência não se comporta de maneira linear, interferindo na resposta do sinal acústico. Experimentos feitos com amostras líquidas (ESPINOSA et al., 2013) e transparentes (LACHAINE; POULET, 1984) com a finalidade da caracterização da efusividade térmica e difusividade térmica também podem ser realizadas por meio da OPC adaptando o sistema experimental.

Para encontrar a dependência do sinal fotoacústico na técnica OPC na configuração traseira da luz na amostra opaca e absorvedora, foram empregadas as mesmas considerações aplicadas por Rosencwaig-Gersho do modelo RG, adaptando as equações de contorno para a geometria da técnica de célula fotoacústica aberta, determinando a variação da pressão na camada do gás da OPC gerada por meio do mecanismo da difusão térmico.

Admitindo que um feixe de luz monocromático modulado por uma frequência ω , de intensidade proporcional a $I_o e^{i\omega t}$, incida na face traseira de uma amostra de coeficiente de absorção ótico, β , as equações da difusão do calor simplificadas para o caso unidimensional em cada meio são descritas por (MARQUEZINI, VARGAS e MIRANDA, 1990):

$$\frac{\partial^{2}\theta_{s}(x,t)}{\partial x^{2}} - \frac{1}{\alpha_{s}}\frac{\partial\theta_{s}(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta l_{o}}{k_{s}(1+i\omega t)}e^{-\beta(l_{s}+x)} = 0 \quad (42) \quad -l_{s} \leq x \leq 0 \quad (\text{amostra})$$

$$\frac{\partial^{2}\theta_{g}(x,t)}{\partial x^{2}} - \frac{1}{\alpha_{g}}\frac{\partial\theta_{g}(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (43) \quad 0 \leq x \leq l_{g} \quad (g\text{as})$$

$$\frac{\partial^{2}\theta_{cf}(x,t)}{\partial x^{2}} - \frac{1}{\alpha_{cf}}\frac{\partial\theta_{cf}(x,t)}{\partial t} + \frac{\beta l_{o}}{k_{cf}(1+i\omega t)}e^{-\beta l_{s}\delta(l_{g}-x)} = 0 \quad (44) \quad l_{g} \leq x \leq l_{g} + l_{cf}$$
(câmara frontal)

As equações (42) e (44) assumem a existência de duas fontes de calor na configuração da OPC. A fonte de calor gerada na amostra durante a absorção do feixe de luz modulado é transmitida para câmara frontal do microfone de eletreto, que passa a atuar como uma fonte de calor superficial, o que é uma boa aproximação para a conversão de luz em calor em uma superfície metálica. O fator β' é chamado de coeficiente de absorção superficial para membrana de eletreto. O subíndice *cf* se refere à câmara frontal da membrana de eletreto do mocrofone.

Aplicando as condições de fronteira para continuidade da temperatura e para o fluxo de calor nas soluções das equações (42), (43) e (44) no instante, t = 0, as equações da flutuação da temperatura na superfície da amostra e na câmara frontal da membrana de eletreto são dadas por:

$$\theta_{s} = \frac{l_{o}r\left[\cosh\left(l_{g}\sigma_{g}\right) - 1\right]\left\{2r - e^{-\beta l_{s}}\left[(r+1)e^{l_{s}\sigma_{s}} + (r-1)e^{-l_{s}\sigma_{s}}\right]\right\}}{(1+i\omega t)l_{g}\sigma_{g}k_{s}\sigma_{s}(r^{2}-1)\sinh\left(l_{g}\sigma_{g}\right)\left[e^{l_{s}\sigma_{s}} - e^{-l_{s}\sigma_{s}}\right]}$$
(45)

com, $r = \beta / \sigma_s$

e:

$$\theta_{cf} = \frac{\beta I_o e^{-\beta x} \cosh(l_{cf}\sigma_{cf}) [\cosh(l_g\sigma_g) - 1]}{l_g \sigma_g k_{cf} \sigma_{cf} (r^2 - 1) \sinh(l_g\sigma_g) \sinh(l_{cf}\sigma_{cf})} \quad (46)$$

O sinal fotoacústico é proveniente da transferência periódica do calor do sólido para o gás, isso significa que a temperatura na camada de gás flutua espacialmente, e depende das condições físicas da interface amostra-gás. A temperatura no gás tem um caráter harmônico e é fortemente atenuada com a frequência de modulação. A temperatura média para a oscilação da temperatura na camada de gás de espessura, $2\pi\mu_g$, é calculada como (McDonald; WETSEL, 1978):

$$\theta_{g_{med}}(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} e^{i\omega t} e^{-i\frac{\pi}{4}} \theta_g(0) \quad (47)$$

Supondo que o ar contido na célula (Figura 12) seja adiabático, o modelo de Rosencwaig e Gersho (RG) prediz que a flutuação da pressão no arranjo da OPC é descrita por:

$$\partial P = \frac{\gamma P I_o \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{2\pi l_g \theta_{amb} k_s f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{sinh(l_s \sigma_s)}$$
(48)

Para amostra opaca ($l_{\beta} < l_{s}$), no regime termicamente fino, no qual, $l_{s}\sigma_{s} \ll 1$, a equação (48) é reorganizada como:

$$\partial P = \frac{\gamma P I_o \sqrt{\alpha_g} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s k_s \theta_{amb}} \frac{e^{i(\omega t - 3\frac{n}{4})}}{f^{3/2}} \quad (49)$$

E no regime termicamente grosso, $l_s \sigma_s \gg 1$, a equação (48) é reduzida para:

$$\partial P = \frac{\gamma P I_o \sqrt{\alpha_s \alpha_g}}{\pi l_g \theta_{amb} k_s} e^{-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}} \frac{e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \frac{l_s}{\mu_s}\right)}}{f} \quad (50)$$

Como o sinal fotoacústico é a parte não temporal da pressão, é possivel escollher o regime térmico empregado ao estudo da difusividade térmica dos materiais. No regime termicamente fino, a amplitude do sinal fotoacústico é proporcional a $f^{-3/2}$, e a fase do sinal mantém-se constante igual à $\frac{3\pi}{4}$.

Todavia na prática é preferível realizar as medidas no regime termicamente grosso, devido à depêndencia que o sinal fotoacústico tem com a frequência, $S_F \propto \frac{e^{-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s}\right)^{1/2}}}{f}$. Plotando um gráfico log-log do sinal em função da frequência, a difusividade térmica da amostra, α_s , é obtida a partir da determinação do coeficiente de inclinação da curva, $b = -l_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s}\right)^{1/2}$.

4.6 DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO VIA MÉTODO DE RELAXAÇÃO TÉRMICA

O método não adiabático da Calorimetria de Relaxação Térmica consiste em medir a variação da temperatura dependente do tempo de um material após a aplicação de um pulso de calor (BACHMANN et al., 1972), descrita por meio da equação (51).

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{max} \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$
 (51)

Em que, o termo τ , é considerado o tempo característico do aquecimento ou resfriamento interno da temperatura transiente em um meio, equivalente à, $\tau = \frac{C}{K_{eff}}$, a capacidade térmica é *C*, e, K_{eff} , é a condutância efetiva do sistema (substrato mais amostra).

Quando um pulso do feixe de luz incide sobre o substrato do calorímetro, exibido na Figura 13, parte da energia luminosa é transferida para os fios do sistema e ar do ambiente circundante por mecanismos de condução e radiação e uma parcela da energia é absorvida pelo substrato de maneira não radiativa, provocando uma diferença de temperatura entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório térmico, formado por uma chapa grossa e massiva de cobre, atuando como a temperatura de referência do sistema (MEDINA et al., 2002).



Figura 13- Configuração do calorímetro (BACHMANN et al., 1972).

A potência absorvida pelo substrato (*P*) durante a incidência do feixe de luz é dada por:

$$P = C \frac{d\Delta\theta}{dt} + \kappa_{eff} \Delta\theta \quad (52)$$

Após um intervalo de tempo, *t*, o sistema se estabelece no regime estacionário, em que a temperatura não mais varia com o tempo, e, portanto, a potência se torna:

$$P = \kappa_{eff} \Delta \theta_{max} \quad (53)$$

Quando a incidência do feixe de luz é obstruída, somente a energia acumulada no sistema é transferida, logo:

$$\Delta\theta = -\frac{C}{K_{eff}}\frac{d\Delta\theta}{dt} \quad (54)$$

Conforme a junção transfere calor, a variação da temperatura entre o conjunto substrato-amostra e o reservatório térmico tende a se reduzir, como descrito na expressão (55):

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{max} e^{-t/\tau} \quad (55)$$

Isolando, K_{eff} , na equação (53), e substítuindo em τ , a potência absorvida encontrada no sistema com ou sem amostra é:

$$P = \frac{C}{\tau} \Delta \theta_{max}$$
 (56)

Inicialmente as medidas de aquecimento e relaxamento são realizadas no substrato vazio, para determinação da calibração dos parâmetros dos substratos. Em seguida, com a amostra fixada, o experimento é repetido (FALCÃO et al., 2002, p.18-20), e as propriedades do sistema com a amostra são estabelecidas. Conhecendo previamente a massa da amostra, o calor específico do material analisado é encontrado por meio da equação (57):

$$c_{ps} = \frac{P}{m_s} \left[\frac{\tau_{sist}}{\Delta T_{sist}} - \frac{\tau_s}{\Delta T_s} \right] \quad (57)$$

4.7 UMIDADE DOS SOLOS

A umidade é definida como a porcentagem do teor de água armazenado, podendo ser determinada a partir da forma que é encontrada naturalmente, ou por meio da relação da massa de água com a massa do solo (umidade gravimétrica) ou mediante a relação do volume de água com o volume do solo (umidade volumétrica).

A umidade natural (CARNEIRO, 1996, p. 3), expressa pela equação (58), é interpretada como a razão entre a massa do líquido (água, acetona ou álcool) existente no solo com a massa do solo seco.

$$U_n = \frac{m_l}{m_{ss}}.100\%$$
 (58)

Em que m_{ss} é a massa do solo seco em estufa, após 24 horas, $m_l = m_{sench} - m_{ss}$, é a massa da porção do líquido contida no solo, e m_{sench} é a massa do solo encharcado.

No Brasil, a EMBRAPA (1997, p.7) emprega o método padrão da estufa para caracterização da umidade gravimétrica dos solos coletados. No método da estufa as amostras são coletadas no campo em lugares diferentes e profundidades diferentes. Considerando que a umidade do solo consiste na capacidade de armazenamento do volume de água na porção radicular a profundidade para caracterização da umidade do solo é limitada até o horizonte HB. Após serem coletadas, as amostras são separadas e guardadas em recipientes vedados para que seja miniminizada a troca do vapor de água com o ambiente. Este solo armazenado é inicialmente pesado, e em seguida levado a estufa por 24 horas em temperatura mínima de 105 °C (<u>NBR 6457, 1986, p. 8</u>) ou até que a amostra atinja uma massa constante, mostrando que o teor de água foi perdido na estufa durante a evaporação. O solo agora seco é pesado e a umidade gravimétrica pode ser calculada pela equação (59):

$$U_g = \frac{m_{s \ armz} - m_{ss}}{m_{ss}}.100\%$$
(59)

Na qual, $m_{s armz}$, é a massa do solo armazenado.

Determinando a umidade gravimétrica é possível obter a umidade volumétrica por meio da expressão:

$$U_{v} = \frac{Ug.\,\rho_{sapar}}{\rho_{H_{2}O}}.\,100\% \quad (60)$$

O parâmetro, ρ_{sapar} , é conhecido por densidade aparente.

No solo a umidade está diretamente relacionada com a textura, a estrutura cristalina, e a matéria orgânica, aumentando a proporção dos microporos, a densidade, a compactação, resistência hidráulica, temperatura e diversas propriedades termofísicas.

A textura do solo depende das cargas minerais transportadas pela água para a parte sólida do solo. Os solos argilosos são mais impermeáveis porque os óxidos anídricos e ións de F_e^{3+} **têm** maior afinidade química com os íons de água, favorecendo sua retenção nas paredes dos poros. Além disso, as partículas de argila apresentam a estrutura na forma de blocos, enquanto que as partículas das areias e minerais silicatos contém a estrutura com a geometria granular (LORENZO, 2003). O arranjo das partículas minerais cristalinos na forma de blocos aumenta a proporção dos microporos otimizando a capacidade de retenção de água. A presença da matéria orgânica também reduz o escoamento de água. Os solos mais compactados não acumulam tanta água como os solos não compactados devido à diminuição do volume dos poros.

O conhecimento do teor de água nos solos é muito útil para a agricultura e engenharia civil. Em ambas as áreas como uma prevenção a erosão. A constante medição da umidade é muito importante para controlar a quantidade de água necessária que o solo precisa ser irrigado ou drenado, e como este pode ser manejado, para garantir a melhor adequação das condições de plantio. Na engenharia, a impermeabilização dos baldrames é fundamental para proteger a alvenaria contra a umidade proveniente do solo, especialmente quando este se encontra encharcado. A água do solo atinge o baldrame e sobe pela alvenaria, atingindo a altura aproximada de um metro. Materiais de construção adequados,

tintas, cerâmicas, e os demais, podem proteger adequadamente pisos e paredes das infiltrações.

Atualmente alguns instrumentos mais aperfeiçoados podem ser utilizados para a monitoração da umidade dos solos. Sondas duais são adequadas para a determinação do volume do teor de água, capacidade térmica volumétrica e difusividade térmica dos solos (BRISTOW et al., 1994) e são muito utilizadas em medições realizadas pela EMBRAPA. O tensiômetro (TEIXEIRA et al., 2005) é um instrumento aplicado para leitura da tensão da água em solos molhados, medindo indiretamente a porcentagem de água no solo, e a sonda de nêutrons mede a umidade volumétrica em solos secos.

4.8 DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE DE PARTÍCULA

A densidade do solo pode ser entendida de duas formas (EMBRAPA, 1997, p.15-20): a densidade aparente (ρ_{sapar}), e a densidade da partícula (ρ_{spart}).

A densidade aparente é definida como a razão da massa do solo seco na estufa após 24 horas de secagem em pelo menos, 105 °C, pelo volume ocupado pelo solo em um recipiente (V_t), incluindo a fração sólida e porosa:

$$\rho_{sapar} = \frac{m_{ss}}{V_t} \quad (61)$$

E a densidade da partícula é a densidade da massa seca do solo pelo volume da fração sólida. A densidade de partícula pode ser determinada pela quantidade de álcool etílico necessário para completar a pipeta até a marcação de 25 ml no menisco. A densidade de partícula do solo é determinada por:

$$\rho_{spart} = \frac{m_{ss}}{m_l} \rho_l \quad (62)$$

No qual, $\rho_I = 0.789$ g/cm³ é a densidade do álcool etílico.

4.9 POROSIDADE DOS SOLOS

A porosidade total do solo é definida como a razão entre o volume do espaço dos poros preenchidos por ar com o volume total do solo (fração sólida mais fração porosa).

$$P_t = \frac{V_{poros}}{V_t} \quad (63)$$

Porém, como é mais difícil determinar com precisão apenas o volume dos poros vazios (V_{poros}), a porosidade pode ser estimada também por meio da densidade aparente do solo e da densidade das partículas por meio da expressão:

$$P_t = \frac{\rho_{spart} - \rho_{sapar}}{\rho_{spart}} 100\% \quad (64)$$

A porosidade do solo trás informações relevantes sobre o manuseio do solo (CÂMARA, 2012, p. 23-24). Em um solo ideal, 50% do seu volume é preenchido pela fração mineral (45 % de minerais e 5 % de matéria orgânica) e 50 % é ocupado pela fração porosa (25 % de água e 25 % de ar), entretanto devido a variação da densidade nos solos a porosidade total varia de 25 % para os solos mais compactados até cerca de 50 % nos solos menos compactados, podendo chegar em até 60 % em solos que contém maior quantidade de matéria orgânica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 COLETA, CLASSIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, foram utilizadas 92 amostras de solos coletadas pelo professor Dr. Marcos Rafael Nanni do Programa de Pós-Graduação de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá (UEM), nas profundidades referentes às camadas horizontais, HA e HB. Estas amostras foram classificadas no laboratório de Concentração em Solos do Departamento de Agronomia da UEM de acordo com as suas características mineralógicas, teor de matéria orgânica, coloração e rochas de origem. Maiores detalhes dos procedimentos utilizados para classificação dos solos e a distribuição dos solos em regiões políticas do estado encontram-se discutidos na tese de Cezar (2012). As amostras, após serem classificadas, foram etiquetadas com os códigos XXXPYYY. A Figura 14 exibe alguma destas amostras, em que XXX corresponde à sequência na qual elas foram coletadas, e os pontos PYYY são as regiões políticas do Paraná nos quais as amostras dos solos foram extraídas (Figura 15).



Figura 14- Amostras dos solos paranaenses fornecidas por Nanni.


Fonte: Organizado por Marcos Leandro Mondardo.

Figura 15- Pontos nais quais as amostras foram coletadas em cada mesorregião do Estado. Mapa ilustrado por Mondardo (2011, p.2)

A Tabela 4 apresenta a codificação das amostras medidas e caracterizadas neste trabalho, e suas correspondentes análises granulométricas realizadas no Departamento de Agronomia da UEM.

Tabela 4- Analise granulometrica das amostras dos solos do Parana.							
Identificação da amostra	Identificação	o classificatória	%				Textura predominante
Código	Subordem	Camada Horizontal	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	
391P141	PV	HA	60	04	07	29	arenoso médio
439P054	PV	HA	56	11	04	29	arenoso médio
450P097	PV	HA	52	03	42	03	arenoso médio
458P061	PV	HA	66	02	21	11	arenoso médio
466P198	PV	HA	66	09	06	19	arenoso
620P074	PV	HA	46	25	02	27	arenoso
633P072	PV	HA	74	13	02	11	arenoso
523P086	PV	HA	30	48	02	20	arenoso
512P212	PV	HA	36	27	03	34	arenoso médio
616P084	PV	HA	32	16	27	25	arenoso médio
511P190	PV	HA	31	30	06	33	arenoso médio

nula mátrica des emestres des seles de Denené

0400070		114	04	04	40	05	
613P076	PV	HA	21	31	13	35	arenoso medio
420P165	PV	HB	52	03	03	42	arenoso médio
422P141	PV	HB	51	04	04	41	arenoso médio
436P095	PV	HB	57	04	03	36	arenoso médio
441P059	PV	HB	65	17	02	16	arenoso
624P071	PV	HB	51	18	04	27	arenoso médio
496P086	PV	HB	44	13	10	33	arenoso médio
507P211	PV	HB	31	30	04	35	arenoso médio
410P097	PV	HB	46	16	07	31	arenoso
516P190	PV	HB	69	12	15	04	arenoso
619P080	PV	HB	25	13	33	29	arenoso médio
623P072	PV	HB	66	02	07	25	arenoso
424P056	CX	HA	48	16	05	31	arenoso médio
430P148	CX	HA	19	27	05	49	argiloso
443P162	CX	HA	27	06	10	57	argiloso
445P055	CX	HA	21	35	05	39	argiloso
455P099	СХ	HA	49	07	04	40	argiloso
615P164	CX	HA	19	17	03	61	muito argiloso
429P159	СХ	HB	41	06	15	38	argiloso
437P099	СХ	HB	49	06	04	41	argiloso
448P055	СХ	HB	15	40	03	42	argiloso
476P166	СХ	HB	27	22	16	35	argiloso
510P152	СХ	HB	19	30	04	47	argiloso
514P065	СХ	HB	11	10	13	66	muito argiloso
401P138	LV	HA	32	31	02	35	argiloso
621P075	LV	HA	37	23	02	38	argiloso
622P078	LV	HA	24	20	03	53	argiloso
442P188	LV	HA	40	18	05	37	argiloso
444P151	LV	HA	37	06	10	47	argiloso
402P135	LV	HA	35	17	08	40	argiloso
421P187	LE	HA	15	10	10	65	muito argiloso
497P088	LE	HA	20	16	07	57	argiloso
504P079	LE	HA	11	16	03	70	muito argiloso
508P089	LE	HA	23	08	03	66	muito argiloso
449P180	LV	HA	45	11	05	39	argiloso
491P183	LE	HA	11	11	09	69	muito argiloso
629P033	LE	HA	07	11	04	78	muito argiloso
483P166	LE	HA	21	13	02	64	muito argiloso
604P082	LV	HA	22	16	24	38	argiloso
628P080	LV	HA	32	17	16	35	argiloso
473P185	LV	HA	36	09	20	35	argiloso
			20				9

510P152	LV	НА	34	27	03	36	argiloso
417P060	LE	HA	12	18	02	68	muito argiloso
TAMARANA 1093	LV	HA					
TAMARANA 1097	LV	HA					
TAMARANA 1103	LV	HA					
TAMARANA 1117	LV	HA					
396P138	LV	HB	50	06	04	40	argiloso
397P136	LV	HB	25	06	18	51	argiloso
412P051	LE	HB	15	07	02	76	muito argiloso
418P189	LV	HB	44	16	04	36	argiloso
451P096	LV	HB	46	06	03	45	argiloso
489P068	LV	HB	42	13	04	41	argiloso
495P210	LV	HB	44	15	06	35	argiloso
513P090	LE	HB	13	04	08	75	muito argiloso
525P088	LE	HB	13	15	02	70	muito argiloso
612P033	LE	HB	11	07	04	78	muito argiloso
393P188	LV	HB	40	12	05	43	argiloso
394P185	LV	HB	26	09	30	35	argiloso
406P180	LV	HB	31	22	03	44	argiloso
490P179	LV	HB	13	22	09	56	argiloso
399P135	LE	HB	24	11	04	61	muito argiloso
408P136	LV	HB	25	06	18	51	argiloso
519P089	LV	HB	26	27	04	43	argiloso
518P183	LV	HB	15	18	22	45	argiloso
619P080	LE	HB	20	07	12	61	muito argiloso
486P035	NV	HA	11	08	11	70	muito argiloso
494P035	NV	HB	09	08	03	80	muito argiloso
503P066	RQ	HA	72	12	02	14	arenoso
398P139	RQ	HA	64	17	04	15	arenoso
413P094	RQ	HA	73	11	01	15	arenoso
600P070	RQ	HA	49	06	12	33	arenoso médio
392P185	RQ	HA	40	09	20	31	arenoso
475P060	RQ	HB	70	08	03	19	arenoso
454P094	RQ	HB	64	15	02	19	arenoso
414P093	RQ	HB	69	07	05	19	arenoso
411P139	RQ	HB	65	13	03	19	arenoso
607P070	RQ	HB	51	01	03	45	arenoso médio
394P185	RQ	HB	26	19	30	25	arenoso
502P063*	OX OY	HA					
4192003"	UX	ПВ					

*Solo mineral, formado totalmente por materiais orgânicos.

Posteriormente, nos laboratórios do Grupo de Espectroscopia do Departamento de Física da UEM, as amostras de solos foram maceradas no almofariz ágata para que boa parte dos maiores aglomerados e grãos fossem fragmentados, e depois peneirados vibrando no agitador eletromecânico por um intervalo de tempo que variou entre 10 a 25 minutos, dependendo da amostra. Todas as amostras foram peneiradas com granulometria inferior a 45 μm e algumas amostras também foram peneiradas com peneiras de tamanhos de grãos que variavam no intervalo de 25 a 90 μm . Este trabalho foi necessário porque os modelos matemáticos da TWI e da OPC exigem planicidade e homogeneidade no material. Como as amostras de solo eram porosas, com grânulos irregulares e de dimensões diferentes, se fez necessário tais cuidados especiais. As amostras de solo foram armazenadas em potes de acrílico fechados com o intuito de minimizar a troca de umidade com o ambiente.

5.2 DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE INTERFEROMETRIA DE ONDAS TÉRMICAS

O sistema experimental é composto por uma lâmpada de arco Xenônio emitindo luz branca (Oriel Instruments, modelo 68820) empregada como fonte de excitação, um modulador mecânico (<u>Stanford Research Systems</u>, modelo 540) modulando a luz, uma termopilha (Oriel Instruments, modelo 71755) com uma janela de germânio (Ge) de transmissão em 90 % na faixa de (8-14) µm para leitura da flutuação média da temperatura na superfície amostra, um *lock-in* síncrono (<u>Stanford Research Systems</u>, modelo 850) que separa a fase e o sinal monitorados com a termopilha na frequência de referência do modulador, e um translador acionado por um motor de passos bipolar (API GETTYS, modelo 230-6102BN) com precisão de 10 passos/mm e percurso de 10 cm para o translado, limitado por dois sensores de fim de curso (PAI 0221) operando nos sentidos horário e anti-horário. Um computador com um programa de aquisição foi empregado para receber, atualizar e armazenar os dados do pré-amplificador *lock-in* e se comunicar com a fonte de

alimentação do motor de passos e controlar a tensão recebida pelos sensores de fim de curso. E ainda, duas lentes plano-convexas BK7 com distância focal f de 10 e 15 cm foram utilizadas para colimar o feixe de luz e mais um espelho plano e uma lente plano-convexa BK7, f = 5 cm auxiliando na focalização da luz na amostra. Um diagrama deste sistema é apresentado na Figura 16.



Figura 16- Arranjo experimental da técnica TWI. Desenho adaptado do trabalho de Nogueira e colaboradores (2002).

As amostras maceradas e peneiradas foram colocadas com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável em rebaixos de espessuras variadas, no intervalo entre 20 a 1200 µm, em um substrato de titânio (Ti) com a espessura, $l_b = 2$ mm, como aparece exibido em Figura 17.a, sendo alisadas em seguida por uma lâmina para garantir a planicidade da superfície na espessura desejada (Figura 17.b). O substrato foi posicionado sobre o translador que se manteve em movimento enquanto as faces da amostra e do substrato eram iluminadas por um feixe de luz modulado em frequência fixa, f.





Figura 17. Substrato de titânio (a). Desenho técnico do substrato de titânio ; Figura (b). Amostra de latossolo LE 629P033 depositada em cinco rebaixos de espessuras variadas no substrato.

Durante o experimento, a termopilha monitorava a flutuação superficial da temperatura do substrato grosso e da amostra a cada 0,5 mm (5 passos) realizando uma média de 10 leituras por ponto durante o dobro do tempo estabelecido pela

constante de tempo do *lock-in*, ($c_t = 3 \, s$), atualizando sua posição durante toda aquisição. Estes dados foram armazenados em tabelas de posição, sinal e fase, plotados em gráficos (sinalXposição & faseXposição) e salvos como arquivos dat e rtf. As medidas foram repetidas dentro do intervalo de frequência de (0,6-45) Hz para que as amostras fossem caracterizadas nos regimes termicamente fino e grosso. Os rebaixos onde cada amostra foi depositada tinham o diâmetro de 6 mm espaçados por 10 mm de substrato.

Além das amostras de solo, amostras do cimento Portland e da hematita, também maceradas e peneiradas por granulometria inferior a 45 µm foram mensuradas para testar e garantir a calibração do sistema experimental. Em todas as aquisições de dados, a sala permaneceu em temperatura ambiente (25°C) e teve a umidade relativa do ar monitorada pelo termo-higrômetro (ICEL manaus, modelo, HT-4000). Todas estas amostras foram medidas no estado natural em que se encontravam armazenadas, e uma boa parte delas foram mensuradas novamente após permanecerem 24 horas em estufa (FANEM LTDA, modelo 311 CG) na temperatura de 115°C, com a finalidade da eliminação da sua umidade. O substrato, a espátula, lâmina, peneiras e almofariz foram limpos no equipamento de ultrassom (THORNTON Inpec Eletrônica Ltda, modelo T7).

No APÊNDICE C deste trabalho, está descrito um breve resumo sobre: o acionamento básico dos motores de passos bipolar e unipolar, a construção da fonte usada para alimentar o motor de passos e se comunicar com a interface computacional, o desenvolvimento e funcionamento do programa de aquisição de dados e comunicação com a fonte de alimentação e o *lock-in*, e da comunicação dos sensores de fim de curso com o pré-amplificador.

Considerando que neste experimento o feixe de luz incide diretamente sobre a amostra, alguns cuidados com a potência que chega ao material precisam ser tomados. Potências muito pequenas podem não gerar ondas térmicas, e isto pode ser observado durante o experimento por meio do gráfico da magnitude. Uma exemplificação desta situação está descrita na seção 6.3.1 deste trabalho. Porém algumas amostras podem ser danificadas, caso expostas a um feixe de luz muito potente, por um período demorado de tempo. Estes cuidados com a potência da amostra são dependentes das propriedades das amostras. O modelo trabalhado nesta tese para a técnica TWI é destinado ao estudo e caracterização da amostra opaca, portanto para amostras translúcidas, ou até mesmo de coloração muito branca este modelo opaco pode não ser adequado. O modelo geral da TWI poderia ser utilizado, porém exigiria conhecer $\beta(\lambda)$ de cada amostra. Os solos utilizados foram considerados de absorção alta no UV-VIS para efeito de anáise.

Além disto, é necessário se certificar da homogeneidade do substrato, controlar rigidamente a espessura da amostra, e garantir que as frequências de aquisição permaneçam estáveis, caso contrário, tais fatores circunstânciais podem interferir na leitura da flutuação térmica da magnitude e da fase.

5.3 DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL APLICADO PARA TÉCNICA DA CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA MEDINDO AMOSTRAS de SOLOS em PÓ

5.3.1 Descrição do Sistema Experimental

A Figura 18 mostra que a Célula Fotoacústica Aberta é a principal componente do sistema experimental. No experimento foi utilizado como fonte de excitação um laser de HeCd (K Series, KR KIMMON, modelo IK56651R-G) com a potência de 405 mW na linha @442 nm incidindo um feixe de luz modulado por um modulador mecânico (Stanford Research Systems, SR 540) diretamente na amostra que vedava a célula. A amostra foi inserida com o auxílio de uma pequena quantidade de graxa de silicone sobre o oríficio da câmara frontal interna conectada a membrana do microfone de eletreto (modelo, WM-61A-Panasonic), isolando acusticamente a cavidade do transdutor.



. Figura 18- Arranjo experimental da OPC. Imagem adaptada do trabalho de MARIUCCI (2011, p. 59).

A membrana do microfone é separada por meio de uma camada de ar da placa metálica do dispositivo, permanecendo em vínculo eletrônico devido à presença de um resistor, formando um circuito RC para célula fotoacústica aberta, como apresentado na Figura 19. Microfones capacitivos são adequados para caracterização do sinal fotoacústico porque estes são sensores de baixa impedância, tornando-os mais sensiveis a detecção de sinais de baixa intensidade.





A flutuação da temperatura na amostra é conduzida para camada de gás por meio do oríficio da câmara frontal, produzindo o sinal acústico gerado a partir da oscilação da pressão no gás, capturado pela membrana do microfone e convertido em sinal elétrico. A câmara frontal é protegida por um fino tecido para evitar contaminações do som com as poeiras que poderiam interferir no funcionamento. Um pré-amplificador *Lock-in* (Stanford Research Systems, modelo 830) separa o sinal em amplitude e fase na frequência de referência, de modo idêntico ao método descrito na seção anterior deste trabalho. Um programa de aquisição de dados foi desenvolvido por Mariucci (2014, p. 61) para armazenar as leituras da amplitude e fase do sinal fotoacústico e controlar a varredura de frequência no experimento.

Três cuidados foram essencialmente necessários para garantir o bom funcionamento do experimento. O primeiro foi para que a graxa de silicone não entrasse em contato com o orifício do microfone de eletreto, inutilizando-o. O segundo foi que a intensidade do feixe de luz fosse distribuída homogeneamente sobre a superfície de incidência da amostra e também que a potência da fonte de excitação fosse estabilizada, para miniminizar o efeito termoelástico causado pelo gradiente radial de temperatura produzido na amostra pela absorção dos feixes gaussianos.

5.3.2 Preparação das Amostras de Pó Utilizadas no Sistema da OPC

O aparato experimental da OPC apresentado na Figura 18 é adequado para caracterização de materiais sólidos, isotrópicos, homogêneos, de superfície lisa e polida, que vedam a própria célula bloqueando o vazamento do gás, como os metais e ligas metálicas (CALDERÓN et al., 1998), resinas e polímeros (BENTO et al., 2002), revestimentos (BENTO et al., 1996) e cerâmicas (ASTRATH et al., 2012). De modo usual, os pós são mais d**ifíceis** de serem caracterizados devido ao escoamento gasoso.

A difusividade térmica de solos argilosos vermelhos foi caracterizada por meio da OPC por Mota, Helion Vargas e seus colaboradores (MOTA et al., 2010). As

amostras que vedaram a célula foram prensadas por 9 ton e passaram por um tratamento térmico no intervalo de temperatura entre 300 até 1100 °C. Entretanto como uma das finalidades deste trabalho de doutorado era de comparação da difusividade térmica das amostras de solos caracterizada por meio da TWI com às da OPC, as amostras precisaram permanecer na forma pulverizada, porque uma compactação mecânica e tratamento térmico alterariam a difusividade térmica dos materiais.

Em seu trabalho de mestrado, Mariucci (2011, p. 67-70) encontrou uma forma de caracterizar os grãos peneirados por via da confecção de bastidores de pós, usado como uma porta amostra de espessura fina, que permitia a condução do calor gerado na superfície de incidência da luz para todo volume da amostra, atravessando a camada do porta amostra para promover a oscilação da pressão na camada de gás do microfone.

A Figura 20 mostra o arranjo dos bastidores de confinamento dos pós. O porta amostra foi construído por duas lâminas de alumínio com 12 µm de espessura cada. A amostra foi colocada entre as folhas de alumínio que foram coladas por uma fina camada de cola escolar. O bastidor na forma de "sanduíche" foi fixado na célula fotoacústica com o auxílio da graxa de vácuo, evitando o vazamento do ar tanto da célula, como da amostra. A folha que receberia a incidência direta foi pintada no centro de preto por uma caneta para que a absorção da ótica fosse melhorada. As folhas de alumínio foram escolhidas devido a sua alta frequência de corte, $f_c = 51,6$ KHz, nesta espessura, e por sua arrojada capacidade de conduzir calor, $k_s = 2,38$ W/cm.K (ALMOND; PATEL, 1996, p.14).



Figura 20- Bastidores dos pós. Imagem adaptada do trabalho de Mariucci (2011, p. 68).

As amostras de Argissolo (PV) medidas foram coletadas das regiões centrais do estado (Centro Oriental e Centro Ocidental), e do Norte Pioneiro (ver Figura 15).

A espessura total dos bastidores levava em consideração a espessura das duas folhas de alumínio, das camadas de cola e da própria amostra, $l_{bast} = l_{Al.1} + l_{Al.2} + l_{cola} + l_s$. As espessuras da amostra e do bastidor estão apresentadas na Tabela 5.

Código e horizonte da amostra	l _{bast} * μm	l _{cola} * μm	l _s * μm
439P054 (HA)	307	36	247
450P097 (HA)	291	30	237
512P212 (HA)	320	23	273
523P086 (HA)	286	20	242
613P076 (HA)	272	27	221
616P084 (HA)	282	10	248
410P097 (HB)	307	27	256
436P095 (HB)	290	25	241
441P059 (HB)	282	17	241
516P190 (HB)	329	21	284
619P080 (HB)	314	20	270
623P072 (HB)	313	14	275

Tabela 5- Espessuras dos bastidores e das amostras de Argissolo (PV) preparadas para OPC.

* O erro da espessura medido pelo micrômetro Mitutoyo (MDC-25SB), foi de 1µm.

5.3.3 Calibração do Sistema Experimental: Determinação da Difusividade Térmica do Alumínio

Um disco rígido de alumínio com a espessura, $l_{Al} = 2052 \,\mu\text{m}$ foi medido durante uma varredura de frequência no intervalo de 10 a 250 Hz com a finalidade de se obter a difusividade térmica da amostra, observando deste modo, a calibração do sistema experimental. As Figuras 21.a e 21.b exibem as curvas obtidas empiricamente para a magnitude do sinal fotoacústico e fase do alumínio em função da frequência.



Figura 21 Sinal fotoacústico. (a)- Gráfico experimental da magnitude do sinal fotoacústico do disco de alumínio ; (b). Curva experimental da fase do sinal fotoacústico.

Entretanto o sinal capturado pelo microfone precisou ser corrigido porque a curva de resposta da frequência do microfone do eletreto não possui linearidade em todo intervalo de detecção. A Figura 22 mostra que o melhor ajuste obtido ocorreu no intervalo de 66 até 196 Hz. A difusividade térmica obtida para o alumínio foi correspondente à, $\alpha_{Al} = (1,10 \pm 0,01) \text{ cm}^2/\text{s}$, enquanto que a difusividade térmica do alumínio encontrada na literatura (ALMOND; PATEL, p.14, 1996) possui o valor de 0,93 cm²/s. Embora o erro teórico relativo tenha ficado aproximadamente 20% maior do o valor teórico, a ordem de grandeza foi conservada. O objetivo desta calibração era verificar a eficásia do circuito do microfone na célula da OPC. A divergência entre o valor da difusividade térmica experimental e a teórica pode ter acontecido, porque apesar de ser um disco de aluminio comum, não era a finalidade do experimento investigar a pureza da amostra, se a mesma havia passado por alguns tratamentos térmicos ou mecânicos, além das possíveis flutuações da frequência e da potência de excitação, do modo do perfil do laser, a ocorrência dos mecanismos de expansão térmica e termoelástica do material e os ruídos eletrônicos.



Figura 22- Determinação da difusividade térmica do alumínio por meio da linearização da magnitude do sinal fotoacústico corrigido com a curva de resposta do eletreto.

5.4 CALORIMETRIA DE RELAXAÇÃO TÉRMICA

O aparato do método não adiabático de Relaxação Térmica está ilustrado na Figura 23. Um feixe de luz emitido por uma fonte monocromática de excitação (laser de diodo COHERENT, modelo 635, 25 mW @ 635 nm) incidia sobre o substrato de prata do calorímetro, vinculado ao reservatório térmico por três fios condutores de cobre. O substrato inicialmente vazio foi aquecido durante 60 s, até atingir a temperatura estacionária, estabelecida em 25°C. Em seguida, o feixe de luz foi interrompido por um obstruidor, e o substrato de prata passou a perder calor durante o mesmo intervalo de tempo do ciclo de aquecimento. A variação da temperatura entre o reservatório térmico e o substrato foi lida por um termopar diferencial tipo K acoplado ao substrato e conectado ao nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182) que mensurava a diferença de potencial proporcional à diferença de temperatura, em função do tempo, transmitindo os dados da magnitude do sinal em função do tempo para interface computacional GPIB. A monitoração da temperatura do reservatório térmico foi realizada por um controlador de temperatura (LakeShore, modelo 340).



Figura 23- Sistema experimental usado para medidas de calor específico à temperatura ambiente. Imagem adaptada do trabalho de BACHMANN e colaboradores (1972).

Em seguida, um substrato de alumínio de massa conhecida (24,5 mg) foi fixado sobre o substrato de prata, e as medições dos ciclos de aquecimento e relaxação térmica foram repetidas, de maneira que a calibração da potência absorvida pelo conjunto pudesse ser determinada, em 20 mW.

Após a aquisição da potência, o calor específico de um substrato de quartzo fundido com 36,4 mg foi determinado para avaliação da calibração do sistema experimental. Os resultados experimentais mostraram que para o quartzo, o calor específico encontrado experimentalmente foi equivalente à, $(0,734 \pm 0,005)$ J/g.K, apresentando um erro percentual relativo inferior a 0,2%. O calor específico do quartzo fornecido pela literatura é, $c_{ps} = 0,733$ J/g.K (ALMOND; PATEL, 1996, p.17).

Para realização das medidas dos solos, hematita e areia, o sistema foi calibrado novamente com a adição de um recipiente de alumínio vazio com massa de 18 mg, conhecido por "panelinha de alumínio", e as medidas dos ciclos de

aquecimento e relaxação térmica foram novamente repetidas, utilizando cerca de 12 mg de massa das amostras. Todas as medidas das massas foram feitas pela balança digital (AND, modelo GH202) de precisão de 50 µg.

5.5 PROCEDIMENTOS GRAVIMÉTRICOS

Aproximadamente 10 g de amostras de solos das ordens e subordens Latossolo Vermelho (LE), Nitossolo Vermelho (NV), Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quarzarênico (RQ), e areia, coletadas das regiões Norte Central e Norte Pioneiro, na forma de pó, peneiradas com o tamanho do grão inferior à 45 µm foram pesadas e levadas à estufa (FANEM LTDA, modelo 311 CG) à temperatura de 115°C. Após 24 horas as amostras foram retiradas da estufa e se resfriaram ao ambiente por mais ou menos 5 minutos. As amostras foram novamente pesadas e suas massas registradas. Com estas informações sobre a massa, a umidade gravimétrica foi calculada por meio da equação (59). O procedimento se repetiu para amostra de hematita, porém em uma quantidade de massa menor, m = 1,3 g.

Em seguida as amostras foram colocadas em uma pipeta volumétrica (Figura 24.a) com o auxílio de um funil. O volume ocupado pelas amostras secas dentro da pipeta foi anotado, e desta forma a densidade aparente do solo foi calculada via Equação (61). Para obter a determinação da massa específica dos solos, posteriormente foi adicionada uma quantidade de álcool etílico hidratado 92,8 ° inpm ao volume da amostra vagarosamente até atingir a marca de 25 ml no menisco da pipeta (Figura 24. b), agitando-a para eliminar completamente as bolhas de ar. O volume do líquido (V_l) foi transferido para outra pipeta (Figura 24. c), e a densidade de partícula do solo pode ser calculada por meio da equação (62). A recomendação da EMBRAPA (1997, p.19) era para ultilzação de 20 g de solo e que o álcool fosse inserido na pipeta ou balão volumétrico até alcançar a marca de 50 ml, porém como a quantidade de solo era menor, as medidas foram feitas com a metade das quantidades recomendadas pela empresa nacional. A umidade natural descrita por meio da equação (58) também pode ser calculada a partir da medida da

massa da amostra com os poros encharcados, permitindo deste modo a determinação da quantidade de massa de líquido máxima acomodada nas amostras.



Figura 24. (a). A amostra de solo seca é transferida para pipeta ; (b). O álcool etílico foi introduzido na pipeta até atingir a marca de 25 ml no menisco ; (c). Medida da massa do solo com os poros encharcados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ESTIMATIVA DAS UMIDADES, DENSIDADE E POROSIDADE DOS SOLOS

As umidades naturais, gravimétricas e volumétricas e as densidades de solos das classes: Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quarzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Nitossolo Vermelho (NV), nas duas camadas horizontais, e areia, foram calculadas a partir das medidas das massas dos solos nos estados armazenados, secos e com os poros encharcados. Os resultados encontrados para as umidades estão apresentados na Tabela 6, e nas Figuras 25.a e 25.b são representados os resultados obtidos para as densidades aparente e densidades de partícula respectivamente. A umidade gravimétrica da hematita, Fe₂0₃, foi calculada, porém devido à pequena disponibilidade de amostra (1,3 g) para a medida destrutiva que depende de uma quantidade massiva, a estimativa da densidade foi inviabilizada.

Tabela 6- Umidades dos solos paranaenses.							
amostra	textura	$\boldsymbol{U_n}^{\star}$	$\boldsymbol{U_g}^{\star}$	U_{v}			
/horizonte		(%)	(%)	(%)			
LE508P089/HA	muito argiloso	32	1,5	2,1 ± 0,1			
NV486P035/HA	muito argiloso	33	3,0	$4,0\pm0,3$			
PV620P074/HA	arenoso	29	1,4	$2,0\pm0,1$			
RQ413P094/HA	arenoso	29	0,6	1,0 ± 0,1			
LE525P088/HB	muito argiloso	33	1,8	$2,4 \pm 0,2$			
NV494P035/HB	muito argiloso	36	4,8	$5,4 \pm 0,4$			
PV624P071/HB	arenoso médio	29	2,1	$2,8\pm0,2$			
RQ414P093/HB	arenoso	31	0,7	$1,2 \pm 0,1$			
areia		31	2,8	$5,6\pm0,6$			
hematita			1,3				

* Os erros calculados para as umidades natural e gravimétrica foram da ordem de 10⁻⁶ %.

90



Fig. 25. Resultado das medidas das densidades (a). Densidade aparente dos solos encontrada por meio do método da Pipeta ; (b). Densidade de partícula dos solos encontrada por meio do método da Pipeta.

Os testes mostraram que a umidade natural destas amostras quando saturadas, atingiram limites próximos ao de 30 %.

Após a secagem na estufa, uma pequena fração da massa das amostras evaporou como efeito do processo de conveçção que ocorreu no interior da estufa, e o teor de umidade foi reduzido até um limite específico que pode ser lido como umidade gravimétrica ou umidade volumétrica. Em ambos os casos estas umidades foram encontradas por valores inferiores a 6 %. A diferença entre a umidade gravimétrica e a umidade volumétrica dos solos consiste que a primeira define o teor da massa de água contida na fração sólida dos solos e a segunda estabelece o volume de água contido por unidade de volume no solo. A baixa umidade é justificada devido ao fato destas amostras terem permanecido armazenadas em recipiente fechado, praticamente sem trocas gasosas e de umidade com o ambiente, mas sua existência não é desprezível em razão do caráter hidrofílico dos óxidos de ferro e silicatos.

A densidade de modo geral, está associada (BARIK et al., 2011) a compactação, estruturação, agregação da matéria orgânica e porosidade das amostras. A densidade do solo é um importante atributo físico, por fornecer informações sobre o seu estado de sua conservação, controle para infiltração e retenção de água, desenvolvimento radicular, trocas gasosas e suscetibilidade deste solo aos processos erosivos, sendo muito utilizada para o exame da compactação dos solos (GUARIZ et al., 2009).

As densidades aparente e de partícula pouco se modificaram em relação à profundidade do solo. A densidade aparente permaneceu praticamente fixa entre 1,30 até 1,35 g/cm³ para os solos de textura argilosa, e variaram cerca de 1,4 a1,9 g/cm³ para amostras dos solos de textura arenosa, enquanto que a densidade de partícula flutuou de $(2,2 \pm 0,2)$ g/cm³ a $(2,5 \pm 0,2)$ g/cm³, e entre $(2,5 \pm 0,2)$ g/cm³ a $(2,7 \pm 0,3)$ g/cm³ nos solos argilosos e arenosos respectivamente.

Ainda que o resultado das densidades nos solos das texturas arenosas e argilosas, a primeira vista parecam contraditórios, em virtude do diâmetro dos poros, pode ser compreendido que nos solos arenosos, o espaço preenchido pelos poros em todo volume é menor que nos solos argilosos, pois os solos de textura mais fina dispõem de muitos microporos internos nas suas agregações granulares. Apesar do fato dos grãos de areia terem aproximadamente o mesmo tamanho que os agregados dos grãos de argila, não existem poros em seu interior, favorecendo que solos de textura mais grossas sejam mais densos do que os solos finos, como está ilustrado na Figura 26. Nos solos que formam um conjunto de agregados, além do

espaço poroso entre os aglomerados, há o espaço dos poros internos dos agregados. Esta condição assegura mais espaço poroso **distribuído** em todo volume e a menor densidade do solo.





Nos solos arenosos, a concentração de matéria orgânica é geralmente baixa. As partículas sólidas são menos predispostas a coesão e pegajosidade, o que dificulta a formação dos aglomerados. A densidade da matéria orgânica é muito baixa, entre 0,2 a 0,4 g/cm³ (WAKEHAM; CANUEL, 2016), e variável, pois a matéria orgânica é um composto muito complexo, sendo alterada pelo tempo de decomposiçao, dejetos e resíduos de formação. A maior concentração de matéria orgânica altera a densidade aparente do solo, reduzindo-a. A densidade aparente da areia natural, composta por 97 % de quartzo, e insenta totalmente de matéria orgânica, foi determinada em 2 g/cm³, mostrando-se mais densa do que as outras amostras de solo com a textura arenosa. Na Tabela 3, a densidade aparente dos solos agricultáveis, que são essencialmente os Latossolos e Nitossolos, foi descrita por Sanchez (2012, p.28) entre 1,2 a 1,7 g/cm³, e a densidade aparente dos solos arenosos correspondem em média à, 1,65 g/cm³ (CARSLAW; JAEGER, 1955, p.497). A densidade aparente da areia encontrada na literatura foi de 1,75 g/cm³, e a

densidade de partícula é equivalente a 2,5 g/cm³ (CARSLAW; JAEGER, 1955, p.497).

Trabalhos na literatura indicam que solos com densidade aparente superior a 1,7 g/cm³ têm sérias dificuldades para penetração das raízes, germinação das sementes e desenvolvimento e crescimento das plantas por causa da aeração e rápida vazão da água, uma vez que a difusão do oxigênio e de outros gases é alterada, elevando a concentração de gás cabônico na área radicular. Por outro lado, solos com densidade aparente maior do que 2 g/cm³ têm o movimento da água e transporte dos íons e nutrientes completamente inibidos (MAPFUMO et al., 1998).

Enquanto a densidade aparente baseia-se na relação da massa e volume do solo seco, assumindo todo volume do solo, a densidade de partículas refere-se apenas a medida da massa específica da fração sólida dos solos. A densidade de partículas é uma propriedade imutável, independende dos estados secos e saturados dos solos. O único atributo que interfere significativamente na massa específica é a concentração da matéria orgânica.

Conhecendo as densidades aparentes e de partículas, a porosidade dos solos é calculada por meio da equação (64). A Figura 27 mostra que nos solos das ordens Latossolo e Nitossolo (texturas argilosas), a porosidade dos solos foi obtida nos limites 43 e 48 %, enquanto que a porosidade dos solos das ordens Argissolo e Neossolo (texturas arenosas) foram determindas nos limites entre 25 e 43 %. A areia, insenta de matéria orgânica, mostrou-se com baixa porosidade, $P_t = 21,4\%$. Os erros da porosidade determinados pelo método da incerteza foram da ordem de 10^{-3} %.



Figura 27- Porosidade dos solos de textura argilosa, arenosa e da areia.

6.2 DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DOS SOLOS, AREIA E HEMATITA

Após a calibração do sistema experimental, cinco ciclos de aquecimento e relaxamento com duração de 60 s em temperatura ambiente foram aplicados nas amostras dos solos, areia e hematita para determinação da constante de tempo característica, τ , de acordo com os gráficos exibidos na Figura 28.a e Figura 28.b.



Figura 28. Curvas características. (a). Curva característica de aquecimento para amostra de Neossolo Quarzarênico RQ414P093, extraída do horizonte HB. A curva vermelha mostra o ajuste da temperatura usando a equação (51) ; (b). Curva característica de relaxamento térmico para amostra de Neossolo Quarzarênico RQ414P093. A curva vermelha mostra o ajuste da temperatura utilizando aequação (55).

As amostras utilizadas para as medidas do calor específico foram às mesmas empregadas para caracterização das umidades, descritas na Tabela 6. Os

valores do calor específico encontrado para os solos das classes: Argissolo Vermelho (PV), Neossolo Quarzarênico (RQ), Latossolo Vermelho (LE), Nitossolo Vermelho (NV), e para areia e hematita, estão representados no gráfico da Figura 29.



Figura 29- Calor específico à temperatura ambiente encontrado para os solos e minerais.

Quanto maior for o calor específico de uma substância, maior será a quantidade de calor que deverá ser fornecida ou retirada dela para que haja mudanças de temperatura.

De modo geral, os minerais possuem o calor específico mais baixo do que o da água, o que se mostra em acordo com as propriedades compreendidas pela Tabela 3. A areia, por exemplo, é uma substância formada por 97 % de quartzo, SiO₂. Ao se caminhar descalço em uma praia no período diurno constata-se facilmente que a superfície da areia está mais aquecida do que a água e durante a noite, o resfriamento da areia ocorre mais rapidamente do que o da água do mar, indicando que o calor específico da areia seja meior do que o da água em estado líquido.

Quase metade da constituição dos solos é composta por minerais. Porém além da composição mineral, a outra metade de matéria constituinte dos solos é formada por poros preenchidos por ar, e moléculas de água adsorvidas pelos minerais hidrofílicos.

A matéria orgânica também altera a sensibilidade do calor. Nos horizontes subsuperficiais dos solos, pobres em compostos orgânicos, o calor específico encontrado se concentrou entre o intervalo de 0,9 até 1,2 J/g.K, enquanto que para amostras medidas na camada horizontal HA, o calor específico ficou estabelecido no intervalo 0,8 a 0,9 J/g.K.

O erro experimental foi calculado via o método do desvio padrão, fornecido pelo *software* de ajuste dos dados.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO SOLO POR MEIO DA TÉCNICA TWI

6.3.1 Validação do Sistema Experimental com o Cimento Portland

O Cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes e aglutinantes, que quando submetido à ação da água endurece. É a segunda maior substância usada na Engenharia Civil e uma das substâncias mais utilizadas e conhecidas em todo mundo. Sua constituição é obtida por meio da pulverização do clínquer, formado essencialmente por silicatos, com certa proporção de cálcio natural, CaCO₃, e de gesso, Ca[SO₄]2H₂O (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2012, p.7-12).

Devido ao grande conhecimento de suas propriedades químicas e termofísicas (RAMAMURTHY, 2009), o cimento Portland foi escolhido como amostra de calibração para verificar a validade do sistema experimental.

O cimento peneirado com granolumetria menor do que 45 µm, e armazenado, foi depositado nos poços rasantes de 20, 50, 100, 200 e 600 µm do substrato de titânio, como se encontra representado no desenho da Figura 30.

Foram realizadas algumas varreduras de frequência no intervalo de 0,55 a 40 Hz para que fosse obtida a flutuação da temperatura superficial lidas como magnitude e fase de emissão da radiação infravermelha.



Figura 30– Cimento Portland depositado no substrato em poços rasantes que variam da espessura de 20 a 600 µm. O traço amarelo representa a varredura da luz branca modulada.

Observando as Figuras 31.a e 31.b nota-se que para cada frequência própria, a sensibilidade da magnitude do sinal e da fase se modificou com a espessura por causa da mudança de μ_s , e o amortecimento da onda térmica ocorreu mais rapidamente para a magnitude do sinal do que para fase.

A diferença de fase entre as espessuras da amostra foi se atenuando à medida que as frequências de varreduras aumentaram, sendo que a partir de 10 Hz, a diferença de fase já estava praticamente constante em 3° aproximadamente, indicando que a onda térmica começava a amortecer. É importante que sejam feitas as varreduras de frequência em grandes intervalos, para que a caracterização da amostra possa ser obtida nos regimes termicamente fino e grosso, de modo que a onda amortecida seja observada.



Figura 31. (a). Magnitude experimental do sinal infravermelho ; (b). Fase experimental do sinal infravermelho.

Uma certeza possível obtida durante o experimento está relacionada com a absorção do calor na amostra. Se a magnitude lida na amostra for mais intensa do que a magnitude lida no substrato, que é predominantemente termicamente grosso, de acordo com a condição experimental, significa que as ondas térmicas estão sendo geradas na amostra. Caso isso não ocorra, é possível considerar que ou a potência que a amostra está recebendo ainda não é suficiente para que as ondas térmicas sejam geradas, ou há algum problema de espessura na amostra, ou ainda

a mesma encontra-se danificada. Com relação à fase do sinal infravermelho, as preocupações necessárias são que ao menos no regime termicamente fino, as fases do substrato e da amostra sejam diferentes, e que a fase da amostra mostre-se sensível para espessura. A razão da fase da amostra ser menor ou maior do que a fase do substrato é de natureza experimental, dependendo essencialmente do alinhamento e da fonte de excitação. A fase da onda térmica não depende da magnitude da potência da fonte de excitação.

O próximo passo foi calcular a fase média em cada espessura e frequência, plotando o gráfico exibido na Figura 32 da fase média por $l_s\sqrt{f}$, uma vez que $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$ é constante.



Figura 32- Gráfico das fases médias em função de $l_s\sqrt{f}$.

Em seguida as fases foram deslocadas, para abcissa no eixo zero, como aparece exposto na Figura 33. Ao realizar este procedimento, é encontrada curva do deslocamento da fase no conjunto total da varredura, ajustando-a com a Equação (41), de onde é extraído o coeficiente, R_b , e a difusividade térmica, α_s . A variação da fase acima da abscissa aponta que o coeficiente de reflexão da interface é negativo, ou seja, a efusividade térmica do cimento é menor do que a efusividade térmica do substrato de titânio, $e_b = 0.7 \text{ W}. \sqrt{s}/\text{cm}^2$. K (ALMOND; PATEL, 1996, p.16).



Figura 33- Fases deslocadas ajustadas com a equação (41). Deste ajuste, o coeficiente, R_b , e a difusividade térmica, α_s , são encontrados. A curva em vermelho representa o ajuste.

De acordo com o ajuste, a efusividade térmica, $e_s = e_b \frac{1+R_b}{1-R_b}$ do cimento Portland encontrada experimentalmente é, $e_s = (1000 \pm 66,66) \cdot 10^{-4} \text{ W}\sqrt{s}/\text{cm}^2$. K, a difusividade térmica, $\alpha_s = (4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, a condutividade térmica, $k_s = (68 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ W/cm.K}$, e a capacidade térmica volumétrica é, $\rho_s c_{ps} = (1,5 \pm 0,4) \text{ J/cm}^3$.K. Os erros destas quatro propriedades termofísicas foram calculados via método da incerteza.

Os resultados experimentais obtidos se mostraram coerentes em ordens de grandezas e valores absolutos próximos aos das caracterizações termofísicas encontradas pelos pesquisadores Xu e Chung (2000), em que a difusividade térmica foi determinada por meio do método Flash, $\alpha_s \sim 3,6.10^{-3}$ cm²/s, o calor específico foi medido por meio da calorimetria de relaxação térmica, $c_{ps} \sim 0,74$ J/g.K, a densidade aparente obtida foi aproximadamente, $\rho_s \sim 2$ g/cm³. Por meio do método do fio quente paralelo, Sacht e colaboradores (2010) obtiveram a condutividade térmica do cimento Portland no intervalo de (5,4 a 14). 10^{-3} W/cm.K, e a densidade aparente medida pelo equipamento densímetro, foi estabelecida entre 1 a 2 g/cm³, e ainda

Schutter e Taerwe (1995) encontraram a difusividade térmica de $4,5.10^{-3}$ cm²/s via técnica de Chung & Jackson.

6.3.2. Comportamento Termofísico dos Solos Armazenados

Confirmada a validação experimental da técnica com o cimento, as 92 amostras de solos armazenadas em frascos vedados descritas na Tabela 4 foram medidas e analisadas por meio da TWI. De maneira similar ao cimento, as amostras de solo foram peneiradas e depositadas dentro dos poços rasantes de espessuras, 20, 50, 100, 200 e 600 µm do substrato de titânio, como exposto na Figura 34.a. As varreduras foram realizadas no intervalo de 0,6 a 45 Hz. A Figura 34.b exibe o gráfico da fase experimental do sinal infravermelho obtido para algumas frequências da amostra do Latossolo Vermelho Escuro LE629P033, coletada do horizonte HA.



Figura 34. (a). Amostra do Latossolo Vermelho Escuro LE629P033 inserida em poços rasantes de espessuras estabelecidas no intervalo de 20 a 600 µm no substrato de titânio.



Figura 34.b. Fase experimental do sinal infravermelho obtida para amostra LE629P033 no estado armazenado.

Os procedimentos de caracterização das propriedades termofísicas foram realizados de forma similar ao descrito na seção 6.3.1. Os gráficos característicos dos deslocamentos das fases para uma amostra de cada ordem estão apresentados nas Figuras 35, 36, 37, 38, 39 e 40.



Figura 35. Gráfico característico da fase da amostra do Latossolo LE629P033 no estado armazenado.



Figura 36. Gráfico característico da fase da amostra do Nitossolo NV486P035 no estado armazenado.



Figura 37. Gráfico característico da fase da amostra de Cambissolo CX455P099 no estado armazenado.



Figura 38. Gráfico característico da fase da amostra de Argissolo PV391P141 no estado armazenado.



Figura 39. Gráfico característico da fase da amostra de Neossolo RQ600P070 no estado armazenado.



Figura 40. Gráfico característico da fase da amostra do Organossolo OX502P063 no estado armazenado.

Os gráficos das Figuras 41.(a) ; .(b) ; . (c) ; . (d), exibem os resultados dos valores médios das propriedades térmicas de cada ordem e subordem, em seus horizontes de extração. Considerando que cada tipo de solo apresenta atributos específicos, é essencial identificar suas propriedades térmicas, resultantes de um conjunto de fatores, como textura e composição química. Os resultados mostraram que em ambas as camadas horizontais, a difusividade térmica (Figura 41.a) e a condutividade térmica (Figura 41.b) se mostraram ligeiramente menores nas ordens dos solos de textura argilosa e muito argilosa do que nos solos de textura arenosa média e arenosa.



Figura 41. (a). Gráfico da difusividade térmica média para os solos ; (b). Gráfico da condutividade térmica média para os solos ; (c). Gráfico da capacidade térmica volumétrica média para os solos ; (d). Gráfico da efusividade térmica média para os solos.

Os erros contidos nos gráficos das Figuras 41.(a), 41.(b), 41.(c) e 41.(d), foram calculados por desvio padrão.

Os solos argilosos são impermeáveis, portanto possuem facilidade para retenção de água e podem ficar mais encharcados nos poros. Isso ocorre porque os grãos de argila possuem diâmetro menor do que os grãos de areia, fazendo com que as partículas permaneçam mais coesas. Do ponto de vista estrutural, considerando a proporção sólida dos solos, é natural que as propriedades de transporte térmofísicos dos solos argilosos sejam menores do que as propriedades dos solos arenosos, conforme pode ser observado na Tabela 3, todavia devido ao fato do solo um material trifásico, esta redução nos valores das propriedades de transporte térmico não acompanham uma atenuação na mesma proporção que as propriedades dos minerais.

Outra ponderação relevante obtida com os resultados exibidos nos gráficos das propriedades termofísicas das Figuras 41. (a), 41.(b), 41.(c), e 41.(d), indicaram que o calor parece ser conduzido um pouco mais rapidamente no horizonte HA. Uma possível explicação para este fato é porque apesar da distribuição mineral ser praticamente homogênea em HA e HB, no horizonte HA existe maior desempenho da atividade biológica e abundância de matéria orgânica.

O valor médio da capacidade térmica volumétrica (Figura 41.(c)) determinado para o Latossolo (de subordens LE e LV), ao contrário das caracterizações das propriedades de transporte se mostrou superior aos valores encontrados para os solos arenosos (das subordens PV, RQ e CX). Isto pode ser explicado porque a difusividade térmica obtida para os solos argilosos, de modo geral, ficou muito menor do que para classe do Latossolo (LE e LV), contribuindo para esta elevação no resultado da capacidade térmica volumétrica.

O resultado da capacidade térmica volumétrica mostrou maior capacidade para armazenamento de energia térmica na camada subsuperficial, com exceção do Nitossolo (NV). Intuitivamente faz sentido pensar que as camadas mais profundas podem armazenar maior energia térmica por uma maior quantidade de tempo, já que calor e água são conduzidos para estas camadas. Entretanto, o modelo de De Vries descrito na Equação 2 assume que a capacidade térmica volumétrica total do solo é a soma da capacidade térmica das porções de água, ar (quase desprezível para sólidos), minerais e matéria orgânica existentes no solo, logo, considerando que na camada superficial HA encontra-se maior abundância de matéria orgânica, seria provável encontrar valores de ($\rho_s c_{ps HA} > \rho_s c_{ps HB}$), o que merece uma investigação maior.
No que diz respeito à efusividade térmica do solo (Figura 41.d) não foi possível observar um padrão característico entre os solos arenosos e argilosos, mas foi determinado nos experimentos, que a efusividade térmica dos solos situava-se nos intervalos de 0,26 ± 0,01 W. \sqrt{s} /cm².K até 0,35 ± 0,04 W. \sqrt{s} /cm².K nas camadas horizontais HA, e de 0,21 ± 0,02 W. \sqrt{s} /cm².K até 0,37 ± 0,03 W. \sqrt{s} /cm².K nos horizontes HB.

Um resultado ainda a ser discutido é a caracterização do Organossolo Háplico (OX). Os Organossolos merecem uma atenção especial, porque são solos essencialmente minerais, mal drenados, saturados por água em poucos dias dos períodos chuvosos, retendo aproximadamente 10 vezes mais água do que os solos argilosos. Estes solos são formados em regiões de baixa temperatura e com muita matéria orgânica resultante do acúmulo de restos vegetais em ambientes saturados por água. Por causa da escassez de oxigênio, a decomposição é vagarosa e a matéria orgânica é sedimentada ao longo de muitas décadas. São predominantes em apenas 0,5% do território paranaense, sendo encontrado nas ilhas: Grande, Peruzzi, Pavão e Bandeirantes, que fazem fronteira com o Rio Paraná. Os Organossolos são fortemente ácidos, com pH = 5, composto por sais e toxinas orgânicas, apresentando alta capacidade de troca de cátions e baixa saturação por bases (distróficos) e teor de alumínio elevado (EBELING, 2010). São solos com características semelhantes aos existentes na Terra no último período glacial (entre 110000 a 10000 anos atrás). A decomposição é resultado principalmente da despolimerização e oxidação de macromoléculas poliaromáticas, de carboidratos, lipídios e proteínas, ácidos carboxílicos, aminoácidos e óxido de carbono. Durante a mineralização, os elementos se ligam quimicamente na forma orgânica (C, N, S e P), formando compostos inorgânicos CO₂, CH₄, NH⁴⁺, H₂S, HPO₄²⁻, SO₄²⁻e NO³⁻ (WILD, 2012).

O Organossolo quando seco se contrai e tem hidrofobicidade (difícil reumedecimento), por causa da autocombustão do CO₂ e do metano (CH₄). O carbono presente neste solo é três vezes maior do que o carbono acumulado na matéria orgânica viva da Terra, por causa da decomposição fóssea existente na sua composição.

Nas aquisições realizadas no presente trabalho, algumas variáveis não puderam ser controladas, como a taxa de evaporação do metano e gás carbônico e a taxa de hidrofobicidade para as amostras de Organossolo.

6.3.3. Caracterização das Propriedades Termofísicas do Solo em Função do Tamanho do Grão Peneirado

Foram escolhidas três amostras: uma da ordem do Argissolo (PV), uma de Cambissolo (CX) e uma de Latossolo (LE) todas coletadas no horizonte HA, para investigação do comportamento termofísico dos solos em função do tamanho do grão. Estas amostras foram peneiradas em grãos menores do que 25, 38, 45, 53, 75 e 90 µm e confinadas nos poços rasantes do substrato de titânio, com variação da espessura entre 20 e 600 µm, conforme descrito nas seções anteriores. O intervalo de frequência foi estabelecido para os limites de 0,7 até 35 Hz.

As Figuras 42.a e 42.b mostram os resultados adquiridos com a caracterização da difusividade térmica e condutividade térmica do Argissolo PV523P086, as Figuras 43.a e 43.b apresentam respectivamente, os resultados encontrados em α_s e k_s para o Cambissolo CX455P099, e nas Figuras 44.a e 44.b se encontram expostas α_s e k_s do Latossolo LE497P088.

Os gráficos da difusividade e da condutividade térmica não foram conclusivos a respeito de alguma tendência comportamental. Os experimentos mostraram que no limite em que os testes foram realizados não ocorreram flutuações significativas das propriedades termofísicas com as mudanças no tamanho do grão de peneiração dentro da margem de erro encontrada.



Figura 42. (a). Difusividade térmica da amostra PV523P086 em função do tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra PV523P086 em função do tamanho do grão.



Figura 43. (a). Difusividade térmica da amostra CX455P099 em função do tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra CX455P099 em função do tamanho do grão.



Figura 44.a. Difusividade térmica da amostra LE497P088 em função do tamanho do grão ; (b). Condutividade térmica da amostra LE497P088 em função do tamanho do grão.

A tabela 7 mostra a efusividade térmica e a capacidade térmica volumétrica correspondente para as amostras de Argissolo, Cambissolo e Latossolo, determinadas no experimento.

amostra	tamanho do grão (μm)	$\frac{e_s}{\left(\frac{\mathbf{W}.\sqrt{\mathbf{s}}}{\mathbf{cm}^2.\mathbf{K}}\right)}$	$ \left(\frac{J}{cm^3.K}\right) $
	<25	0,43 ± 0,01	9 ± 3
	<38	0,24 ± 0,01	5 ± 1
	<45	0,42 ± 0,01	9 ± 2
PV523P086	<53	0,38 ± 0,01	9 ± 2
	<75	0,42 ± 0,01	10 ± 2,2
	<90	0,32 ± 0,01	7 ± 1
	<25	0,42 ± 0,01	8 ± 2
	<38	0,31 ± 0,01	5 ± 1
CX455P099	<45	0,31 ± 0,01	5 ± 1
	<53	0,34 ± 0,01	7 ± 2
	<75	0,27 ± 0,01	4 ± 1
	<90	0,30 ± 0,01	6 ± 1
	<25	0,34 ± 0,01	8 ± 2
	<38	0,47 ± 0,01	10 ± 1,4
	<45	0,32 ± 0,01	7 ± 1
LE497P088	<53	0,32 ± 0,01	6 ± 1
	<75	0,28 ± 0,01	6 ± 1
	<90	0,30 ± 0,01	7 ± 1

Tabela 7- Efusividade térmica e capacidade térmica volumétrica encontrada para os solos das ordens Argissolo, Cambissolo e Latossolo via TWI para diferentes tamanhos de grãos peneirados.

6.3.4. Investigação Sobre a Influência da Umidade nas Amostras de Solo

As capacidades térmicas volumétricas adquiridas por meio da técnica TWI (apresentadas nas seções 6.3.2 e 6.3.3) mostraram-se superiores a capacidade térmica volumétrica da água, que é o elemento natural de maior capacidade de armazenamento de calor a cada unidade massiva.

Os resultados anteriores indicaram que peneirar as amostras com grânulos de tamanhos menores do que 45 μ m, não resolveria a desconfiança a respeito de $\rho_s c_{ps}$. A princípio o problema parecia não estar na difusividade térmica obtida pelo experimento, mas sim na efusividade térmica. Se a magnitude total da diferença de fase não for detectada, os valores podem estar contaminados, o que se propagaria em uma caracterização alterada para os parâmetros dependentes da efusividade térmica.

Além disto, ao estimar as umidades naturais, gravimétricas e volumétricas (Tabela 6), foi observado que a umidade poderia influenciar a caracterização das propriedades termofísicas.

A Tabela 6 mostrou que a umidade natural do solo era próxima de 30%, e após passar por processo de secagem em estufa a umidade nas amostras se tornava inferior a 6%. Algumas amostras de solo das ordens Latossolo Vermelho (LE), Nitossolo Vermelho (NV), Argissolo Vermelho (PV) e Neossolo Háplico (RQ) nas duas camadas horizontais foram levadas à estufa por 24 horas em 115 °C para que a umidade fosse reduzida ao seu limite inferior. As medidas foram repetidas nas mesmas condições experimentais citadas na seção 6.3.2. Os gráficos característicos das fases ajustadas de algumas amostras de cada ordem estão apresentados nas Figuras 45, 46, 47 e 48.



Figura 45. Gráfico característico da fase deslocada da amostra de Argissolo PV391P141 no estado seco.



Figura 46. Gráfico característico da fase deslocada da amostra de Neossolo RQ600P070 no estado seco.



Figura 47. Gráfico característico da fase deslocada da amostra de Latossolo LE629P033 no estado seco.



Figura 48. Gráfico característico da fase deslocada da amostra de Nitossolo NV486P035 no estado seco.

As Figuras 49.a, 49.b, 49.c e 49.d apresentam respectivamente os resultados dos valores médios da difusividade térmica, condutividade térmica,

capacidade térmica volumétrica e efusividade térmica das ordens dos solos nos horizontes HA e HB.





Os resultados mostraram que as tendendências comportamentais se preservaram. Nas duas camadas horizontais, os solos se mostraram ligeiramente mais difusivos termicamente (Figura 49.a) e condutivos termicamente (Figura 49.b) nas amostras dos solos de textura mais grossa (PV e RQ) do que nas amostras de solos argilosos (LE e NV), o que pode ser justificado especialmente em virtude da estrutura cristalina dos minerais que formam os solos. A capacidade térmica volumétrica (Figura 49.c) do Latossolo (LE) e do Nitossolo (NV) também se apresentou ligeiramente mais baixa do que nas amostras de Argissolo (PV) e Neossolo (RQ), principalmente porque os solos argilosos são mais leves e pouco condutivos termicamente. De modo geral, os solos são bons isolantes térmicos. Isto é importante para que a conservação da temperatura por um maior período de tempo, e as trocas de calor dos ciclos diurnos e noturnos sejam suavizadas. Mudanças abruptas de temperatura causariam danos a longo prazo na atividade biológica dos solos, aumentando seus desgastes estruturais e mecânicos.

A redução na umidade das amostras acarretou também na redução dos valores das propriedades termofísicas das amostras de solos. É natural que as propriedades térmicas dos solos secos sejam menores do que as propriedades das amostras em condições mais úmidas, afinal, eliminando a água adsorvida e acumulada nos macroporos e microporos, estes estariam praticamente preenchidos apenas por ar. A condutividade térmica do ar é 25 vezes menor do que a condutividade térmica da água em estado líquido a temperatura ambiente e a capacidade térmica volumétrica do ar é aproximadamente 3583 vezes menor do que a condutividade térmica volumétrica da água. Esta informação sugere o porquê tanto a condutividade térmica (Figura 49.b), como a capacidade térmica volumétrica (Figura 49.c) ficaram menores quando a amostra encontra-se seca. A umidade é um dos agentes mais importantes no transporte de íons, pois é a água que favorece o principal meio para este transporte. Desta forma, a área seccional dos poros é aumentada com o teor de água, modificando também a difusividade térmica do material (Figura 49.a).

Os gráficos mostram que dentro da margem de erro, não foi encontrada flutuações significativas das propriedades termofísicas em HA e em HB.

A Tabela 8 mostra os resultados do produto da densidade aparente e do calor específico dos solos por métodos gravimétricos e da calorimetria de relaxação térmica, confrontados com a capacidade térmica volumétrica obtida por meio da TWI para as ordens dos solos medidos nas condições de armazenamento e seco em estufa.

ordem e subordem	camada horizontal	$\rho_s c_{ps}^* \left(\frac{J}{m^3 K}\right)$	$\rho_s c_{ps}^{**} \left(\frac{J}{m^3 K}\right)$	$\rho_s c_{ps}^{***} \left(\frac{J}{m^3 K}\right)$
	НА	$(cm^3. K)$ 1,2 ± 0,1	(cm^3, K) 7,8 ± 0,9	4,1 ± 1,0
LE				
	HB	1,5 ± 0,1	6,4 ± 0,7	3,6 ± 1,1
	НА	1,2 ± 0,1	4,6 ± 0,6	4,1 ± 1,0
NV				
	HB	1,5 ± 0,1	5,4 ± 0,7	4,1 ± 1,3
	НА	1,2 ± 0,2	5,3 ± 0,8	4,9 ± 1,5
PV				
	HB	1,5 ± 0,2	$6,5\pm0,6$	5,0 ± 1,6
	НА	1,5 ± 0,3	4,6 ± 0,7	4,3 ± 1,4
RQ				
	HB	1,8 ± 0,3	5,9 ± 0,7	5,1 ± 1,6
	НА		4,9 ± 0,9	
СХ				
	HB		$5,5 \pm 0,7$	

Tabela 8- Capacidade térmica volumétrica obtida por métodos gravimétricos e via TWI para solos peneirados com grãos menores que 45 μm.

* Produto da densidade e calor específico calculado por meio dos valores registrados na tabela 6 e gráfico da Figura 29.

** Capacidade térmica volumétrica média das ordens dos solos no estado armazenado mensuradas por TWI, com variação da espessura no intervalo de 20 a 600µm.

*** Capacidade térmica volumétrica das ordens dos solos no estado seco medidas por TWI, com variação da espessura no intervalo de 20 a 600µm.

Os resultados mostraram que mesmo com a redução da umidade, a capacidade térmica volumétrica apresentava uma elevada ordem de grandeza. O passo seguinte foi avaliar o comportamento termofísico de um mineral, insento de

matéria orgânica em sua constituição. Portanto, foi medida uma amostra do mineral pulverizado, α -hematita, Fe₂O₃, peneirada por grãos menores do que 45 µm. Inicialmente as aquisições experimentais foram efetuadas para a amostra armazenada, e depois as medições foram repetidas para Fe₂O₃ seca na estufa na temperatura de 115 °C durante 24 horas. Os resultados encontrados com os ajustes finais são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9- Resultados termofísicos obtidos para hematita medida no estado armazenado e seco por 24 hr.

estado da amostra	R _b	$\frac{\alpha_s}{10^{-3}}\left(\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}\right)$	$\frac{e_s}{\left(\frac{Ws^{1/2}}{cm^2K}\right)}$	$\frac{K_s}{10^{-3} \left(\frac{W}{\text{cm. K}}\right)}$	$\rho_s c_{ps}^{***} \left(\frac{J}{cm^3. K}\right)$
armazenada	- 0,48 ± 0,02	1,6 ± 0,2	$0,25\pm0,07$	10 ± 0,1	6,2 ± 1,4
seca	- 0,59 ± 0,02	1,4 ± 0,2	0,19 ± 0,01	$6,92 \pm 0,07$	4,9 ± 1,0

A adição da umidade em determinadas substâncias determina a alteração das suas propriedades. Os minerais hidrofílicos interagem fortemente com a água por mecanismos íons-dipolos ou dipolos-dipolos, produzindo modificações na estrutura e mobilidade das substâncias. A tendência da água de associar-se a substâncias hidrofílicas, em diversos graus de intensidade, é chamada ligação de água ou hidratação (VOET et al., 2014, p.26). As ligações polares estão associadas a muitos fatores, entre os quais: natureza do soluto, composição salina, pH e a temperatura.

Comparando os gráficos identifica-se que a variação da fase pode ter sido afetada pela umidade presente na amostra. A hematita, Fe_2O_3 , é um composto químico polar, afim eletronicamente (MORTVEDT et al., 1972, p. 41-78) com o hidrogênio (H⁺), e com as moléculas de água (H₂O), caracterizado como um mineral hidrofílico (MAPA, 2006, p.42), o que contribui com a dependência direta das propriedades de transporte com o volume de água presente e adsorvido no mineral.

A presença de água reduz a variação da temperatura superficial no mineral, devido ao excesso de umidade, que modera o escoamento do pó nos poros, em virtude do aumento da tensão superficial da água nos pontos de contato entre os grânulos, o que significa que suas partículas permanecem mais coesas ao terem contato com as moléculas de água, reduzindo o espaço da vazão de ar. Assim como os solos, as propriedades termofísicas de transporte e armazenamento da energia também se alteraram para valores menores devido a redução da umidade. Confrontando os resultados encontrados nas medidas da amostra, de Fe₂O₃, no estado armazenado e no estado seco com a descrição feita na Tabela 3, observa-se que a difusividade térmica da amostra se manteve próxima a 1.10^{-3} cm²/s, porém a capacidade térmica volumétrica mostrou-se superior em porcentagem à capacidade térmica da água, e maior do que a pocentagem da capacidade térmica fornecida pela literatura (Tabela 3), $\alpha_s = 3,6.10^{-3}$ cm²/s.

6.3.5. Determinação da Escolha Apropriada do Intervalo de Espessura para Aquisições das Amostras dos Solos

Os testes realizados constataram que a umidade altera as propriedades termofísicas dos solos e minerais, mas a elevada capacidade térmica volumétrica da hematita e das amostras de solo alertou que alguma condição poderia estar de algum modo, contaminando os resultados.

Nos testes apresentados na seção 6.3.3, foi verificado que no limite de espessuras empregado, a variação do tamanho dos grãos peneirados não modificava significativamente as propriedades termofísicas caracterizadas. O solo é um material composto, tendo como atributos mecânicos, a alta dureza dos grãos e boa resistência mecânica, algo que dificultou muito os processos de moagem e peneiração de algumas amostras. Em larga escala, peneirações dos grãos dos solos abaixo em 38 µm e especialmente em 25 µm não eram viaveis pelo tempo de peneiragem, devido às características mecânicas da formação do solo, que se devem aos processos de ruptura e modificações da estrutura da rocha matriz.

A fase da onda térmica é afetada pela espessura da amostra e frequência de modulação, portanto, se o intervalo de espessuras ou o intervalo de frequências estivessem produzindo alguma forma incorreta de leitura, as propriedades termofísicas das amostras poderiam ser encontradas contaminadas.

As medidas na amostra de solo da ordem Latossolo Vermelho LE629P033, coletada na camada horizontal HA, no estado seco, foram repetidas nos respectivos

intervalos de espessuras: de 50 até 1200 μ m e de 100 até 600 μ m, para o intervalo de frequência estabelecido entre 0,61 a 40 Hz. Os resultados dos ajustes característicos das fases deslocadas estão exibidos nas Figuras 51.a e 51.b. A espessura de 20 μ m foi desconsiderara por ser menor do que o tamanho dos grãos peneirados.

As Figuras 50.(a) e 50.(b) mostraram que a diferença de fase obtida no experimento, até a utilização do limite de 1200 µm, se fixou em 28 graus, abrangendo de maneira mais completa o limite termicamente grosso para amostra, enquanto que nas medidas usando a espessura limite até 600 µm a variação da fase ficou estabelecida em 18 graus.



Figura 50. (a)- Ajuste da fase usando o modelo da amostra opaca para o Latossolo LE629P033, variando a espessura no intervalo de 50 até 1200 μm ; (b)- Ajuste da fase usando o modelo da amostra opaca para o Latossolo LE629P033, variando a espessura no intervalo de 100 até 600 μm.

A efusividade térmica, a condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica, encontradas para esta amostra estão apresentadas na Tabela 10.

limite de espessura (µm)	$\begin{pmatrix} e_s \\ \left(10^{-3} \frac{W \cdot \sqrt{s}}{cm^2 \cdot K}\right) \end{pmatrix}$	$\binom{k_s}{\left(10^{-3}\frac{W}{\text{cm. K}}\right)}$	$ \frac{\rho_s c_{ps}}{\left(\frac{J}{cm^3. K}\right)} $
50 - 1200	103 ± 6,70	$6,2 \pm 0,8$	1,7 ± 0,3
100 - 600	200 ± 10,5	9,4 ± 1,1	$4,3 \pm 1,0$

Tabela 10- Propriedades termofísicas do Latossolo LE629P033, extraído do horizonte HA emestado seco, modificando o intervalo de espessura das amostras durante as aquisições.

No limite de 100 até 600 µm, observa-se o conflituoso resultado da elevada capacidade térmica volumétrica, mas no intervalo que se limitava até 1200 µm de espessura, a capacidade térmica volumétrica obtida permaneceu na margem de erro da capacidade térmica volumétrica calculada pelo produto da densidade aparente e método de relaxação térmica, descrita na Tabela 8.

Por precausão com a espessura de 50 µm, foi escolhido realizar as próximas medições no intervalo de 100 até 1200 µm. Neste intervalo, a incerteza relativa encontrada ficou ligeiramente menor do que nas outras espessuras.

Nesta técnica, quanto maior for à variação da espessura e o limite nas varreduras e frequência, maior é a possibilidade de se obter a caracterização dos limites térmicos fino e grosso. Para confirmar a adequação desta escolha do limite da espessura, a hematita em estado seco foi novamente medida, e o resultado adquirido para esta caracterização está exposto no gráfico da Figura 51.

A efusividade térmica encontrada foi de, $(104 \pm 0.80) \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \sqrt{\text{s}/\text{cm}^2}$. K, a condutividade térmica foi equivalente a $(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}$. K, e $\rho_s c_{ps} = (3.2 \pm 0.3) \text{ J/cm}^3$. K. Comparando estes resultados da hematita com as propriedades termofísicas citadas na Tabela 3, é visto que houve uma boa concordância entre os valores nesta caracterização experimental.



Figura 51- Diferença da fase da hematita variando a espessura no intervalo de 100 até 1200 μm, no experimento da TWI. Ajuste realizado por meio da equação (41).

Os resultados das propriedades termofísicas médias encontradas para as amostras das ordens dos solos PV, RQ, LE e NV coletadas em HA e em HB, no estado seco e medidos nas espessuras de 100, 200, 600 e 1200 µm estão apresentados nos gráficos das Figuras 52.(a) (difusividade térmica), 52.(b) (condutividade térmica), 52.(c) (capacidade térmica volumétrica) e 52.(d) (efusividade térmica).

O comportamento da difusividade térmica e da condutividade térmica seguiu de modo mais acentuado a mesma tendência da caraterização descrita nas seções 6.3.2 e 6.3.4. A estrutura cristalina dos minerais podem diferenciar os solos mais ou menos condutivos e difusivos. A incorporação da matéria orgânica no horizonte HA, provavelmente aumentou a difusividade térmica e a condutividade térmica. A boa ou má natureza térmica condutiva de um material é determinada por meio das ligações em sua estrutura atômica e/ou molecular. Os metais, por exemplo, são excelentes condutores de calor, por causa da fraca ligação eletrônica, permitindo assim que os elétrons se desloquem livremente e rapidamente no meio. Por outro lado, os solos, minerais, madeira, vidro e diversos outros materiais, são péssimos condutores de calor, porque os elétrons possuem forte facilidade para ligação molecular e iônica, por meio das ligações dipolares.



Figura 52. (a) Difusividade térmica média de cada ordem e textura ; (b). Condutividade térmica média de cada ordem e textura ; (c). Capacidade térmica volumétrica média de cada ordem e textura ; (d). Efusividade térmica média de cada ordem e textura.

A natureza termicamente isolante do solo afeta diretamente o parâmetro de regulação de aquecimento na superfície de contato, ou seja, a efusividade térmica. Devido à baixa efusividade térmica, o solo consegue reter o calor por mais tempo, permitindo que a oscilação da temperatura superficial seja menos veloz, barrando

assim as bruscas oscilações produzidas por mudanças climáticas e ciclos diários, nos quais os solos encontram-se constantemente expostos.

Com a comparação dos valores encontrados para capacidade térmica volumétrica (Figura 52.c) neste intervalo de espessura, com os valores calculados na Tabela 8, verificou-se que ocorrreu uma boa corcondância, dentro da margem de erro, entre os resultados retirados por TWI em relação aos resultados extraídos das medidas gravimétricas e de relaxação térmica.

Os solos argilosos são menos densos do que os solos arenosos, porém os resultados apontaram que o calor específico dos solos é ligeiramente maior em HB. O gráfico da Figura 52.(c) indicou uma tendência, na qual, os Argissolos Vermelhos (PV) e Neossolos Quarzarênicos (RQ) possuem a capacidade térmica volumétrica mais elevada em relação aos Latossolos Vermelhos-Escuros (LE) e Nitossolo Vermelho (NV), de modo, que a densidade possa ter tido maior influenciado resultado adquirido por TWI.

6.4. CARACTERIZAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DOS ARGISSOLOS VERMELHOS NOS HORIZONTES HA E HB VIA OPC

Doze amostras secas de Argissolo nas camadas HA e HB (Tabela 5) foram mensuradas no experimento da Célula Fotoacústica Aberta. As varreduras de frequência foram realizadas no intervalo de 10 até 220 Hz. As Figuras 53.(a) e 53.(b), apresentam os gráficos da magnitude e da fase do sinal fotoacústico para amostra 436P095, coletada na camada HB.



Figura 53. (a). Curva de aquisição da magnitude do sinal fotoacústico para amostra do Argissolo ; (b). Curva da fase do sinal fotoacústico.

A magnitude do sinal fotoacústico foi corrigida pela função de transferência do microfone de eletreto e em seguida, o gráfico de $\ln(fS_c)$ em função de \sqrt{f} foi plotado (Figura 54) para que o coeficiente de inclinação (*b*) pudesse ser determinado, e finalmente a difusividade térmica calculada.



Figura 54- Na OPC, a difusividade térmica foi encontrada por meio da linearização da curva $ln(fS_c)$ por \sqrt{f} .

Para todas as amostras de Argissolo em ambas as camadas horizontais HA e HB, a difusividade térmica encontrada situou-se entre o intervalo de 6,5 até 9,5.10⁻³ cm²/s, com aproximadamente 10 % de incerteza relativa, sem nenhuma tendência comportamental para os horizontes HA e HB, como descrita na tabela 11. O melhor ajuste no gráfico ocorreu no intervalo de frequência de 57 a 120 Hz. Acima de 120 Hz, a curva de ajuste tem o comportamento modificado, possivelmente devido a maior influencia dos efeitos termoelástico e fotobárico.

Comparando as difusividades térmicas determinadas pela OPC, com as difusividades térmicas encontradas para os Argissolos por meio da TWI, tanto nos estados armazenados e secos, nos limites de espessura que iam até 600 ou 1200 μ m, foi possível observar que existe uma concordância com relação à ordem de gradeza para difusividade do solo, em 10^{-3} cm²/s, mas os valores absolutos da OPC parecem estar um pouco superestimados. O modelo RG para OPC é

usualmente aplicado a materiais não porosos e pulverizados, que asseguram a total vedação da célula fotoacústica. A confecção dos bastidores preenchidos com pó demonstrou a capacidade que a técnica tem em detectar o sinal fotoacústico gerado por estas amostras, mas ainda não há um modelo adequado, que considere, por exemplo, as propriedades térmicas e espessura do material confeccionado para servir de porta amostra, e nem mesmo as propriedades da cola utilizada para fechar os bastidores.

código da amostra (HA)	$\frac{\alpha_s}{\left(10^{-3}\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}\right)}$	código da amostra (HB)	$\frac{\alpha_s}{\left(10^{-3}\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}\right)}$
439P054	9,4 ± 0,8	410P097	9,2 ± 0,6
450P097	$8,7\pm0,6$	436P095	$9,4\pm0,8$
512P212	$7,9\pm0,7$	441P059	$7,3\pm0,5$
523P086	6,7 ± 0,2	516P190	8,1 ± 0,4
613P076	6,3 ± 0,4	619P080	8,6 ± 0,7
616P084	$6,5\pm0,5$	623P072	$8,6\pm0,8$

Tabela 11- Difusividade térmica encontrada por OPC.

É importante ressatar que apesar da dificuldade enfrentada para caracterização termofísica dos solos, em virtude de sua dependência com diversos fatores ambientais, porosidade, e de natureza trifásica, foi possível, por duas técnicas fototérmica e fotoacústicas conhecidas, obter a geração e detecção de ondas térmicas e acústicas, e consequentemente encontrar valores de parâmetros térmicos tão próximos. Este conhecimento agregado é de enome é de enorme valor científico, porque assegura que vale a pena seguir por este caminho na especificação das propriedades dos solos e minerais.

6.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLOS ENCONTRADAS POR BRISTOW, OLABUNJOYE, MOTA, SAUER E CARSLAW

Embora seja importante para trabalhos realizados nas áreas da Agronomia, Ciências dos Solos, Engenharias, Micrometerologia e diversas outras área das ciências naturais e tecnológicas conhecer as propriedades térmicas dos solos, raramente estes materiais são medidos em uma base de rotina. Os motivos não são claros, mas podem estar relacionados com a falta de instrumentação adequada para as medições e complexidade na organização do material.

Com o avanço científico tecnológico da eletrônica e dos métodos numéricos e de programação, houve em um aperfeiçoamento instrumental, permitindo assim uma associação das teorias do calor instantâneo e do pulso de calor de curta duração usada nos experimentos que envolvem aplicação de calor no solo.

BRISTOW e seus colaboradores (1994) utilizaram o método da sonda dual, para mensurar as propriedades termofísicas do solo de textura arenosa Sandfly, extraídos de solos estadunidenses (EUA), no qual variando o volume de água no solo entre 9 e 40 %, encontrou que a condutividade térmica se estabelecia entre (10 a 23).10⁻³ W/cm.K, a difusividade térmica medida determinada no intervalo de $\alpha_s = (8 - 9).10^{-3}$ cm²/s e a capacidade térmica volumétrica obtida foi de 1,2 até 2,6 J/cm³.K.

Anos depois, a equipe de colaboradores de BRISTOW (2001) empregaram a técnica da sonda dual para medir os solos secos em estufa de textura arenosa Clayton e de textura argilosa Clarinda, ambos estadunidenses, ajustando os resultados por teoria do pulso de calor e do calor instantâneo. Nos solos secos, as propriedades termofísicas encontradas foram $k_s = 3$. 10^{-3} W/cm.K, $\alpha_s = 2,3.10^{-3}$ cm²/s e $\rho_s c_{ps} = 1,3$ J/cm³.K, enquanto que para os solos Clarinda, os resultados ficaram estabelecidos em $k_s = 2$. 10^{-3} W/cm.K, $\alpha_s = 1,9.10^{-3}$ cm²/s e $\rho_s c_{ps} = 0,9$ J/cm³.K.

OLABUNJOYE e colaboradores (2012) utilizaram a técnica da sonda dual nos solos tropicais nigerianos. As medidas foram realizadas em solos da ordem Neossolo Quarzarênico extraídos em uma profundidade do horizonte HC à 1,5 m, e a condutividade térmica encontrada ficou no intervalo de 10 até 25.10⁻³ W/cm.K, o

intervalo estabelecido para difusividade térmica foi de 5 até 6 . 10^{-3} cm²/s e $\rho_s c_{ps} = (0, 2 - 0, 4)$ J/cm³.K

Utilizando a OPC, Mota e seus colaboradores (2010) mediram a difusividade térmica das amostras de argilas, que foram coletadas na profundidades de 1,2 até 2,7 m do estado do Rio de Janeiro (Brasil). As argilas foram prensadas por 900 ton e passaram por um tratamento térmico no intervalo de temperatura de 300 até 1100 °C. Os resultados médios para α_s foram determinado nos intervalos de (1-4). 10⁻³ cm²/s.

Por meio do método do calor transiente (2012), obtiveram a condutividade térmica de solos saturados arenosos, em $k_s = (6 - 40)$. 10^{-3} W/cm.K, e para os solos argilosos saturados a condutividade térmica obtida esteve entre $k_s = (6 - 23)$. 10^{-3} W/cm.K. Os solos analisados foram coletados de território europeu.

No pretente trabalho, em média as propriedades termofísicas encontradas por métodos fototérmicos e fotoacústicos nos solos tropicais paranaenses extraídas dos horizontes HA e HB foram estabelecidas entre $k_s = (3 - 10)$. 10⁻³ W/cm.K, a difusividade térmica, $\alpha_s = (1 - 5)$. 10⁻³ cm²/s e a capacidade térmica volumétrica foi determinada no intervalo de 1,3 até 2,1 J/cm³.K

7. CONCLUSÃO

A técnica TWI descrita neste trabalho, utilizando luz branca como fonte de excitação, rendeu as medições da flutuação da temperatura superficial nas amostras de solos e de hematita, o que permitiu a caracterização simultânea da efusividade térmica e difusividade térmica para estas amostras, nos horizontes de profundidades diferentes dos solos e de diferentes texturas, evidenciando a influência que a umidade exerce sobre as propriedades termofísicas dos solos.

Os resultados adquiridos por meio do experimento da TWI mostraram que os solos arenosos e arenosos médios, cuja composição mineral predominante é formada por SiO₂ e Al₂Si₂O₅(OH)₄, tanto nos estados secos ou armazenados, são mais condutivos e difusivos termicamente do que os solos argilosos, do qual sua constituição mineral predominante são os óxidos Fe₂O₃ e FeO(OH). O aumento das propriedades de transporte térmico dos solos não acompanhou a mesma proporção dos minerais predominantes isolados, em virtude da constituição dos demais minerais secundários e primários que também compõe o solo, da incorporação de matéria orgânica existente e da fração porosa.

Os resultados nos levaram a concluir que na camada horizontal, empobrecida de matéria orgânica, a difusividade térmica e condutividade térmica apresentaram-se menores do que nas camadas superficias. Este resultado é importante porque mostra que no horizonte HA, o calor tende a se distribuir mais rapidamente, aquecendo a superfície do solo.

Os solos, de modo geral, são bons isolantes térmicos, e materiais de baixa efusividade e capacidade térmica. Esta propriedade é relevante porque garante a vitalidade, conservação estrutural do solo, e conservação das atividades biológicas e hidraúlicas. Se o solo fosse um material que não tivesse habilidade para conservar energia térmica durante um bom período de tempo, ou fosse um bom condutor térmico, este sofreria enorme desgaste, e a atividade biológica se tornaria praticamente inexistente, devido às flutuações bruscas da temperatura do clima, resultante da constante exposição à radiação solar, e mudança nos ciclos diurnos e noturnos. A água acumulada nas camadas mais profundas também evaporaria com maior rapidez e o transporte dos íóns e nutrientes ficaria comprometido. Caso o solo

fosse um bom condutor e material de alta efusividade térmica como os metais, por exemplo, não haveria a possibilidade do crescimento e nutrição de plantas e vegetais.

Medidas gravimétricas também foram feitas para obter as estimativas da umidade, densidade aparente, densidade de partícula e porosidade dos solos paranaenses. A umidade natural para todos os solos ficou próxima a 30 %, e o teor mínimo da umidade, após a secagem do solo em estufa fixou-se em uma porcentagem inferior a 6 %. Infelizmente não foi possível o controle da umidade durante as medidas realizadas pelos sistemas fototérmicos, mas os resultados extraídos por TWI revelaram que o aumento do teor de água nos poros acelera a difusão e condução do calor nos solos, elevando sua capacidade de armazenar enegia térmica.

O método da pipeta auxiliou na identificação das densidades dos solos. A densidade aparente e densidade de partícula dos solos de textura argilosa e muito argilosa encontradas situaram-se aproximadamente em 1,35 g/cm³, e (2,3 – 2,5) g/cm³ respectivamente, a densidade aparente dos solos das texturas arenosa média e arenosa oscilou entre 1,4 a 1,9 g/cm³, e a densidade de partícula, variou aproximadamente de 2,5 a 2,7 g/cm³. Para areia, as densidades, ρ_{sapar} e ρ_{spart} encontradas foram de 2,0 g/cm³ e 2,5 g/cm³. Solos de menor densidade são mais porosos, devido sua grande pegajosidade dos grãos de argila que formam diversos microporos em seus aglomerados, totalizando um volume maior de espaços vazios em sua constituição.

Por meio das medidas da densidade aparente e do calor específico via método de relaxação térmica, foi possível calcular o produto da capacidade térmica volumétrica, e ao compararmos com os valores alcançados por meio da TWI, nos permitiu uma estratégia para encontrar o intervalo de espessura mais apropriado para caracterização do experimento.

Finalmente, foram utilizados os bastidores de pó no sistema da OPC, de iluminação do sinal traseiro, para caracteriz a difusividade térmica dos Argissolos nos horizontes HA e HB. Em comparação, os resultados apresentaram a mesma ordem de grandeza, de 10^{-3} cm²/s, determinada pelas técnicas fototérmicas e fotoacústica.

8. PERSPECTIVAS

Este trabalho propicia duas principais perspectivas. A primeira se trata da necessidade do controle da umidade dos solos, e de materiais hidrofílicos, de modo geral nos sistemas fototérmicos. No mercado existem sistemas que permitem a medida da umidade em função da temperatura para grãos e sementes, e sondas duais que mensuram o volume de água por meio da introdução direta dos eletrodos nos solos. Investigar meios, e planejar sistemas que acoplados à TWI e à OPC que possibilitem obter a leitura da flutuação superficial da temperatura e da oscilação das ondas de pressão, e simultaneamente, detectar o teor de umidade durante o experimento permitirá uma melhor associação da caracterização dos parâmetros de transporte e armazenamento da energia térmica em função da umidade.

A outra pespectiva se refere à valorizarização da possibilidade de caracterização dos solos, no estado pulverizado por técnicas fototérmicas. Sistemas que além de caracterizar termofisicamente as classes dos solos, observem também, os atributos de solos queimados, com maior concentração e incorporação de salinização, solos em estágio de erosão, exposição aos resíduos tóxicos, e contaminantes de modo geral, e ao longo do mundo, examinar a caracterização dos solos de lugares de climas diferentes, semiáridos, temperados, frios, sujeitos ao acúmulo de gelo por neve, auxiliariam também no acompanhamento do tratamento da vitalidade ou revitalidade destes solos.

Futuramente, maiores investimentos em sistemas de produção especializados que garantam o controle e regularização adequados das condições edafoclimáticas precisam ser aplicados para otimização das produções agrícolas. Atualmente, países como Japão, Índia e Egito estão usando estufas tecnológicas que permitem o controle climático adequado para produção das culturas de batatas, tomate e beringela, visando menor perda na produção, e melhor qualidade dos produtos. No Brasil, as alterações climáticas são as maiores responsáveis pelas perdas de produção agrícolas. No verão, as chuvas excessivas deterioram as hortaliças e criam condições proprícias para o aparecimento de doenças. Em contrapartida, os ventos do inverno e baixas temperaturas acabam prolongando o ciclo dessas culturas.

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, T., et al, Measurement and oxide and porous modeling of iron ore thermal conductivity for dense iron agglomerates in step wise reduction, **ISIJ INT**, v. 32, n. 7, p. 829-837. April. 1992.

ALMOND, D.; PATEL, P., **Photothermal Science and Techniques**. London: Chapman and Hall, 1996. 235 f.

ALMOND et al., An evaluation of the suitability of thermal wave interferometry for the testing of plasma sprayed coatings. **NDT INTERNATIONAL**. v. 18, n.1, p. 17-24. Feb. 1985.

AMADI et al., Assessment of the Geotechnical Properties of Lateritic Soils in Minna, North Central Nigeria for Road design and Construction. **AM J MIN MET**, v.3, n.1, p.15-20, Jan. 2015.

ARAGÃO et al., Metodologia Geofísica Aplicada ao Estudo Arqueológico dos Sítios Bittencourt e Jambuaçu, Estado do Pará. **REV BRAS GEOF**. v.28, n.2, p. 249-263, março, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento portland. 2ª ed. São Paulo, 2002. 28 f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 6457: Amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. Rio de Janeiro, 1986. 9 f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT)___**NBR 6502: Rochas e solos.** Rio de Janeiro, 1995. 18 f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT)___**NBR 6508: Determinação da massa específica dos grãos**. Rio de Janeiro, 1984. 8.f

ASTRATH. F. B. G. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS ODONTOLÓGICOS UTILIZANDO A TÉCNICA FOTOACÚSTICA COM CÉLULA ABERTA. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá. 2007.

ASTRATH et al., Open photoacoustic cell for thermal diffusivity measurements of a fast hardening cement used in dental restoring. **J APPL PHYS**. v. 111. p. 014701(1-12). Dec. 2012.

BACHMANN et al., Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures. **INC INSTRUMENTS**. v. 43, n.2, p. 205-209. Nov. 1972.

BALDWIN, M.; KELLOGG, C. E. e THORP, J., Soil classification. In: ____ ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. **SOILS and MEN**. Washington, D.C., v.2, n. 398, 75^a ed, 1938. 1232 f.

BARIK et al., Compressive behavior of soils as affected by aggregate size with diferentes textute in Turkey. **INTERNATIONAL JOURNAL ANIM PLANT SCI**. v.21, n.2. p. 186-192. 2011.

BENDADA A., Sensitivity of thermal-wave interferometry to thermal properties of coatings: application to thermal barrier coatings, **MEAS SCI TECHNOL**, v. 13, n. 12, p. 1946-1951. Nov. 2002.

BENNETT, C. A.; PATTY, R. R., Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect, **APPL OPTICS**, v. 21, n. 1, p. 49-54. Jan. 1982.

BENTO et al., Thermal and optical characterization of the calcium phosphate biomaterial hydroxyapatite, **J APPL PHYS**, v.79, n.9, p. 6848-6852, May. 1996.

BENTO et al., On the Application of the Photoacoustic Methods for the Determination of Thermo-Optical Properties of Polymers. **J BRAZ PHYS**. v.32. n.2B. p. 483-494. June. 2002.

BHERING et al., **"Mapa do Solo do Paraná, Legenda Atualizada"**. 4 f. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2006.

BRISTOW et al., A small multi-needle probe for measuring soil thermal properties, water content and electrical conductivity, **COMPUT ELECTRON AGR**, v. 31, n. 3, p. 265-280, May. 2001.

BRISTOW et al., Measurement of soil thermal properties with a dual-probe heatpulse technique, **SOIL SCI. SOC. AM. J**, v. 58, n. 5, p. 1288-1294. May. 1994.

CALDERÓN et al., Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors, and thin materials. **J APPL PHY**. v. 84. p. 6327-6330. Ago. 1998.

CÂMARA, C. L. J., **Avaliação da Compactação do Solo por meio de um Ensaio Odométrico**. 73 f. Dissertação (Mestre em Ciência do Solo). Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Semiárido. Mossoró. 2012.

CAMPBELL et al., Probe for measuring soil specific heat using a heat-pulse method, **SOIL SCI SOC AM J**, v. 55, n. 1, p. 291-293, Dec. 1990.

CARNEIRO, C. O., **Diretrizes para a Execução de Ensaios de Laboratório de Solos - TC 956**. 29 f. Relatório Técnico. Centro Federal da Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba. 1996.

CAPUTO, H. P., **Mecânica dos Solos e Suas Aplicações**. 6^a ed, v.1, São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 1988. 234 f. CARTER, M. R., Researching structural complexity in agricultural soils, **SOIL TILL RES**, v.79, n.1, p. 1-6, Sep. 2004.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C., **Conduction of Heat in Solids**. London. 2^a ed: Oxford Univ. Press. 1955. 510 f.

CHUNG, K. P.; JACKSON, M. L., Thermal diffusivity of low conductivity materials, **IND ENG CHEM**, v. 46, n.12, p. 2563-2566. Dec. 1954.

CEZAR. E., **Discriminação de classes de solo, quantificação de atributos e determinação do comportamento espectral de minerais de ferro e argila esmectítica utilizando espectrorradiometria difusa**. 164 f. Tese (Doutorado em Agronomia), Programa de Pós-Graduação em Agronomia, na Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

DANTAS, M., Solo. Disponível em:

http://professormarcianodantas.blogspot.com.br/2011/08/solo.html. Acesso em 04 set. 2016.

Base de Dados de Substâncias GESTIS do <u>IFA</u>, <u>Registro de Aluminiumhydroxid</u>. Disponível em:

http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/003800.xml?f=templates\$fn=default .htm\$3.0_. Acesso em 01 nov 2016.

De VRIES, D. A., **Thermal Properties of Soils**, 2^a ed, Amsterdam: W.R. van Wijk, 1963, 330 f.

De VRIES, D. A.; PECK, A. J., On the Cylindrical Probe Method of Measuring Thermal Conductivity with Special Reference to Soils. I. Extension of Theory and Discussion of Probe Characteristics, **AUST J PHYS**, v. 11, p. 255-271, Dec. 1957.

DHARIA, A.; ZEITOUN, A., Dragonite[™] Halloysite and Goethite: Minerals for Non Halogenated Flame Retardancy and Smoke Suppression. Disponível em:

< <u>http://appliedminerals.tempwebpage.com/images/uploads/events</u> <u>presentations/Applied_Minerals_-_FR_JUNE14.pdf</u>>. Acesso em 01 ago. 2016.

EBELING, A. G., **Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos**, 142 f, Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédia, 2010.

ELECTRET CONDENSER MICROPHONE. Data Sheet. MODEL: CMA-4544PF-W, p.1-4. 2013. Disponível em: <u>http://www.cui.com/product/resource/cma-4544pf-w.pdf</u>. Acesso em 16 ago 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual** dos Métodos de Análises dos Solos. Rio de Janeiro, 1997. 221 f.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. Rio de Janeiro, 2006. 306 f.

ESPINOSA et al., Thermal Effusivity of Vegetable Oils Obtained by a Photothermal Technique. **INT J THERMOPHYS**. v. 35, n. 9. p. 1940-1945. Jan. 2013.

FALCÃO. E. A., Utilização da Espectroscopia de Lente Térmica e Calorimetria de Relaxação Térmica para o Estudo de Materiais Eletro-Ópticos em Função da Temperatura. 61 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. 2002.

FAVRO et al., Imaging the early time behavior of reflected thermal wave pulses, **PROC SPIE THERMOSENSE XVII**, v. **2473**. p. 162-166. April.1995.

FRAUNDORF, P., Heat capacity in bits, AM J PHYS, v. 71, n. 11, p. 1142, Oct. 2003.

FRO, K., **Measuring and modeling of soil termal properties and ground heat flux at two different sites at Lena Delta**, **Siberia**, 99 f, Thesis, Instituit Fur Geographie, Universitat Leipzig, Leipzig, 2011.

GALOVIC et al., **Thermal wave microscopy: fundamentals and applications. In: Microscopy: Science, Technology, Applications and Education A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.)**, Belgrade, 2010, p. 1506-1505.

GIASSON et al., Morfologia do Solo. Porto Alegre: AgroLivros. 2007. 66 f.

GUARIZ et al., Variação da umidade e da densidade do solo sob diferentes coberturas vegetais. Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, INPE, p. 7709-7716, abril. 2009.

HEIDEMANN et al., Ciclos de Modelagem: uma alternativa para integrar atividades baseadas em simulações computacionais e atividades experimentais no ensino de Física. **CAD BRAS ENS FIS**, v. 29, n. 2: p. 965-1007, out, 2012.

INGERSOLL et al., Heat conduction with Engineering, Geological and other Application, **Q J ROY METEOR SOC**, v. 81, n. 350, p. 647-648. Dec, 1955.

JACKSON, R. D.; KIRKHAN, D., Method of measurement of the real thermal diffusivity of moist soil, **SOIL SCI SOC AM J**, v. 22, n. 6, p. 479-482, Sept, 1958.

JAKCSON, R. D.; TAYLOR, S. A., **Thermal conductivity and diffusivity: Methods of soil analysis, part 1**, 2^a ed, Madison: American Society of Agronomy. 1986.

JONES, F. E.; HARRIS, G. L., ITS-90 Density of water formulation for volumetric standards calibration, **J RES NATL INST STAND TECHNOL**, v. 97, n. 3, p. 335-340, May. 1992.

LACHAINE, A., POULET, P., Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film. **APPL PHYS**. v. 45, n.9, p. 953-954. Nov. 1984.

LACLAU et al., Dynamics of soil exploration by fine roots down to a depth of 10 m throughout the entire rotation in Eucalyptus grandis plantations. **FRONT PLANT SCI**. v.9, n.4, p. 243-255. July. 2013.

LANGER et al., Thermal conductivity of thin metallic films measured by photothermal profile analysis, **REV SCI INSTRUM**, v. 68, n. 3, p. 1510-1513, Dec. 1996.

LARSON et al., **Mechanics and Related Processes in Structured Agricultural Soils**, 1^a ed, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1989, 274 f.

LEPSCH, I. F., **Formação e Conservação dos Solos**. Rio de Janeiro: Oficina de Textos. 2^a ed, 2010. 216 f.

LEV et al., Principles, structure and prospects of the new Russian soil classification system. **EUROPEAN SOIL BUREAU**. v.7, p. 29-34.1997.

LIMA et al., Characterization of the termal properties of gases using a thermal wave interferometer, **REV SCI INSTRUM**, v. 71, n. 7, p. 2928-2932. July. 2000.

LIMA, M. R., **DIAGNÓSTICO E RECOMENDAÇÕES DE MANEJO DO SOLO: ASPECTOS TEÓRICOS E METODOLÓGICOS**. Projeto de Extensão. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola. Curitiba. Universidade Federal do Paraná, 2006. 341 f.

LIMA, V. C., LIMA, M. R e MELO, V. F. **Conhecendo os principais solos do Paraná**. Curitiba, 2012.18 f.

LORENZO, M., Pedologia – Morfologia: Estrutura do Solo, Disponível em:

< <u>https://marianaplorenzo.com/2010/10/16/pedologia-%E2%80%93-morfologia-estrutura-do-solo/>. Acesso em</u> 19 set 2016.

LORENZO, M, Pedologia – Morfologia: Textura do Solo. Disponível em:

">https://marianaplorenzo.com/2010/10/15/pedologia-textura-do-solo/>. Acesso em 14 abril 2016.

MACIEL, J. A. N., **Caracterização Térmica dos Solos**, 71 f, Dissertação (Mestrado em Tecnologia Energética), Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

MAPA, P. S., Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Curso de Pós-Graduação em Metalúrgica e Minas. Área de concentração: Tecnologia Mineral. Belo Horizonte. 2006.

MAPFUMO et al., Forage growth and yield components as influenced by subsurface compaction. **AGRON J**, v.90, n.4, p.805-812. June. 1998.

MARÍN, E., The role of thermal properties in periodic time-varying phenomena. **EUR J PHYS**. v. 28, p. 429–445, March. 2007.

MARIUCCI et al., Effective Thermal Diffusivity Study of Powder Biocomposites via Photoacoustic Method. **BRAZ J PHYS**. v. 45, n.5, p. 525-531. Oct. 2015.

MARIUCCI, V. V. G., Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e seu Comportamento na Liga Magnetocalórica, Gd_{5,09}Si _{2,03}Ge_{1,88}, 123 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

MARIUCCI, V. V. G., **Estudo da Difusividade Térmica de Compósitos Biocompátiveis, Materiais Magnétocalóricos, eIntermetáicos via Sinal Fotoacústico Traseiro**, 117 f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

MARQUEZINI, M., MIRANDA, L., e VARGAS, H., Open Photoacoustic Cell Spectroscopy. **MEAS SCI TECHNOL**. v.2, n.4, p.396-401. 1990.

<u>McQUEEN, D.H.</u>, A simplified open photoacoustic cell and its applications. <u>J PHYS</u> <u>E.</u> v.6, n.8, p.738-747. Aug. 1983.

McDONALD, F. A.; WETSEL, G. C. J., Generalized theory of the photoacoustic effect. **J APPL PHYS**. v.49, p. 2313-2322. April. 1978.

McDONALD, H. J.; SELTZ, H., The Heat Capacities of Titanium Dioxide from 68-298°K. The Thermodynamic Properties of Titanium Dioxide, *AM CHEM SOC*, v. 61, n.9, p. 2405–2407. Sep.1939.

MEDINA et al., Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. **J NON-CRYS SOLIDS**. v. 304, n.1, p.299-305. June. 2002.

MELO, W. L. B.; FARIA, R.M., Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids. **J APPL PHYS**, v. 67. n. 26, p. 3892-3894. Dec. 1995.

MESQUITA et al., Open photoacoustic cell: Applications in plant photosynthesis studies, **INSTRUM SCI TECHNOL**, v. 34, n.1, p. 33-58. Feb. 2007.

MICHOT et al., Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: evolution with thermal treatment, **J EUR CERAM SOC**, v. 28, n. 15, p. 2639–2644. April. 2008.

MO/IGAARD, J.; SMLTZER, W. W., Thermal Conductivity of Magnetite and Hematite. **J APPL PHYS**. v.42. n.9. p. 3644-3647. Aug, 1971.

MONDARDO, M. L., A dinâmica migratória do Paraná: o caso da região Sudoeste ao longo do século XX. **R BRAS EST POP**. v.28, n.1, p.103-131, jan/jun.2011.

MOORE, R. E., Water conduction from shallow water tables, **HILGARDIA**, v. 12, n. 6, p. 383-426. March. 1939.

MOTA et al., **Investigação fototérmica de argila vermelha:** medidas de propriedades térmicas e estruturais. CERÂMICA. v. 56. n. 337. p. 1-8. jan-mar. 2010. NANNI, M. R., **Dados radiométricos obtidos em laboratório e no nível orbital na caracterização e mapeamento de solos**. 365 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"- ESALQ/USP, Piracicaba. 2000.

NOGUEIRA, E. S., **Montagem e Aplicação da Interferometria de Ondas Térmicas ao Estudo de filmes Espessos e Imagens de Defeitos em Sólidos Amorfos**, 79 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

NUGLISCH et al., **Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of two antifungal agents through the human nail**. J PHYS IV FRANCE. v. 125. p.631-633. June. 2005.

NUSSENZVEIG. H. M., **Curso de Física Básica: Fluidos, oscilações e ondas de calor**. São Paulo, v.2, 4^a ed: Edgard Blucher LTDA. 2002. 314 f.

OLADUNJOYE, M. A.; SANUADE, O. A., Thermal Diffusivity, Thermal Effusivity and specific Heat of Soils in Olorunsogo Power Plant, Southwestern Nigeria. **IJRRAS**. v 13, n.2, p. 502-521. Nov. 2012.

OLIVER, D. C., Subsurface Geologic Formations and Site Variation in Upper Sand Hills of South Carolina, **J FOREST**, v. 76, n. 6, p. 352-354(3), June. 1978.

OPSAL, J., ROSENCWAIG, A. e WILLENBORG, D. L., Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection. **APPL OPT**, v.22, n.20, p. 3169-3176. Oct. 1983.

PAIN, H. J., **The Physics of Vibrations and Waves**. London: John Wiley & Sons Ltd. 1968. 241 f.

PEREIRA et al., On the use of the open photoacoustic cell technique for studying photosynthetic O_2 evolution of undetached leaves: Comparison with Clark-type O_2 electrode. **REV SCI INSTRUM**. v.65, n. 5, p. 1512-1516. May. 1994.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M., Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending. J APPL PHYS. v. 62, p. 2955-2959. Oct. 1987.

PICOLLOTO et al., Non-destructive thermal wave method applied to study thermal properties of fast setting time endodontic cement. **J APPL PHYS**, v. 114, p. 194701(1-10). Nov. 2013.

PREVEDELLO, C. L., **Física do Solo com Problemas Resolvidos**. Curitiba: Salesward-Discovery. 1996. 496 f.

RAMAMURTHY et al., A classification of studies on properties of foam concrete. **CEMENT CONCRETE RES**. v. 31, p.388-396. 2009.

RAMIRES et al., Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water, **J PHYS CHEM REF DATA**, v. 24, n. 3, p. 1377-1381. July. 1995.

ROSENCWAIG. A.; GERSHO, A., Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment. **SCIENCE**, v. 190, n. 7, p. 556-557. Nov. 1975.

ROSENCWAIG. A.; GERSHO, A., Theory of the photoacoustic effect with solids. J APPL PHYS, v. 47, n. 64, p. 63-69. Jan. 1976.

SACHT et al., Avaliação da condutividade térmica de concretos leves com argila expandida. **REVISTA DA MATÉRIA**, v. 15, n. 1, pp. 031 – 039, março, 2010.

SAEEDIAN et al, Specific Heat Capacity of TiO₂ Nanoparticles, **J COMPUT THEOR NANOS**, v.9, n. 4, p. 616-620. April. 2012.

SALAZAR, A., On thermal diffusivity, **J EUR PHYS**, v. 24, n.4, p. 351-360. Nov. 2003.

SALAZAR, A., Energy propagation of thermal waves, **EUR PHYS J**, v. 27, n. 6, p. 1349-1355. Nov. 2006.

SALOMÃO, S. X. T., **Composição e Morfologia dos Solos.** Cuiabá, 2010. Disponível em

<<u>http://www.labogef.iesa.ufg.br/labogef/arquivos/downloads/Composicao_e_Morfologia_de_Solos_14984.pdf</u>.> Acesso em 14 abril. 2016.

SANCHEZ, E., **Propriedades Físicas do Solo e Produtividade de Soja em Sucessão a Plantas de Cobertura de Inverno**. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Área de Concentração em Produção Vegetal. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava. 2012.

SAUER, T. S., HORTON, R., **Soil Heat Flux**. 25 f. Technical Report. University of Nebrasca. Nebrasca. 2005.

SCHAETZL, R.; ANDERSON, S., **Soils: Genesis and Geomorphology**. Cambridge: Cambridge, 2005. 817 f.

SHINDE et al., Physical properties of hematite *-*Fe2O3 thin films: application to photoelectrochemical solar cells. **J SEMICONDUCTORS**, v.32, n.1, p. 013001(1-8). Jan. 2011.

TEIXEIRA et al., Desempenho do Tensiômetro, TDR e Sonda de Neutrôns na Determinação da Umidade e Condutividade Hidráulica do Solo**. R BRAS CI SOLO**, v. 29, p.161-168, abril, 2005.

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

VOET et al., **Fundamentos da Bioquímica – A vida em nível molecular**. 4^a ed. São Paulo: Artmed. 2014.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A., The nature of organic carbon in densityfractionated sediments in the Sacramento-San Joaquin River Delta (California). **BIOGEOSCIENCES**, v. 13. p. 567-582. Feb. 2016.

WANG et al., Influence of laser beam size on measurement sensitivity of thermophysical property gradients in layered structures using thermal-wave techniques, **J APPL PHYS**, v. 103, p. 0435101(1-8). April. 2008.

WEIDENFELLER et al., Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene. **Composites: Part A.** v. 35. P.423-429. Nov. 2004.

WIERENGA et al., Thermal Properties of a Soil Based Upon Field and Laboratoty Measurements, **SOIL SCI SOC AM J**, v. 33, n. 3, p. 354-360, Oct, 1969.

WILD, P. J, HUIJGEN, W.J. J e HEERES, H. J, Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin, **J ANAL APPL PYROLYSIS**, v. 93, p. 95-103, Oct. 2012.

APÊNDICE A - Coeficientes de Fresnel

Semelhante às ondas eletromagnéticas e acústicas, quando as ondas térmicas propagadas em um meio de índice de refração, n_1 , incidem sobre a interface, parte da energia consegue transpor a fronteira, sendo transmitida para o meio de índice de refração, n_2 , e parte não, regressando ao meio de origem na forma de reflexão da onda, como pode ser observado na Figura A.1.



Figura A.1- Esquema das direções das ondas térmicas incidentes, refletidas e transmitidas em uma interface plana. Desenho adaptado da obra de Almond e Patel (1996, p. 19).

Para descrever o comportamento da onda térmica incidente $\theta_I(x, t)$, refletida, $\theta_R(x, t)$ e transmitida, $\theta_T(x, t)$, foram deduzidas as equações de Fresnel considerando o caso particular em que a propagação ocorre na direção do eixo horizontal (ALMOND ; PATEL, 1996, p.19-21):

$$\theta_{I}(x,t) = I_{o}e^{(-\sigma_{1}x\cos\gamma_{I} - \sigma_{1}y\sin\gamma_{I} + i\omega t)} \quad (A.1)$$

$$\theta_R(x,t) = -I_o R e^{(\sigma_1 x \cos \gamma_R - \sigma_1 y \sin \gamma_R + i\omega t)} \quad (A.2)$$

 $\theta_T(x,t) = I_o T e^{(-\sigma_2 x \cos \gamma_T - \sigma_2 y \sin \gamma_T + i\omega t)} \quad (A.3)$

Em que I_o é a intensidade inicial da onda térmica, R é o coeficiente de reflexão e T é o coeficiente de transmissão, conhecidos também por coeficientes de Fresnel, $\gamma_I, \gamma_R e \gamma_T$ são os ângulos de incidência, reflexão e transmissão respectivamente, e σ_1 e σ_2 são os coeficientes de difusão térmico complexos nos meios de um e dois. Para a onda refletida, o sinal positivo de $\sigma_1 x cos \gamma_R$ aponta a propagação no sentido positivo do eixo x. A amplitude é considerada positiva (HARBECKE, 1985) se a onda "viajar" no mesmo sentido do eixo x do sistema de coordenadas de referência, implicando que para esta convenção, as amplitudes de propagação para as ondas térmicas exibidas na Figura. A.1 são, I_o e I_oT positivos, e $I_oR < 0$.

A relação entre as amplitudes $I_o, I_o R$ e $I_o T$ podem ser determinada por intermédio da aplicação das condições de continuidade na interface, x = 0, e do fluxo de calor para as ondas térmicas.

A condição de continuidade na interface estabelece que quando as ondas se encontram no mesmo ponto, estas devem se propagar com as mesmas amplitudes, caso contrário, os dois meios estariam se abrindo ou se sobrepondo, assim a amplitude da onda térmica incidente e refletida deve ser equivalente a amplitude da onda transmitida em, x = 0.

$$\theta_I (x = 0, t) + \theta_R (x = 0, t) = \theta_T (x = 0, t)$$
 (A.4)

Utilizando a equação (A.4), é encontrado:

$$I_o e^{-\sigma_1 y \sin \gamma_I} - I_o R e^{-\sigma_1 y \sin \gamma_R} = I_o T e^{-\sigma_2 y \sin \gamma_T} \quad (A.5)$$

O fluxo de calor na interface, no ponto, (x = 0, y = 0) é igual nos dois meios em que a onda se propaga.

$$-k_1 \frac{\partial \theta_I \left(x=0,t\right)}{\partial y} + (-k_1) \frac{\partial \theta_R \left(x=0,t\right)}{\partial y} = -k_2 \frac{\partial \theta_T \left(x=0,t\right)}{\partial y} \quad (A.6)$$

Simplificando a amplitude I_o , chega-se em:

$$k_1 \sigma_1 \cos(\gamma_I) - Rk_1 \sigma_1 \cos(\gamma_R) = Tk_2 \sigma_2 \cos(\gamma_T) \quad (A.7)$$
Utilizando a lei da reflexão, que mostra que $\gamma_I = \gamma_R$, obtem-se que:

$$(1-R)\sigma_1 k_1 \cos(\gamma_I) = \mathrm{T}k_2 \sigma_2 \cos(\gamma_T) \quad (A.8)$$

E assumindo (LIBARDI, 2005, p. 98-100) que o coeficiente de transmissão da onda corresponde à, T = 1 + R, após simples manipulação algébrica a equação (A.8) é reescrita na forma:

$$(1-R)k_1\sigma_1\cos(\gamma_l) = (1+R)k_2\sigma_2\cos(\gamma_T)$$
 (A.9)

O coeficiente de reflexão, R, é encontrado:

$$R = \frac{k_1 \sigma_1 \cos(\gamma_I) - k_2 \sigma_2 \cos(\gamma_T)}{k_1 \sigma_1 \cos(\gamma_I) + k_2 \sigma_2 \cos(\gamma_T)} \quad (A.10)$$

E o coeficiente de transmissão calculado é:

$$T = \frac{2k_1\sigma_1\cos(\gamma_l)}{k_1\sigma_1\cos(\gamma_l) + k_2\sigma_2\cos(\gamma_T)} \quad (A.11)$$

Fisicamente os coeficientes *R* e *T* representam a razão dos fluxos refletidos e transmitidos sobre o fluxo incidente.

Para as ondas incidentes na normal aos planos x = 0 e y = 0, os ângulos $\gamma_I = \gamma_R = \gamma_T = 0^\circ$, s coeficientes de Fresnel são reescritos como:

$$R = \frac{k_1 \sigma_1 - k_2 \sigma_2}{k_1 \sigma_1 + k_2 \sigma_2} \quad (A.12)$$

e:

$$T = \frac{2k_1\sigma_1}{k_1\sigma_1 + k_2\sigma_2} \quad (A.13)$$

Definindo $b = \frac{\sigma_2 k_2}{\sigma_1 k_1}$ para a região de suporte, em que o meio 2 é o substrato e o meio 1, é a amostra e da mesma maneira, $g = \frac{\sigma_2 k_2}{\sigma_1 k_1}$, e neste caso o gás é o meio 2, os coeficientes de reflexão e transmissão nas interfaces substrato-amostra e amostra-gás são:

$$R_{b} = \frac{1-b}{1+b} \qquad T_{b} = \frac{2}{1+b} \qquad (A.14)$$
$$R_{g} = \frac{1-g}{1+g} \qquad T_{b} = \frac{2}{1+g} \qquad (A.15)$$

Os parâmetros $b \in g$ são denominados como coeficientes de acoplamento térmico das interfaces.

Na definição de σ_i apresentada seção 4.4.1 deste trabalho, a parte real de $\sigma_i k_i$ é equivalente à, $k_i \sqrt{\pi f / \alpha_s}$, e a efusividade térmica é, $e_i = k_i / \sqrt{\alpha_i}$. Desta forma, o coeficiente de acoplamento térmico é reescrito em razão das efusividades térmicas do substrato e da amostra, $b = \frac{e_b}{e_s}$, e, portanto os coeficientes de Fresnel são descritos por:

$$R_b = \frac{e_s - e_b}{e_s + e_b}$$
 $T_b = \frac{2e_s}{e_s + e_b}$ (A.16)

Realizando o procedimento similar, os coeficientes de Fresnel que envolvem a interface amostra-gás se tornam:

$$R_g = \frac{e_s - e_g}{e_s + e_g} \qquad \qquad T_g = \frac{2e_s}{e_s + e_g} \qquad (A.17)$$

Mandelis (2000, Aug) demonstrou outra maneira de interpretar o coeficiente de reflexão de interface da onda térmica, R_b , ao associá-lo com o transporte dos portadores de cargas livres dos semicondutores.

Em suas interpretações, Mandelis relaciona a reflexão da onda com a teoria de Transporte dos Portadores de Cargas Lives dos Semicondutores (MANDELIS et al., 2003). Em um semicondutor tipo P-N os elétrons encontram-se localizados na banda de valência em temperaturas próximas ao do zero absoluto. Quando a temperatura a qual o semicondutor aumenta (MANDELIS et al., 2001), os elétrons absorvem energia e são fotoexcitados, saíndo do estado fundamental (banda de valência, E_v) e alcançando outro nível de energia, conhecido como banda de condução, E_c . Ao alcançar a banda de condução os elétrons passam a gerar portadores de cargas que se deslocam durante a dexecitação não radiativa dos fótons e eletrons, aumentando a temperatura no semicondutor.

O deslocamento dos portadores de carga produz uma corrente de difusão (i_d) maior do que a corrente elétrica (i_c) . Após a dexecitação a corrente de difusão diminui até se igualar à i_c formando uma barreira de potencial. Ao mesmo tempo em que este processo é realizado, os elétrons se distribuem no semicondutor tipo N e os portadores de carga são conduzidos para o semicondutor tipo P formando uma região de depleção, constituida apenas por elétrons buracos na interface da junção P-N.

O trabalho de Mandelis e de seus colaboradores foi o de associar ao coeficiente de reflexão da interface substrato-amostra, a ideia de depleção na teoria das Ondas Térmicas. Para Mandelis, depois que a luz é absorvida no material após a conversão da energia luminosa em calor, R_b é negativo, quando o calor flui da amostra para o substrato, pois o fluxo de calor em sistemas macroscópicos geralmente é conduzido do meio com maior quantidade de calor para outro meio com menor quantidade de calor, "acumulando calor" na interface. Se $R_b > 0$, o calor flui do substrato para a amostra, gerando uma espécie de "depleção térmica", na interface, elevando a temperatura na amostra. E ainda é descrito o caso particular do acoplamento térmico perfeito, $e_b = e_s$, em que R_b é nulo o calor flui interruptamente entre a amostra e sua interface, e os efeitos de interface são desprezados.

REFERÊNCIAS

ALMOND, D.; PATEL, P., **Photothermal Science and Techniques**. London: Chapman and Hall, 1996. 235 f.

HARBECKE, B., Coherent and Incoherent Reflection and Transmission of Multilayer Structures. **APPL PHYS B**. v. 39, n. 3, p. 165-170. Nov. 1985.

LIBARDI, H., **Estudo de acoplamento da luz a sistemas de multicamadas: Plasmons de superfície e guias de onda**. 126 f, Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

MANDELIS, A., Diffusion waves and their uses. **PHYS TODAY**. v. 53, n. 29, p.29-34. Aug. 2000.

MANDELIS et al., Infrared photocarrier radiometry of semiconductors: Physical principles, quantitative depth profilometry, and scanning imaging of deep subsurface electronic defects. **PHYS REV B**. v.67, p. 205208- 205217. May. 2003

MANDELIS et al., Structure and the reflectionless/refractionless nature of parabolic diffusion-wave fields, **PHYS REV LETT**, v. 87, n.2, p. 020801-1 – 020801-4, July. 2001.

APÊNDICE B – Caracterização Ótica dos Materiais

A radiação eletromagnética ao incidir sobre um meio pode ser absorvida, refletida e espalhada, de modo que:

$$I_{ot} = I_A + I_R + I_T$$
 (B.1)

Em que I_{ot} é a intensidade total da luz emitida por uma fonte de excitação, I_A é a intensidade da luz absorvida, I_R é a intensidade da luz refletida e I_T é a intensidade da luz transmitida.

A parte da radiação absorvida por um material é convertida em calor, sendo detectável por meio do aumento da temperatura.

Da fração absorvida da radiação, uma parte da energia interage inicialmente com as moléculas da superfície do material e a parte restante interage gradualmente com as moléculas das camadas mais profundas à medida que a luz penetra no meio, atenuando a intensidade luminosa (VARGAS; MIRANDA, 2003). Este fenômeno é explicado pela Lei de Beer, ou seja, para uma amostra homogênea, isotrópica e semi-infinita, aquecida periodicamente na superfície por uma fonte de excitação, a intensidade da luz em um determinado ponto x abaixo da superfície da amostra é descrita por:

$$I(x,t) = I_o e^{i\omega t} e^{-\beta x} \qquad (B.2)$$

Em que, I_o é a intensidade incidente da fonte monocromática em um comprimento de onda, λ .

A caracterização ótica do material pode ser identificada por meio do comprimento de absorção ótico, $l_{\beta} = \frac{1}{\beta}$, que é definido como (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976):

"a distância percorrida pela radiação na amostra até atingir o valor de $\frac{1}{e}$ da intensidade incidente, I_o ."

A Figura B.1 demonstra como é a caracterização ótica dos materiais. Se a amostra for opaca, $l_{\beta} \ll l_s$, a radiação não percorre toda a espessura do meio, o coeficiente de absorção ótico, β é da ordem aproximada de ($10^8 - 10^{10}$) cm⁻¹, e a intensidade absorvedora é maior do que as intensidades refletida e transmitida da luz. Caso a amostra seja totalmente absorvedora, $I_A = 100\% I_o$, o comprimento de absorção ótico é igual à espessura da amostra, $l_{\beta} = l_s$. E ainda, no caso dos materiais transparentes a luz atravessa todo meio, $l_{\beta} \gg l_s$, o coeficiente de absorção ótico tem como ordem de grandeza, $\beta < 10^3$ cm⁻¹, e a parcela da luz absorvida é menor do que as parcelas da luz refletida e transmitida.



Figura B.1- Coeficiente de absorção ótico, β caracterizado por meio da distância, l_{β} . Imagem adaptada do trabalho de Mariucci (2011, p. 46).

APÉNDICE C – Desenvolvimento da Interface Computacional e da Eletrônica Aplicada para o Experimento da Técnica de Interferometria de Ondas Térmicas

O motor de passos é um transdutor que transforma os pulsos elétricos recebidos por um circuito integrado na fonte de alimentação em movimento mecânico de rotação. Uma sequência de pulsos elétricos completa é denominada passo, incrementando um ângulo ψ de rotação energizando as bobinas do motor. O número de passos necessários para que o motor realize uma volta completa é a razão 360° pelo ângulo incremental. A sequência dos passos gerados torna possível o controle da posição, torque e velocidade do motor de passos porque determina a precisão em passos/mm atingida pelo transdutor.

Os motores de passos são encontrados nos estados: desligado, parado e de rotação. No estado desligado, o motor não está recebendo energia da fonte de alimentação, enquanto que no estado parado, a fonte de alimentação fornece tensão suficiente para que as bobinas do motor sejam energizadas, porém não o bastante para provocar o movimento de rotação. Neste caso, o motor permanece na posição de equilíbrio, se mantendo estático e alinhado em uma direção. Já na rotação as bobinas estão energizadas em intervalos de tempo chamados de respostas de passos, produzindo um torque de retenção aplicado ao eixo do rotor, girando o motor em uma direção por meio de uma sequência de passos.

Os motores de passos podem ser classificados como bipolares e unipolares, sendo acionados de maneiras diferentes. Cada número binário x50, x60, xA0 e x90 representa um pulso enviado ao motor e sua sequência completa um passo, sendo repetidas inúmeras vezes até posicionar o motor na posição desejada. A resposta de passo utilizada é de 15 ms. Respostas de passo inferiores a 10 ms não são recomendáveis porque diminui irregularmente o torque do motor, que passa a vibrar ao invés de girar. A sequência de pulsos do motor unipolar é diferente da sequência do acionamento do motor bipolar, e está bem explicada no tutorial de Brites e Santos (2008, p. 10).

Geralmente os motores de passos unipolares são bifásicos, porque engloba duas fases. No tratamento dos motores de passos, a fase é considerada a conexão de cada bobina, ou cada uma das metades da bobina com derivação central conhecida por *center tape* como apresentada na Figura C.1. As finalidades das derivações centrais são de fornecimento de tensão ao motor, ao passo que função dos terminais aterrados é de controle do movimento nos sentidos horário e anti-horário. Quando uma das bobinas é energizada o campo magnético é induzido no estator produzindo um torque no motor. Logo ao aplicar uma diferença de potencial nas bobinas A e B, o campo magnético inverte seu sentido induzindo a reversão no sentido do torque no eixo do motor.



Figura C.1 Derivação central do motor bifásico. Disponível em: (<u>http://www.ppgel.ufsj.edu.br/uaisoccer/downloads/1272062510.pdf</u>). Acesso em 21 set 2016.

Os motores unipolares possuem a derivação central em cada bobina e cinco ou mais seis fios conectores. Um exame simples para descobrir a sequência do acionamento das bobinas é o teste da continuidade. A derivação central de cada bobina é ligada ao positivo da fonte de alimentação e os extremos de cada bobina são ligados ao fio terra acionando o movimento de rotação contínuo em um sentido. Fora da mesma fase à resistência entre cada fio é nula. A Figura C.2 apresenta a continuidade das resistências elétricas para o motor bifásico VESTA modelo PH265M-31, com ângulo incremental equivalente a 0,9°, isto é, 400 passos por volta, 6 V e 0,85 A. Nas conexões ligadas ao fio de aterrado a resistência corresponde a metade do valor da resistência daquela fase.



Figura C.2- Continuidade para as fases do motor de passos unipolar Vesta. A imagem é adaptada de um tutorial de aula sobre motor de passos da UNESP, disponível em <<u>file:///G:/aula3-motor-de-passo-2013-1-13-03-2013-final.pdf</u>>. Acesso em 21 set 2016.

Os motores bipolares são unifásicos (sem uma derivação central) e utilizam um circuito de controle mais complexo do que os unipolares. São motores nos quais a dependência do tamanho e do torque são melhores do que os motores bifásicos, o que os assegura um torque superior e maior precisão dos passos. A Figura C.3 mostra que motores unifásicos são formados por enrolamentos separados, que precisam ser acionados em ambas as direções para permitir o avanço do passo, ou seja, a polaridade é invertida durante o funcionamento.



Figura C.3- O motor de passos bipolar é unifásico. Disponível em: <<u>http://www.electronica-pt.com/motores-passo></u>. Acesso em 21 set de 2016.

Na grande maioria os motores bipolares contém 4 fios. Motores bipolares são controlados por CIs (Circuitos Integrados) que invertem a polaridade da tensão deixando a corrente fluir em duas direções. Estas CIs são conhecidas como H-Bridge e acionam o motor em uma direção de acordo com o sentido da corrente. Na Figura C.4 está exibido o esquema de acionamento do motor bipolar API GETTYS modelo 230 6102BN, de 5 V e 1 A, com precisão de 10 passos/mm. Todos os seus contatos estão em fase com 10 Ω . O motor roda 10 cm e faz 1050 passos no total.



Figura C.4- Contatos do motor de passos bipolar API.GETTYS. Figura adaptada do tutorial da aula sobre motor de passos da UNESP (<u>file:///G:/aula3-motor-de-passo-2013-1-13-03-2013-final.pdf</u>). Acesso em 21 set 2016.

Entendido e testado o acionamento do motor, foi construída uma fonte de alimentação com dois CIs (UNL2803- motor unipolar e L293D- motor bipolar) de controle do motor de passos. As Figuras C.5 e C.6 mostram o esquema de pinagem e compartimento interno da fonte de alimentação.



Figura C.5- Esquema das pinagens das CIs e motores dentro da fonte de alimentação.



Figura C.6- Compartimentos internos da fonte de alimentação.

Cabos conectores também foram montados para acionar e controlar o movimento do motor bifásico com a porta paralela do computador, como apresenta as Figuras C.7.(a) e Figura C.7.(b).





Figura C.7(a)- Pinagem da porta paralela ;.(b)- Esquema de pinagem e do motor de passos bipolar.

O passo seguinte foi o desenvolvimento de uma interface computacional de controle para o motor e sensores de fim de curso do translador. Os sensores de fim de curso travam o movimento do motor até a posição limite no sentido horário e anti-horário. Enquanto os dois sensores estiverem recebendo a tensão superior a 4 V do pré-amplificador, o motor podia rodar livremente nos dos sentidos do seu movimento, entretanto quando um dos sensores registrava 0 V, o motor entrava em estado parado, o campo magnético induzido já não produzia mais torque suficiente no estator no sentido de rotação que não recebia a tensão. O esquema de pinagens dos sensores de final de curso está representado na Figura C.8.



Figura C.8- Pinagens para o cabo ramificado dos sensores de fim de curso. Os conectores DBs foram conectados ao pré amplier do *lock-in* e ao translador, fornecendo energia do *lock-in* para circuito do translador, e os conectores BNCs foram conectados aos comandos AUXILIARES (AUX 1 e AUX 2) do *lock-in*, sendo que AUX 1 enviava a tensão para um sensor que operava no sentido horário, e AUX 2 fornecia a tensão ao sensor empregado no sentido anti-horário da rotação.

As funções da interface foram executadas em duas etapas: Durante a aquisição dos dados, caso os dois sensores de fim de curso estivessem recebendo ao menos 4 V e a variação entre a posição final e inicial fosse menor do que 100 mm, o motor girava até atingir 5 passos no sentido anti-horário (sentido da aquisição dos dados) fazendo dez leituras em cada ponto do sinal e da fase detectados com a termopilha por 6 s. O valor médio do sinal

e da fase lido em cada ponto era plotado na interface gráfica e salvo nos arquivos dat e rtf. O procedimento se repetiu até alcançar a posição final préestabelecida pelo usuário. Cada ponto foi registrado a cada 0,5 mm.

Além da função de aquisição dos dados, a outra aplicação do programa foi o controle do posicionamento do motor, onde havendo uma variação entre a posição atual e inicial, o motor apenas girava até chegar à posição inicial, a qual, nesta condição foi usada como a posição desejada para o motor fosse posicionado.

Tanto a tensão recebida pelos sensores de fim de curso, como o sinal térmico lido pela termopilha na frequência de referência foram controladas pelo pré-amplificador lock-in. O pré-amplificador lock-in é um equipamento capaz de detectar sinais imersos em ruídos separando com precisão sua magnitude e fase. A detecção da fase é feita no lock-in por meio da técnica de Detecção Sensível a Fase (PSD), captando somente o sinal de referência da medida para uma pequena banda de frequência minimizando o efeito indesejável dos ruídos e de outros componentes. A comunicação computacional com o préamplificador lock-in foi realizada por meio do cabo interfacial RS232. Cada parâmetro lido, sinal, fase, frequência, sensibilidade, constante de tempo, tensão nos sensores de fim de curso, tem um endereço específico na programação, assim como a própria comunicação eletrônica do equipamento. Os quadros em branco da Figura C.9 representam os comandos de comunicação, emitidos para programação, e os quadros em cinza mostram as variáveis decodificadas. Todos os endereços necessários encontram-se disponíveis e explicados no manual (Stanford Research Systems SR850, DSP Lock-in Amplifier).



Figura C.9- Interface programada para comunicação com o lock-in.

As Figuras C.10, C.11 e C.12 apresentam o fluxograma do programa, a interface do programa de aquisição de dados para a técnica TWI mostrada depois da finalização de uma varredura, e o registro das informações das condições usadas no experimento em documento de texto respectivamente.



Figura C.10- Fluxograma do programa da técnica TWI. A aquisição é sempre realizada no sentido anti-horário.



Figura C.11- Interface do programa de aquisição de dados.

Data 27/07/2015	Hora: 16h41min
Usuário (a): Angela/Danilo	
Chopper e número de pás: SR54	10-2pás
Fonte de excitação: Lâmpada de arco Xenônio ORIEL68820	
Potência da Lâmpada: 1000 W	Ganho do Lockin: 12dB/oct
Filtro do Lock-in: BP/TracK	Modo de Operação do Lock-in: R&Teta
Referência de Fase (graus): 0	
Sensor de Infravermelho: Termopilha Oriel 71765	
Substrato: Titânio	
Espessura 1 (um): 20	Espessura 2 (um): 50
Espessura 3 (um): 100	Espessura 4 (um): 200
Espessura 5 (um): 600	
Diâmetro do Foco na Amostra (mm): 2,5	
Posição Inicial (mm): 0,5	Posição Final (mm): 90,0
Delta S (mm): 0,5	
Frequência Externa do <i>Lock-in</i> (Hz): 36,407	
Sensibilidade do <i>Lock-in</i> (uV): 5,0	
Constante de Tempo do Lock-in (s): 3,0	

Figura C.12- Arquivo de texto gerado pelo programa da TWI contendo as informações das condições experimentais.

REFERÊNCIAS

BRITES F., G.; SANTOS, V. P. A., **Motor de Passos**, 15 f, Tutorial. Universidade Federal Fluminence. Centro Tecnológico de Engenharia de Telecomunicações. Niteroi, 2008.

Stanford Research Systems, **DSP** *Lock-In Amplifier-Model* **SR850**, Catalog. California. 1992. 290 f.