



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

XXIX CICLO DEL DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA E ARCHITETTURA

RICERCA MULTIDISCIPLINARE E SVILUPPO DI METODI DI MISURA, DISPOSITIVI E STRUMENTAZIONE PER RETI DI SENSORI CAPACI D'INFERIRE LO STATO DI SISTEMI ETEROGENEI POLIDISPERSI

Settore scientifico-disciplinare: **ING-INF 07**

DOTTORANDO
EMANUELE VIVIANI

COORDINATORE
PROF. ING. DIEGO MICHELI

SUPERVISORE DI TESI
PROF. ING. ANTONIO BOSCOLO

CO-SUPERVISORE DI TESI
DOTT. ING. CRISTINA BERTONI

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

A mia moglie Federica...

Ringraziamenti

Desidero ringraziare Electrolux Italia S.P.A. per l'opportunità concessami con questo dottorato di ricerca e in particolare Michele Toppano e Cristina Bertoni del GTC per il prezioso supporto che mi hanno dato durante questi tre anni.

Un sentito ringraziamento al Prof. Antonio Boscolo che mi ha accompagnato in questo mio percorso di crescita professionale iniziato ben otto anni fa, e che mi ha aiutato a raggiungere dei traguardi così importanti.

Ringrazio tutto lo staff del laboratorio APL con cui ho passato momenti indimenticabili e in particolare il mio socio Daniele.

Un ringraziamento particolare va a mia moglie Federica, che con profondo amore ha condiviso con me le gioie e le difficoltà di questa avventura.

Un caloroso grazie alla mia famiglia, genitori, sorelle, suoceri e cognati per il loro enorme affetto e per la costanza con cui mi hanno sempre spronato al raggiungimento di questo traguardo.

Infine un ringraziamento a tutti gli amici che mi sono stati vicini in questi anni.

Sommario

L'attività di ricerca presentata in questa tesi di dottorato è stata incentrata sullo sviluppo di nuovi metodi di misura per la diagnostica di sistemi polidispersi. Questa scelta nasce dalla necessità, comune a moltissime applicazioni, di osservare caratteristiche fisiche, chimiche e morfologiche della fase dispersa. La necessità di nuovi metodi di misura è rafforzata dalla parziale inadeguatezza delle tecniche disponibili per il monitoraggio di processi che coinvolgono dispersioni. L'esempio del turbidimetro è significativo. Esso è un dispositivo ottico che viene largamente impiegato nei processi di depurazione delle acque, in quanto fornisce informazioni riguardanti lo scattering complessivo dovuto alla fase dispersa. Tuttavia l'osservare unicamente a livello macroscopico la trasmittanza del campione non permette di dire nulla sulla natura della fase dispersa. La risposta a questo tipo di inadeguatezza è oggi rappresentata da veri e propri strumenti da laboratorio difficilmente impiegabili sul campo. La disponibilità di nuovi metodi di misura e dispositivi capaci di rispondere a questa esigenza sarebbero d'interesse per la maggior parte dei processi di rilevanza economico sociale che coinvolgono le dispersioni quali quelli coinvolti nelle bioscienze, nelle nanotecnologie, nella scienza dei materiali, nel monitoraggio ambientale, nell'industria alimentare, nell'industria farmaceutica e in quella dei detersivi.

Tra le diverse soluzioni che possono essere adottate, la spettroscopia ultrasonora si è dimostrata negli anni una promettente tecnica di analisi per sistemi polidispersi, grazie alla sua applicabilità a dispersioni opache al passaggio della luce o caratterizzate da elevate concentrazioni per le quali non è possibile utilizzare tecniche basate sullo scattering della luce. Inoltre la non-invasività che la contraddistingue ne consente l'impiego in applicazioni che richiedono il monitoraggio in linea di processi produttivi. Tuttavia, i trasduttori piezoelettrici, comunemente utilizzati per la generazione e la rilevazione delle onde ultrasonore, sono caratterizzati da comportamenti risonanti che limitano la banda utilizzabile. Sebbene la ricerca nell'ambito dei materiali ferroelettrici abbia portato allo sviluppo di nuovi trasduttori con larghezze di banda sempre maggiori, il problema

rimane e, per farne fronte, i diversi metodi di misura impiegati nella spettroscopia ultrasonora necessitano di elevati tempi di misura. Questa necessità limita l'applicabilità della spettroscopia ultrasonora per l'analisi e il monitoraggio di sistemi dinamici veloci per i quali non è possibile garantire la stazionarietà delle proprietà del campione per intervalli di tempo molto lunghi.

In questa tesi viene presentato un nuovo metodo di misura che impiega un segnale Random Multisine a larga banda con lo scopo di ottimizzare l'energia associata alle componenti spettrali del segnale di eccitazione e ridurre i tempi di misura garantendo un'elevata risoluzione in frequenza. Oltre all'utilizzo di questo tipo di segnali nel campo della spettroscopia ad ultrasuoni, il metodo introduce tre ulteriori innovazioni: la modifica dell'algoritmo ricorsivo di sintesi del segnale per ottenere una finestrazione intrinseca del segnale; l'aggiunta di un preambolo sinusoidale per migliorare il processo di stima del tempo di propagazione del segnale ultrasonoro riducendone l'incertezza; l'implementazione di un processo di pre-enfasi durante la fase di sintesi del segnale di test allo scopo di uniformare il rapporto segnale rumore di uscita, compensando la risposta in frequenza del trasduttore.

Per validare sperimentalmente il metodo proposto e confrontarlo con i più comuni metodi di misura (Tone-Burst e Broadband Pulse) è stato sviluppato un setup sperimentale adatto allo scopo. I risultati ottenuti dimostrano la capacità del metodo proposto di allargare la banda osservabile e di mantenere un'incertezza uniforme rispetto al metodo Broadband Pulse, mentre consente di ridurre notevolmente i tempi di misura richiesti con il Tone-Burst.

Come esempio di possibile applicazione del metodo, è stato svolto uno studio sulla qualità del latte che ha evidenziato come l'andamento della risposta in frequenza sia legato alla componente grassa dell'alimento.

Abstract

The research activity presented in this PhD thesis focuses on the development of new measuring methods for the analysis of polydisperse systems. This choice arises from the need, common to many applications, to observe the physical, chemical and morphological properties of the dispersed phase. The need for new measurement methods is enhanced by the partial inadequacy of the available techniques which are able to monitor processes that involve dispersions. A significant example is the turbidimeter. This optical device is widely used in water purification processes, as it provides information about the overall scattering due to the dispersed phase. However, observing only the transmittance of the sample at a macroscopic level does not allow us to say anything about the nature of the dispersed phase. Nowadays, the only solution to this problem is to be found in laboratory instruments that are hardly usable on fieldwork. New measuring methods and devices that are able to respond to this need would be of interest for the majority of the processes involving dispersions such as biosciences, nanotechnology, materials sciences, environmental monitoring, food industry, pharmaceutical industry and detergent industry.

Among the different solutions that may be adopted, the ultrasonic spectroscopy has proven to be a promising technique of analysis for polydisperse systems. Its main advantage is the usability with dispersions that are opaque to the light or that are characterized by high concentrations where it is not possible to use techniques based on light scattering. In addition, this method is non-invasive, hence it is suitable to be used for applications requiring on-line monitoring of production processes. However, piezoelectric transducers, that are commonly used for the generation and detection of ultrasonic waves, have a resonant behaviour which limits the usable frequency bandwidth. Although research in the field of ferroelectric materials has led to the development of new transducers with increasing bandwidths, the problem remains open and, to deal with it, the measuring methods used in ultrasonic spectroscopy require long measurement times. This constraint limits the applicability of the ultrasonic spectroscopy for the analysis and monitoring of fast dynamic systems, for which it is not possible to guarantee the

stationarity of the sample properties for long time intervals.

In this thesis a new measurement method is presented. It was developed with the aim of achieving short measurement time guaranteeing a high frequency resolution. Using a new type of broadband excitation signal, based on Random Multisine signals, the proposed method optimizes the energy associated to the spectral components of the excitation signal, obtaining a better output signal-to-noise ratio. Besides the use of this type of signals in the field of ultrasonic spectroscopy, the method introduces three additional innovations: the modification of the recursive algorithm used to synthesize the Random Multisine in order to obtain an intrinsic windowing of the signal; the addition of a single tone preamble to improve the estimation process of the propagation time; the implementation of a pre-emphasis procedure for the synthesis of the excitation signal, that compensates the transducer frequency response in order to improve the output signal-to-noise ratio.

To experimentally validate the proposed method and compare it with the most common measuring methods (Tone-Burst and Broadband Pulse), an experimental setup suitable for the purpose has been developed. The obtained results demonstrate the capability of the proposed method to widen the measurable bandwidth with respect to the Broadband Pulse method and to obtain a uniform uncertainty in the band of interest. Moreover it allows to considerably reduce the measurement times required by the Tone-burst method.

Finally, a study on the quality of milk has been carried out as an example of a possible application of this method. The results showed a good correlation between the fat level of milk and its frequency response to ultrasonic fields.

Indice

Ringraziamenti	v
Sommario	vii
Abstract	ix
Elenco delle figure	xv
Elenco delle tabelle	xxiii
I Background	1
1 Introduzione	3
1.1 Riferimenti	6
2 Spettroscopia ad ultrasuoni	7
2.1 Propagazione delle onde acustiche	8
2.1.1 Equazione d'onda	9
2.1.2 Impedenza acustica	10
2.1.3 Attenuazione	10
2.1.4 Intensità acustica	11
2.1.5 Riflessione e rifrazione	12
2.1.6 Diffrazione	13
2.1.7 Materiali	15
2.2 Trasduttori	16
2.2.1 Materiali piezoelettrici e ferroelettrici	16
2.2.2 Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche	20
2.2.3 Struttura e modello di un trasduttore a ultrasuoni	23

2.3	Metodi di misura	27
2.3.1	Metodi interferometrici	29
2.3.1.1	Metodi in trasmissione ad onda continua	30
2.3.1.2	Metodi a risonanza	31
2.3.2	Metodi ad onda progressiva	32
2.3.2.1	Metodo Tone-Burst	36
2.3.2.2	Metodo Broadband Pulse	39
2.4	Conclusioni	41
2.5	Riferimenti	42
II	Contributo originale	45
3	Metodo Multisine	47
3.1	Random Multisine	48
3.2	Sintesi del segnale di test	51
3.2.1	Finestratura e definizione dello spettro	52
3.2.2	Pre-Enfasi del segnale	54
3.2.3	Preambolo sinusoidale	56
3.3	Metodo di misura	58
3.4	Riferimenti	61
4	Sviluppo del setup sperimentale	63
4.1	Architettura del sistema	63
4.2	Front-end	65
4.2.1	Versione 300kHz - 30MHz	65
4.2.2	Versione a 50MHz	69
4.3	Cella di misura	72
4.3.1	Trasduttore V310 a 5MHz	74
4.3.2	Trasduttore V358 a 50MHz	75
4.4	Software di controllo ed elaborazione	79
4.4.1	Tone-Burst	80
4.4.2	Broadband Pulse	81
4.4.3	Random Multisine	82
4.5	Riferimenti	83

5	Prove sperimentali e risultati	85
5.1	Misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita	86
5.1.1	Trasduttore a 5MHz	86
5.1.2	Trasduttore a 50MHz	89
5.2	Misura del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione .	92
5.3	Analisi delle proprietà del latte	97
5.4	Riferimenti	99
6	Conclusioni	101
	Bibliografia	103

Elenco delle figure

1.1	Andamento del coefficiente di attenuazione ultrasonora in funzione del prodotto tra il numero d'onda k e la dimensione della particella a ($ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$) ottenuto per tre colloidi monodispersi caratterizzati da particelle di diversa dimensione. Le frecce indicano i punti dello spettro corrispondenti alla frequenza di 100MHz nei tre diversi casi [3].	5
2.1	Posizione delle particelle, spostamento delle particelle e variazioni della pressione spaziale rappresentate in funzione della posizione (x) per un singolo periodo di un'onda piana sinusoidale di tipo longitudinale [6]. . .	8
2.2	Posizione delle particelle, spostamento delle particelle e variazioni della pressione spaziale rappresentate in funzione della posizione (x) per un singolo periodo di un'onda piana sinusoidale di tipo trasversale [6]. . . .	9
2.3	Riflessione e rifrazione di un'onda longitudinale incidente su una superficie di separazione tra due mezzi aventi impedenze acustiche diverse [7]. . . .	12
2.4	Schema del modello che utilizza un pistone come sorgente dell'onda acustica [6].	13
2.5	Distribuzione dell'intensità assiale prodotta da un trasduttore circolare di raggio a in funzione della distanza dal trasduttore. Sotto sono tracciate le distribuzioni approssimative delle intensità trasversali [8].	14
2.6	Modello molecolare semplificato per illustrare l'effetto piezoelettrico: (a) molecola a riposo, (b) molecola soggetta a una forza esterna, (c) effetto di polarizzazione sulle superfici laterali del materiale [10].	17
2.7	Disegno di un cristallo di quarzo [11].	18
2.8	Trasformazioni di fase del titanato di bario e le relative costanti dielettriche (a) e polarizzazione spontanea (b) al variare della temperatura [11]. . . .	19
2.9	Ciclo di isteresi di un materiale ferroelettrico [12].	19

2.10	(a) Struttura cristallina del titanato di piombo e (b) decentramento dello ione di titanio lungo $\langle 001 \rangle$ per temperature inferiori alla temperatura di trasformazione della fase ferroelettrica nella fase tetragonale [12].	21
2.11	Il cambiamento di simmetria e di orientamento della polarizzazione spontanea del titanato di bario ($BaTiO_3$) per le forme (a) cubo ($m3m$), (b) tetragonale ($4mm$), (c) ortorombica ($mm2$), e (d) romboedrica ($3m$) alle temperature (a) $T > 132^\circ C$, (b) $5 < T < 132^\circ C$, (c) $-90^\circ C < T < 5^\circ C$ e (d) $T < -90^\circ C$ [12].	21
2.12	Notazione degli assi di riferimento; per convenzione l'asse Z viene fatto coincidere con la direzione della polarizzazione del materiale.	22
2.13	Struttura tipica di un trasduttore ad ultrasuoni. (1) layer di adattamento acustico; (2) elemento attivo piezoelettrico; (3) rivestimento; (4) elemento assorbente posteriore; (5) cavo coassiale [10].	24
2.14	(a) Modello di Butterworth-Van Dyke di un risuonatore piezoelettrico vibrante attorno alla sua frequenza di risonanza (b) Modello equivalente elettrico per frequenze di risonanza multiple [10].	25
2.15	Circuito equivalente KLM di un trasduttore piezoelettrico [10].	25
2.16	Rappresentazione a due porte di un trasduttore piezoelettrico utilizzabile quando la porta relativa alla faccia posteriore viene chiusa su un'impedenza Z_B . [10].	26
2.17	Schema a blocchi del processo di trasduzione che comprende lo stadio di adattamento elettrico, il layer per l'adattamento dell'impedenza acustica e l'assorbitore sul lato posteriore del trasduttore [10].	27
2.18	Schema di un interferometro ad ultrasuoni usato per misurare le proprietà ultrasonore di liquidi, costituito da due trasduttori affacciati e posti a una distanza che può essere fissa o variabile a seconda del metodo di misura utilizzato [15].	30
2.19	Schema semplificato di una cella a dimensione variabile [16].	31
2.20	Modulo della funzione di trasferimento al variare della distanza tra i trasduttori [16].	32

- 2.21 Schema semplificato di uno spettrometro ad ultrasuoni ad onda progressiva composto da: due amplificatori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, due trasduttori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, e una cella di dimensione d contenente la sostanza campione. Nella parte inferiore viene riportata una tipica forma d'onda del segnale ricevuto e uno schema che rappresenta la propagazione dell'onda ultrasonora all'interno della cella e la generazione del primo eco. 33
- 2.22 Schema semplificato di uno spettrometro ad ultrasuoni di tipo Pulse-Echo composto da: due amplificatori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, un trasduttore $T(\omega)$, un buffer utilizzato come linea di ritardo e un riflettore che genera il segnale di eco. Lateralmente viene riportata una tipica forma d'onda del segnale ricevuto e uno schema che rappresenta la propagazione dell'onda ultrasonora all'interno della cella e dei suoi echi generati dalle diverse superfici di discontinuità. 35
- 2.23 Possibili forme d'onda dei segnali ricevuti, $s_1(t)$ e $s_2(t)$, con il metodo Tone-Burst che devono essere confrontati per la misura dei parametri ultrasonori ($U_m(t)$ e $U_{ref}(t)$ nel caso di una cella a distanza fissa, oppure $U_1(t)$ e $U_2(t)$ nel caso di una cella a distanza variabile). (c) Cross-correlazione $R_{12}(\Delta t)$ dei segnali $s_1(t)$ e $s_2(t)$ [17]. 37
- 2.24 Tipica forma d'onda ricevuta per un burst sinusoidale di frequenza inferiore alla frequenza di risonanza del trasduttore piezoelettrico. Il segnale risulta distorto e presenta due picchi all'inizio e alla fine del burst. I cerchi indicano i massimi della porzione centrale del segnale utilizzati per la misura di ampiezza [17]. 39
- 2.25 Modulo normalizzato della funzione di trasferimento di un trasduttore a 50MHz. 41
- 3.1 Confronto nel dominio del tempo e della frequenza di alcuni segnali a larga banda. (a) Chirp o Swept Sine ; (b) Schroeder Multisine; (c) Rumore casuale; (d) Random Multisine; (e) Discrete Interval Binary Sequence [19]. 49
- 3.2 a) Forma d'onda del segnale di eccitazione; b) spettro del segnale di eccitazione; c) forma d'onda del segnale ricevuto; d) spettro del segnale ricevuto. 51
- 3.3 Algoritmo di sintesi del segnale Random Multisine che consente di ottenere una finestrazione intrinseca e la minimizzazione del fattore di cresta. . . . 53

3.4	Forme d'onda di un segnale Random Multisine (a) con fasi uniformemente distribuite nell'intervallo $[0, 2\pi]$ e (b) ottimizzato con l'algoritmo modificato nel quale è stata utilizzata una finestra di Tukey con $\alpha = 0.1$.	54
3.5	Forma d'onda di un segnale Random Multisine finestrato $u_{opt}(t)$ e il suo spettro di ampiezza $ U_{opt} $, costante nella banda di interesse; forma d'onda del corrispondente segnale $u_{enf}(t)$ a cui è stato applicato il processo di pre-enfasi e il suo spettro di ampiezza $ U_{enf} $, in cui è stata assegnata maggiore energia alle componenti che verranno maggiormente attenuate dal sistema.	55
3.6	Segnale tipo Random Multisine finestrato, sottoposto al processo di pre-enfasi e a cui è stato aggiunto un breve burst sinusoidale come preambolo.	56
3.7	Confronto tra i risultati ottenuti con il metodo proposto e con il metodo di Peters [24] per la stima degli spettri del ritardo di fase $\theta(f)$ e della velocità di propagazione $c_m(f)$ a partire da due acquisizioni distinte.	57
3.8	Individuazione del preambolo in due acquisizioni, $s_1(t)$ e $s_2(t)$, che devono essere confrontate per la stima dei parametri ultrasonori.	59
4.1	Schema a blocchi del setup sperimentale sviluppato per l'analisi di sistemi polidispersi mediante spettroscopia ultrasonora ad onda progressiva.	64
4.2	Schema a blocchi del front-end sviluppato per la sonda a 5MHz.	66
4.3	Schema circuitale dello stadio di amplificazione di potenza del segnale di eccitazione basato sul dispositivo ADA4870.	66
4.4	Schema circuitale del primo stadio del ricevitore costituito da un dispositivo di protezione (MD0100) e da un amplificatore a basso rumore (AD8432).	67
4.5	Schema circuitale dello stadio di uscita del ricevitore composto da due amplificatori: il primo (AD8129) che converte il segnale da differenziale a single-ended e fornisce un'ulteriore amplificazione, il secondo (OPA2677) che adatta la linea di uscita a 50Ω .	67
4.6	Andamento della risposta in frequenza del trasmettitore e del ricevitore.	69
4.7	Schema a blocchi del front-end sviluppato per la sonda a 50MHz.	69

4.8	Schema circuitale dello stadio di commutazione dei segnali di trasmissione e ricezione che collega alternativamente il trasduttore all'amplificatore di potenza durante la fase di trasmissione e al ricevitore durante la fase di ricezione del segnale di eco. Il sistema è composto da un interruttore SPDT allo stato solido (HMC784) e da una rete logica costituita da due porte invertenti per la gestione dei segnali di controllo dell'interruttore.	70
4.9	Schema circuitale del primo stadio di amplificazione del ricevitore basato sull'amplificatore a basso rumore OPA847.	71
4.10	Secondo stadio di amplificazione del ricevitore che garantisce un guadagno variabile da $0dB$ a $+24dB$	71
4.11	Stadio di amplificazione a basso rumore.	72
4.12	(a) Risposta in frequenza del ricevitore al variare dell'ampiezza del segnale di controllo del guadagno. (b) Isolamento tra catena di trasmissione e catena di ricezione dato dallo stadio di commutazione quando questo è configurato per connettere il trasduttore all'amplificatore di potenza.	73
4.13	Schema semplificato della cella di misura sviluppata per il trasduttore V310 e rappresentazione della propagazione del segnale I_1 e dei rispettivi echi E_1 e E_2 generati dalle superfici di discontinuità tra la sostanza campione, avente una impedenza caratteristica Z_M , e il riflettore, con impedenza caratteristica Z_R	74
4.14	Disegno della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V310.	76
4.15	Foto della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V310.	76
4.16	Schema semplificato della cella di misura sviluppata per il trasduttore V358 e rappresentazione della propagazione del segnale di eccitazione I_1 e delle serie di echi E_B^n , E_M^n , E_R^n generate rispettivamente dalle superfici di discontinuità tra il buffer di quarzo (Z_B), la sostanza campione (Z_M) e il riflettore (Z_R).	77
4.17	Disegno della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V358	78
4.18	Foto della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V358	79
4.19	Interfaccia del software di controllo sviluppato in LabVIEW	80
4.20	Tipica forma d'onda ricevuta per un burst sinusoidale di frequenza inferiore alla frequenza di risonanza del trasduttore piezoelettrico. Il segnale risulta distorto e presenta due picchi ai suoi lati. I cerchi indicano i massimi della porzione centrale del segnale utilizzati per la misura di ampiezza [17].	82

5.1	Confronto tra le funzioni di trasferimento ingresso-uscita (modulo e fase) della cella di misura a 5MHz ottenute in acqua distillata con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.	87
5.2	Confronto tra i raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima della funzione di trasferimento in campo complesso assumendo che gli errori di ingresso ed uscita seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.	88
5.3	Confronto tra i rapporti segnale-rumore dei segnali acquisiti all'uscita del sistema ottenute in acqua distillata con il trasduttore a 5MHz utilizzando il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.	88
5.4	Confronto tra le funzioni di trasferimento ingresso-uscita (modulo e fase) della cella di misura a 50MHz ottenute in acqua distillata con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.	90
5.5	Confronto tra i raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima della funzione di trasferimento in campo complesso assumendo che gli errori di ingresso ed uscita seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.	91
5.6	Confronto tra i rapporti segnale-rumore dei segnali acquisiti all'uscita del sistema ottenute in acqua distillata con il trasduttore a 50MHz utilizzando il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.	91
5.7	Confronto della stima del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione ultrasonora di una dispersione colloidale di silice ottenuti con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.	93

5.8	Confronto tra il raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima del rapporto tra le trasformate dei due segnali di uscita ottenuti con la dispersione di silice e con l'acqua distillata assumendo che gli errori di entrambe le uscite seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.	94
5.9	Andamenti del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione del Ludox in funzione della concentrazione riportati in [36].	94
5.10	Coefficiente di attenuazione ultrasonora e velocità di propagazione ultrasonora misurati per diverse concentrazioni di Ludox TM-50 utilizzando il metodo Random Multisine con pre-enfasi.	96
5.11	Confronto del coefficiente di attenuazione ultrasonora ottenuto con il metodo Random Multisine per diversi tipi di latte.	98
5.12	Confronto della velocità di propagazione ultrasonora ottenuta con il metodo Random Multisine per diversi tipi di latte.	98

Elenco delle tabelle

1.1	Tipi di dispersione	4
2.1	Proprietà acustiche dei materiali [8].	15
2.2	Proprietà di alcuni materiali piezoelettrici utilizzati comunemente per la produzione di trasduttori	24
5.1	Composizione dichiarata dal produttore della selezione di campioni di latte analizzati	97

Parte I

Background

Capitolo 1

Introduzione

Una dispersione viene definita come un sistema fisico in cui discontinuità di qualunque tipo (solide, liquide o gassose), costituenti la fase dispersa, sono disperse in una fase continua di diversa composizione o stato [1]. L'enorme varietà di sistemi che soddisfano una definizione così ampia ha indotto diversi tipi di classificazione: a seconda della dimensione delle particelle disperse o a seconda dello stato fisico delle fasi coinvolte [2]. In base alla dimensione, i sistemi possono definirsi:

- Soluzioni: qualora si abbia una dispersione a livello molecolare (sistema omogeneo) con particelle con un diametro inferiore a 1nm.
- Colloidi o sistemi colloidali: quando la fase dispersa ha dimensioni comprese tra 1nm e $1\mu m$.
- Sospensioni o dispersioni grossolane: quando le particelle disperse hanno dimensioni maggiori di $1\mu m$.

In tabella [1.1] viene riportata una possibile classificazione in funzione dello stato fisico delle fasi coinvolte, con alcuni esempi. Ai fini di questa tesi e per la rilevanza applicativa verranno analizzati quelli con fase continua liquida.

A causa della piccola dimensione delle particelle disperse, tutti questi sistemi sono caratterizzati dall'averne un'elevata superficie di interfaccia tra le diverse fasi rispetto al volume dell'intero sistema. Ciò giustifica la rilevanza dei fenomeni all'interfaccia che condizionano profondamente le caratteristiche globali del sistema: le forze che agiscono all'interfaccia infatti determinano la struttura e la stabilità di una dispersione.

In generale i sistemi dispersi reali sono per loro natura piuttosto complessi, in quanto possono essere caratterizzati da particelle di diversa dimensione e forma, separate tra loro

Fase continua	Fase dispersa	Nome	Esempio
Gas	Liquido	Aerosol liquido	Nebbia, vapore
Gas	Solido	Aerosol solido	Fumo, nuvole
Liquido	Gas	Schiuma	Schiuma da barba, champagne, birra
Liquido	Liquido	Emulsione	Latte, maionese
Liquido	Solido	Sol, sospensione	Inchiostri pigmentati,
Solido	Gas	Schiuma solida	Polistirene espanso estruso, pomice
Solido	Liquido	Gel, emulsione solida	Agar, silicagel
Solido	Solido	Sospensione solida	Granito, vetro Cranberry

Tabella 1.1: Tipi di dispersione

o collegate fino a formare una rete, o, addirittura, possono contenere additivi complessi che ne condizionano le proprietà. Questa complessità intrinseca rende difficile, se non impossibile, caratterizzare completamente, salvo nei casi più semplici, un vero e proprio sistema disperso. Tuttavia, nelle applicazioni reali spesso è sufficiente costruire un modello semplificato che, a partire dall'osservazione di alcune caratteristiche fisico-chimiche del sistema, consente di monitorare lo stato del sistema stesso e alcune sue caratteristiche significative.

I diversi metodi utilizzati comunemente per l'analisi delle dispersioni possono essere suddivisi in metodi che sfruttano l'interazione con un campo elettromagnetico (conduttimetria, voltametria ciclica, spettroscopia dielettrica), con la luce (light scattering, microscopia) o con un campo elastico (spettroscopia ultrasonora). In particolare l'interazione con la luce viene spesso utilizzata perché consente di analizzare la concentrazione, la dimensione e la forma delle particelle disperse. In funzione del rapporto tra la lunghezza d'onda della luce e la dimensione della particella, l'energia elettromagnetica incidente viene in parte assorbita e in parte diffusa in diverse direzioni. Questo fenomeno può essere sfruttato in diversi modi, più semplici come la turbidimetria (misura della trasmittanza del campione) o la nefelometria (misura dello scattering a 90°), o più complessi come lo Static Light Scattering (misura dello scattering in molteplici direzioni) o il Dynamic Light Scattering (misura delle variazioni temporali dell'intensità di luce diffusa dovute ai moti Browniani delle particelle).

Un metodo alternativo che può essere impiegato per l'analisi di dispersioni opache al passaggio della luce è la spettroscopia ultrasonora. In essa viene sfruttata la dipendenza dalla frequenza dell'attenuazione subita da un'onda ultrasonora che si propaga nella

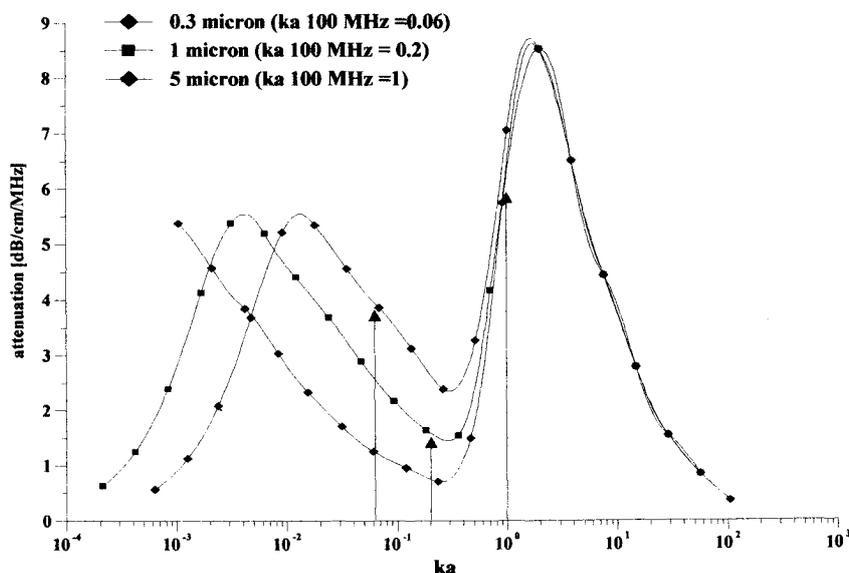


Figura 1.1: Andamento del coefficiente di attenuazione ultrasonora in funzione del prodotto tra il numero d'onda k e la dimensione della particella a ($ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$) ottenuto per tre colloidi monodispersi caratterizzati da particelle di diversa dimensione. Le frecce indicano i punti dello spettro corrispondenti alla frequenza di 100MHz nei tre diversi casi [3].

dispersione e della relativa velocità di propagazione. Il fenomeno assomiglia al light scattering in quanto si verificano sia dei fenomeni di assorbimento (prevalentemente di tipo viscoso) che di diffusione dell'onda in direzioni diverse da quella incidente. Al contrario però di quanto succede con la luce, nel campo elastico i due fenomeni possono essere osservati separatamente l'uno dall'altro utilizzando frequenze diverse.

In figura 1.1 viene riportato l'andamento dell'attenuazione subita da un'onda ultrasonora in funzione del rapporto tra la dimensione della particella a e la lunghezza d'onda λ . Nel grafico sono visibili due picchi di attenuazione distinti che sono riconducibili ai due fenomeni citati prima. Quando infatti la dimensione delle particelle è molto più piccola della lunghezza d'onda allora si verificano dei fenomeni di assorbimento, mentre quando le due dimensioni sono comparabili avvengono i fenomeni di scattering.

Sfruttando questi fenomeni, è possibile seguire due diversi approcci per l'analisi delle proprietà di una dispersione a partire dagli spettri di attenuazione e velocità di propagazione ultrasonora: in un caso si può cercare di fare una analisi di firma per distinguere tra diversi stati in cui si può trovare il sistema; nell'altro si costruisce un modello parametrizzato che provi a invertire il problema descrivendo come le varie componenti della dispersione e le interazioni fra esse influenzano la propagazione dell'onda

ultrasonora. Il modello più diffuso, noto con il nome di ECAH, è stato presentato da Epstein-Carhart [4] e Allegra-Hewley [5] e segue l'approccio di Rayleigh sullo scattering delle onde provocato da particelle rigide isolate. Sebbene sia un modello molto complesso, non risulta però applicabile a dispersioni molto concentrate per le quali avviene il fenomeno dello scattering multiplo. In questi casi si preferisce utilizzare un secondo modello detto Phase Coupled Model che descrive le interazioni ad un livello macroscopico. Un approccio completamente diverso è invece quello seguito da Riebel che, nel caso sia verificata l'ipotesi $a \gg \lambda$, sfrutta la sovrapposizione degli effetti per costruire un sistema di equazioni lineari che descrive la risposta di un sistema polidisperso come la somma delle risposte di molteplici sistemi monodispersi.

1.1 Riferimenti

- [1] V. Hackley e C. Ferraris, *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology*, ser. NIST special publication. U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards e Technology, 2001.
- [2] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Wiley-VCH, 12 mag. 2006, 463 pp.
- [3] A. Dukhin e P. Goetz, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, ser. Studies in Interface Science. Elsevier Science, 2002.
- [4] P. S. Epstein e R. R. Carhart, "The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions. I. Water Fog in Air," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 25, n. 3, pp. 553–565, 1953.
- [5] J. R. Allegra e S. A. Hawley, "Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 51, n. 5B, pp. 1545–1564, 1972.

Capitolo 2

Spettroscopia ad ultrasuoni

In funzione dell'energia associata all'onda ultrasonora si possono individuare due ambiti di utilizzo. A basse energie le onde acustiche vengono utilizzate per osservare gli effetti indotti dal mezzo sulla propagazione dell'onda in quanto l'onda stessa non provoca modifiche permanenti nel mezzo. Utilizzando invece ultrasuoni ad elevata energia si possono indurre modifiche nel mezzo con importanti implicazioni in vari ambiti.

La spettroscopia ad ultrasuoni ricade nella prima categoria in quanto viene utilizzata per misurare la dipendenza dalla frequenza dei parametri che descrivono la propagazione dell'onda in un mezzo. La misura contemporanea sia della velocità di propagazione che dell'attenuazione, dovuta agli effetti di assorbimento e scattering indotti dal materiale, consente di determinare l'impedenza acustica del mezzo in campo complesso. Operando nel dominio della frequenza, è possibile da un lato osservare eventuali fenomeni dispersivi del materiale e dall'altro individuare comportamenti significativi nello spettro delle ampiezze. Nel caso di liquidi omogenei infatti è possibile stimare la loro viscosità e la loro appartenenza alla categoria dei liquidi newtoniani. Nelle dispersioni invece è possibile sfruttare i fenomeni di assorbimento e scattering indotti dalle particelle disperse per stimare la distribuzione delle loro dimensioni. In questo capitolo verrà fatta una breve panoramica sulla teoria della propagazione delle onde ultrasonore e il loro impiego per la caratterizzazione di sistemi omogenei e di sistemi dispersi. Successivamente si faranno alcuni cenni sui trasduttori impiegati per la generazione delle onde e verranno approfonditi i metodi presenti in letteratura per la misura degli spettri di attenuazione e di velocità di propagazione.

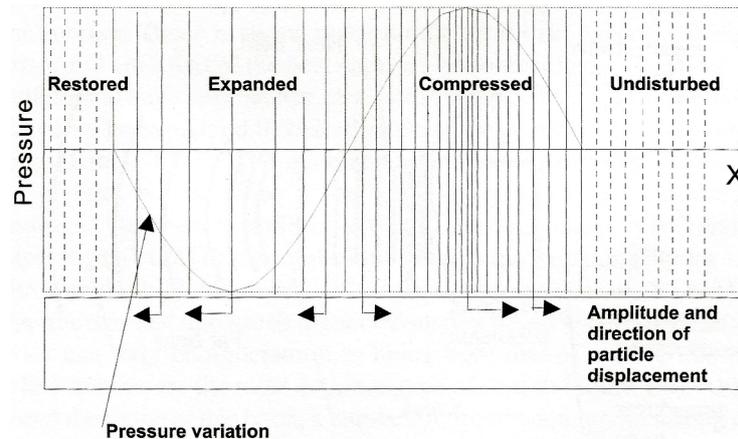


Figura 2.1: Posizione delle particelle, spostamento delle particelle e variazioni della pressione spaziale rappresentate in funzione della posizione (x) per un singolo periodo di un'onda piana sinusoidale di tipo longitudinale [6].

2.1 Propagazione delle onde acustiche

Un mezzo elastico ideale si comporta come un sistema massa-molla distribuito, in cui lo spostamento di un singolo elemento comporta la propagazione di una perturbazione nel mezzo. Proprio come un sistema massa-molla oscilla grazie all'interazione tra la forza inerziale associata alla massa con la forza di richiamo esercitata dalla molla, così un'onda elastica nasce dall'interazione di forze elastiche ed inerziali distribuite. L'applicazione di una forza su un solido crea una tensione interna che a sua volta provoca una deformazione del materiale, cioè uno spostamento degli atomi o molecole che costituiscono il corpo stesso rispetto alla loro posizione di riposo. Ciò può dar origine a onde di tipo longitudinale (Fig. 2.1) quando la direzione di propagazione dell'onda coincide con la direzione di spostamento delle particelle o, viceversa, trasversale o di taglio (Fig. 2.2) quando le due direzioni sono ortogonali tra loro.

All'interno dei fluidi i due tipi di onda presentano comportamenti diversi: le onde longitudinali possono propagarsi al loro interno dal momento che il fluido presenta una comprimibilità finita che permette all'energia di essere trasportata attraverso lo spazio, le onde trasversali, invece, possono comparire solo ai confini con altre superfici in quanto risultano fortemente attenuate. Ciò è dovuto al fatto che nei liquidi e nei gas le sollecitazioni tangenziali si sviluppano solamente grazie alla viscosità.

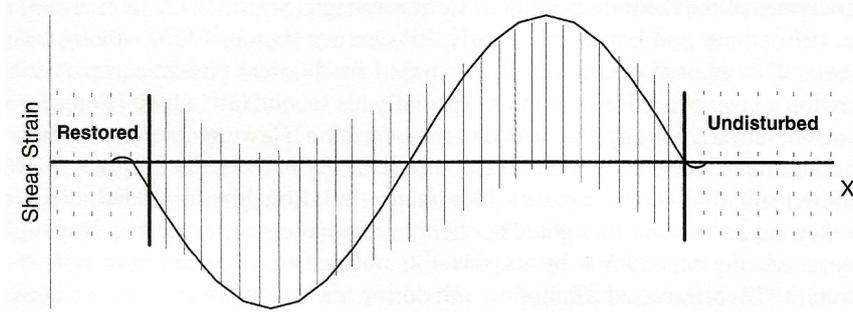


Figura 2.2: Posizione delle particelle, spostamento delle particelle e variazioni della pressione spaziale rappresentate in funzione della posizione (x) per un singolo periodo di un'onda piana sinusoidale di tipo trasversale [6].

2.1.1 Equazione d'onda

La propagazione delle onde longitudinali nei liquidi può essere descritta da un'equazione d'onda esprimibile in funzione di tre grandezze: pressione p , spostamento delle particelle u , o velocità delle particelle v

$$v = \frac{\partial u}{\partial t}; \quad p = -\rho_m c_m^2 \frac{\partial u}{\partial x}; \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c_m^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_m^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_m^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

dove con x si è indicata la direzione di propagazione, con ρ la densità del materiale e con c_m la velocità di propagazione dell'onda nel materiale.

La velocità di propagazione nel materiale c_m dipende dalla temperatura e dalla densità del materiale ρ_m e per un liquido può essere espressa come

$$c_m^2 = \frac{\gamma K_T}{\rho_m} \quad (2.3)$$

dove K_T è il modulo di compressibilità isoterma e γ è il coefficiente di dilatazione adiabatica.

L'equazione d'onda riportata è valida per mezzi omogenei e uniformi aventi attenuazioni trascurabili dovute alla viscosità e agli effetti termici. Inoltre deve essere verificata l'ipotesi in cui la pressione acustica sia piccola rispetto alla pressione di equilibrio. Questo modello semplificato risulta comunque essere adeguato per le applicazioni di spettroscopia ad ultrasuoni in quanto il livello di pressione ultrasonora impiegato è solitamente migliaia di volte inferiore alla tipica pressione di equilibrio di un bar. La soluzione generale per

l'equazione d'onda che descrive la propagazione di un'onda di pressione nella direzione x è

$$p(x, t) = p_0 e^{-\alpha_m x} e^{j(\omega t - \theta)} \quad (2.4)$$

dove α_m è l'attenuazione indotta dal mezzo, ω è la pulsazione e p_0 è l'ampiezza dell'onda di pressione.

Un'equazione analoga può essere scritta per la velocità delle particelle del fluido v

$$v(x, t) = v_0 e^{-\alpha_m x} e^{j(\omega t - \theta)} \quad (2.5)$$

2.1.2 Impedenza acustica

In analogia con quanto succede nel mondo elettrico, l'impedenza acustica viene definita come il rapporto tra la pressione e la velocità delle particelle. Ciò è basato sulla relazione lineare esistente tra l'intensità della pressione acustica e il corrispondente spostamento indotto sulle particelle che compongono il fluido, come avviene tra tensione e corrente elettrica

$$Z = \frac{p}{v} = \rho_m c_m \left(1 - j \frac{\alpha_m \lambda}{2\pi} \right) \quad (2.6)$$

Come per l'impedenza elettrica, anche l'impedenza acustica può essere rappresentata con un numero complesso la cui parte reale coincide con l'impedenza caratteristica del mezzo ($Z_L = \rho_m c_m$), definita come prodotto tra la densità ρ_m e la velocità di propagazione c_m del materiale. La parte immaginaria dipende, oltre che dall'impedenza caratteristica, anche dal prodotto tra attenuazione (α_m) e lunghezza d'onda (λ), che diventa significativo solo per attenuazioni molto alte e difficili da raggiungere nelle applicazioni più comuni.

2.1.3 Attenuazione

Nei liquidi newtoniani omogenei l'attenuazione è causata dalla viscosità e dalla conduzione termica. Nei liquidi aventi una bassa compressibilità, il contributo dato dalla conduzione termica risulta trascurabile e si può considerare, con buona approssimazione, che l'attenuazione ultrasonora è provocata principalmente da effetti legati alla viscosità del mezzo. La soluzione dell'equazione di Navier-Stokes che descrive la dinamica dei liquidi newtoniani consente di calcolare il tempo di rilassamento viscoso, il quale risulta essere dell'ordine dei 10^{-12} s. Nelle comuni applicazioni, le frequenze in gioco sono notevolmente

inferiori alla conseguente frequenza critica e quindi, nel caso di liquidi incomprimibili, l'attenuazione può essere approssimata come

$$\alpha \left[\frac{\text{Neper}}{m} \right] = \frac{\omega^2}{\rho_m c_m^3} \frac{2}{3} \eta \quad (2.7)$$

dove η è la viscosità dinamica.

Sebbene questa equazione sia espressa in Neper/m , la tipica unità di misura utilizzata nei moderni spettrometri a ultrasuoni è il $\text{dB}/(\text{cm} \cdot \text{MHz})$. La scelta di normalizzare l'attenuazione rispetto alla frequenza è largamente utilizzata perché consente di rappresentare l'attenuazione come una funzione lineare con la frequenza.

2.1.4 Intensità acustica

L'intensità acustica viene definita come il flusso di energia acustica che nell'unità di tempo attraversa l'unità di superficie posta in un punto, perpendicolarmente alla direzione di propagazione del suono. Per un'onda piana che si propaga in un mezzo uniforme e non assorbente, il principio di conservazione dell'energia impone che l'intensità I sia la stessa in tutti i punti dell'onda. Indicando con E la densità di energia dell'onda e con c_m la velocità di propagazione dell'onda, l'intensità può essere espressa come

$$I = c_m E$$

In assenza di assorbimento, per il principio di conservazione dell'energia, la somma tra energia cinetica ed energia potenziale di una particella di massa m deve essere costante in ogni istante di tempo. Di conseguenza quando una particella oscillante si trova nella sua posizione di riposo ($u = 0$), la sua energia potenziale è zero e la sua energia cinetica assume il valore massimo pari a $\frac{1}{2}mv_0^2$. La densità di energia per unità di volume può essere quindi espressa in funzione della densità ρ_m e di conseguenza l'intensità acustica può essere espressa come

$$I = \frac{1}{2} \rho_m c_m v_0^2 = \frac{1}{2} R_a v_0^2 = \frac{1}{2} \frac{p_0^2}{R_a} \quad (2.8)$$

dove $\rho_m c_m$ è l'impedenza caratteristica del mezzo e p_0^2 è l'ampiezza della corrispondente onda di pressione. Le variazioni di intensità vengono spesso espresse in decibel

$$G = 10 \log_{10} \left(\frac{I_2}{I_1} \right) = 20 \log_{10} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)$$

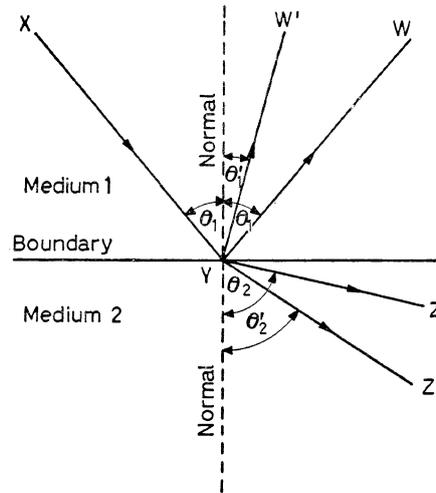


Figura 2.3: Riflessione e rifrazione di un'onda longitudinale incidente su una superficie di separazione tra due mezzi aventi impedenze acustiche diverse [7].

dove I_1 e I_2 sono le intensità e A_1 e A_2 le corrispondenti ampiezze.

2.1.5 Riflessione e rifrazione

Per descrivere i fenomeni che avvengono quando un'onda ultrasonora incontra una superficie di discontinuità, risulta conveniente utilizzare l'impedenza acustica che caratterizza i due mezzi coinvolti. Prendendo come riferimento lo schema di figura 2.3, quando un'onda piana che si propaga nel primo mezzo incide sulla superficie di discontinuità con un angolo θ_i , genera un'onda riflessa con angolo $\theta_r = \theta_i$ e un'onda trasmessa nel secondo mezzo con angolo θ_t . Quando uno dei due mezzi (o entrambi) è in grado di supportare sforzi di taglio, allora all'interfaccia avviene una conversione di modo che genera onde sia di tipo longitudinale che trasversale. In accordo con la legge di Snell, le velocità di propagazione e le direzioni delle varie onde coinvolte sono legati dalla seguente relazione

$$\frac{c_1^L}{\sin \theta_1^L} = \frac{c_1^T}{\sin \theta_1^T} = \frac{c_2^L}{\sin \theta_2^L} = \frac{c_2^T}{\sin \theta_2^T} \quad (2.9)$$

dove c_1^L e c_2^L rappresentano le velocità di propagazione delle onde longitudinali nei rispettivi mezzi e c_1^T e c_2^T rappresentano le velocità di propagazione delle corrispondenti onde trasversali.

Imponendo la condizione al contorno per cui la propagazione dell'onda acustica attraverso la superficie di separazione dei due mezzi non crei discontinuità nella pressione p o nella velocità delle particelle v , è possibile ricavare le relazioni per i diversi coefficienti

di riflessione e trasmissione. Nel caso più semplice, in cui entrambi i mezzi non supportino sforzi di taglio e quindi siano coinvolte solo onde longitudinali, i relativi coefficienti di riflessione a_r e di trasmissione a_t sono esprimibili come

$$a_r = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{Z_2 \cos \theta_1 - Z_1 \cos \theta_2}{Z_2 \cos \theta_1 + Z_1 \cos \theta_2} \right)^2 \quad (2.10)$$

$$a_t = \frac{I_t}{I_i} = \frac{4Z_1 Z_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{(Z_2 \cos \theta_1 + Z_1 \cos \theta_2)^2} \quad (2.11)$$

La relazione si semplifica ulteriormente quando l'onda incide perpendicolarmente alla superficie ($\theta_1 = \theta_2 = 0$).

$$a_r = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2 \quad (2.12)$$

$$a_t = \frac{I_t}{I_i} = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_2 + Z_1)^2} \quad (2.13)$$

2.1.6 Diffrazione

Per una sorgente puntiforme, la radiazione di energia acustica avviene uniformemente in tutte le direzioni e i relativi fronti d'onda sono sferici. Tuttavia le sorgenti reali impiegate per la generazione di onde ultrasonore hanno una superficie finita. Esse possono essere rappresentate come una superficie radiante circolare, costituita da numerose sorgenti puntiformi vicine tra loro. Secondo il principio di Huygens, l'onda risultante è data dall'interferenza delle onde generate da ciascuna sorgente.

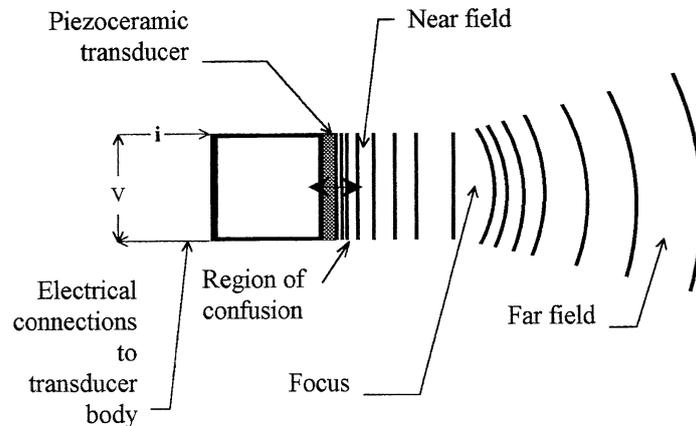


Figura 2.4: Schema del modello che utilizza un pistone come sorgente dell'onda acustica [6].

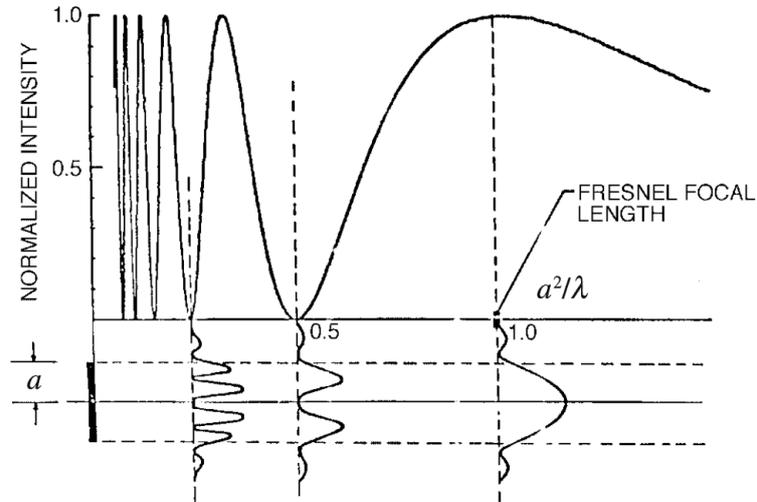


Figura 2.5: Distribuzione dell'intensità assiale prodotta da un trasduttore circolare di raggio a in funzione della distanza dal trasduttore. Sotto sono tracciate le distribuzioni approssimative delle intensità trasversali [8].

Rappresentando la sorgente come un pistone a sezione circolare di diametro $2a \gg \lambda$ in semplice moto armonico, la variazione di intensità acustica I con la distanza d lungo l'asse è data dall'equazione

$$I = I_0 \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\sqrt{d^2 + a^2} - d) \right] \quad (2.14)$$

dove I_0 rappresenta il massimo valore di I .

Come si può vedere dal grafico della funzione I rappresentato in figura 2.5, l'intensità acustica presenta diversi picchi aventi una distanza tra loro che cresce con l'aumentare della lontananza dalla sorgente. Il picco più lontano dalla sorgente si trova a una distanza $d = a^2/\lambda$ e delimita due regioni dello spazio: la regione di campo vicino o zona di Fresnel e la regione di campo lontano o zona di Fraunhofer. Nella zona di Fresnel il fronte d'onda può essere accuratamente approssimato con un piano mentre l'ampiezza dell'onda dipende sensibilmente dalla distanza. Per questo motivo la zona di Fresnel non è indicata per misure d'ampiezza, mentre consente di ottenere ottime prestazioni per la misura del tempo di propagazione.

Nella zona di Fraunhofer il campo ultrasonoro diverge come se fosse generato da una sorgente puntiforme posta al centro della superficie del trasduttore. In questa zona l'intensità acustica segue un andamento inversamente proporzionale al quadrato della distanza e i fronti d'onda non sono più piani, ma possono essere approssimati come onde

sferiche.

$$I \cong I_0 \frac{\pi A}{2\lambda d^2} \propto \frac{1}{d^2} \quad (2.15)$$

dove $A = \pi a^2$ è la superficie del trasduttore.

2.1.7 Materiali

In tabella 2.1 vengono riportate le caratteristiche di alcuni dei materiali più rilevanti nell'ambito della spettroscopia ad ultrasuoni.

Materiale	V_L	V_T	ρ	Z_L	A
Alluminio	6.42	3.04	2.7	2.7	
Rame	4.7	2.27	9.93	44.6	
Quarzo fuso	5.7	3.75	2.2	12.55	6.2e-5 dB/cm@2MHz
Vetro - silice	5.9		2.2	13	
Ferro	5.9	3.2	7.69	46.4	
Piombo	2.2	0.7	11.2	24.6	
PZT 5H	4.44		7.43	33	
PVDF	2.3		1.79	4.2	
Quarzo X-cut	5.75	2.2	2.65	15.3	
ABS	2.25		1.05	2.36	10.9 dB/cm@5MHz
Plexiglas	2.75		1.19	3.26	6.4 dB/cm@5MHz
Delrin	2.43		1.42	3.45	30.3 dB/cm@5MHz
Policarbonato	2.27		1.18	2.69	24.9 dB/cm@5MHz
Polipropilene	2.66		0.89	2.36	18.2 dB/cm@5MHz
PVC	2.38		1.38	3.27	11.2 dB/cm@5MHz
Acqua (25°C)	1.4967		0.998	1.494	22 Np/cm
Etanolo	1.207		0.79	0.95	48.5 Np/cm
Glicerina	1.904		1.57	1.12	
Miele	2.03		1.42	2.89	
Olio d'oliva	1.445		0.918	1.32	
Olio di paraffina	1.42		0.835	1.86	

Densità ρ [g/cm^3]

Velocità di propagazione longitudinale V_L [$mm/\mu s$]

Velocità di propagazione trasversale V_T [$mm/\mu s$]

Impedenza caratteristica Z_L [$kg/(s * m^2)$]

Perdite A [dB/cm]

Tabella 2.1: Proprietà acustiche dei materiali [8].

Una nota particolare viene dedicata all'acqua in quanto sostanza solitamente utilizzata come riferimento per la calibrazione delle celle di misura nell'ambito della spettroscopia ultrasonora. L'acqua infatti è una sostanza non dispersiva la cui velocità di propagazione dipende fortemente dalla temperatura ed è stata ampiamente analizzata da Del Grosso [9]. Inoltre l'attenuazione dell'acqua segue la legge di Labert-Beer e viene espressa come:

$$\alpha_w(\omega) = 2.3 \left(\frac{f}{10^7} \right)^2 \left[\frac{Nepers}{m} \right] \quad (2.16)$$

2.2 Trasduttori

La generazione e la rilevazione delle onde ultrasonore, avviene mediante l'utilizzo di trasduttori che convertono l'energia elettrica in energia meccanica e viceversa. Nel campo della spettroscopia ad ultrasuoni i trasduttori maggiormente utilizzati sfruttano l'effetto piezoelettrico presente in alcuni materiali. Rispetto ad altre soluzioni come i trasduttori elettromagnetici o i trasduttori elettrostatici, i trasduttori piezoelettrici sono in grado di lavorare ad elevate frequenze (maggiori di 1MHz) garantendo una larga banda e un'elevata sensibilità.

Storicamente, i primi trasduttori erano costruiti con dischi di quarzo aventi un diametro molto maggiore rispetto al loro spessore. Oggi si preferiscono usare delle ceramiche ferroelettriche (come il PZT) che presentano un elevato coefficiente di accoppiamento piezoelettrico. Alternative più recenti sono i materiali polimerici come il PVDF, caratterizzati da una bassa impedenza acustica che migliora l'accoppiamento del trasduttore con altri materiali caratterizzati da un'impedenza acustica simile. Per ottenere un vantaggio analogo e migliorare contemporaneamente il coefficiente di accoppiamento piezoelettrico, si utilizzano anche materiali compositi ottenuti mescolando piezoceramiche con polimeri non piezoelettrici.

2.2.1 Materiali piezoelettrici e ferroelettrici

L'effetto piezoelettrico fu scoperto dai fratelli Pierre e Paul-Jacques Curie nel 1880 in alcuni cristalli aventi un'asse di non simmetria. Essi osservarono la comparsa di cariche positive e negative sulla superficie del cristallo causate dalla compressione del cristallo lungo diverse direzioni, scelte in base alla sua simmetria.

La figura 2.6 mostra un modello molecolare semplificato che illustra il fenomeno di generazione di una carica elettrica come il risultato di una forza esercitata sul materiale.

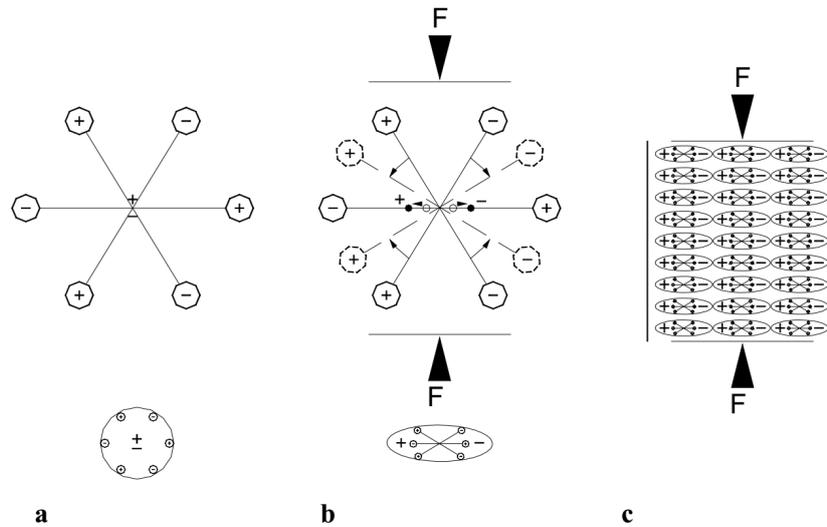


Figura 2.6: Modello molecolare semplificato per illustrare l'effetto piezoelettrico: (a) molecola a riposo, (b) molecola soggetta a una forza esterna, (c) effetto di polarizzazione sulle superfici laterali del materiale [10].

In ogni molecola del materiale, in assenza di sollecitazioni esterne, i baricentri delle cariche negative e positive coincidono, pertanto, gli effetti esterni delle cariche si annullano reciprocamente, rendendo la molecola elettricamente neutra.

Quando viene esercitata una certa pressione sul materiale, la sua struttura reticolare interna può essere deformata, provocando la separazione dei baricentri di carica positivi e negativi, generando quindi dei piccoli dipoli (Fig. 2.6b). I dipoli affacciati all'interno del materiale si annullano reciprocamente e una distribuzione di carica appare sulla superficie del materiale (Fig. 2.6c) polarizzandolo. Questa polarizzazione genera un campo elettrico che può essere impiegato per trasformare l'energia meccanica, utilizzata per deformare il materiale, in energia elettrica. Il fenomeno è reversibile e può dar luogo all'effetto piezoelettrico inverso per il quale, applicando una tensione a un materiale piezoelettrico, si può osservare una deformazione del materiale stesso.

Alcuni dei cristalli che presentano effetti piezoelettrici rilevanti sono, ad esempio, il quarzo, i sali di Rochelle, la tormalina e il solfato di litio. Il quarzo, in particolare, viene utilizzato in moltissime applicazioni quali risuonatori, microbilance, SAW e trasduttori ad ultrasuoni.

Un'alternativa molto diffusa nel campo degli ultrasuoni è rappresentata dai materiali ferroelettrici. I vantaggi che hanno portato questi materiali ad un così largo utilizzo riguardano sia le loro proprietà che la facilità di lavorazione rispetto, ad esempio, al quarzo. Nei cristalli piezoelettrici, infatti, la direzione di polarizzazione è fissata dall'o-

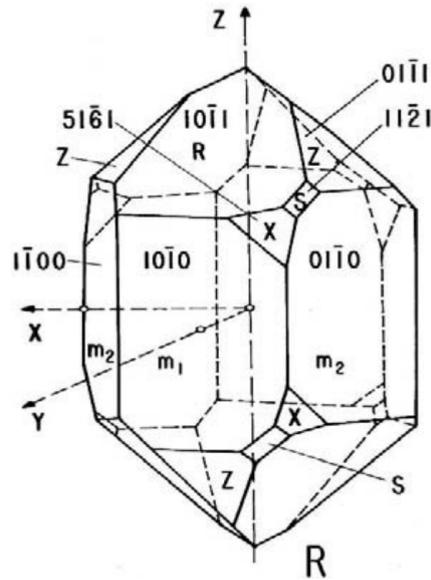


Figura 2.7: Disegno di un cristallo di quarzo [11].

rientazione cristallina e quindi per ottenere l'effetto desiderato devono essere tagliati secondo opportuni piani cristallini. Al contrario, i materiali ferroelettrici possono essere polarizzati secondo una determinata direzione sfruttando la loro proprietà di mantenere una polarizzazione elettrica residua al di sotto della loro temperatura critica, detta temperatura di Curie. Il processo consiste nel riscaldare il materiale a temperature superiori alla temperatura di transizione e raffreddarlo applicando un campo elettrico intenso (figura 2.8). Ciò può essere fatto anche dopo la lavorazione del materiale stesso, cosa non possibile per il quarzo.

Un altro vantaggio di molti materiali ferroelettrici è la proprietà di avere un effetto piezoelettrico più forte, garantendo delle alte costanti piezoelettriche e un forte accoppiamento elasto-elettrico rispetto a materiali come il quarzo.

La scelta del nome dato alla ferroelettricità deriva dalla presenza di alcune analogie con il ferromagnetismo:

- Sotto ad una certa temperatura, detta temperatura di Curie T_c , compare nei materiali ferroelettrici una polarizzazione spontanea P_s simile alla magnetizzazione dei materiali ferromagnetici
- Per temperature superiori a T_c , la permeabilità dielettrica ϵ segue la legge di Curie-Weiss come avviene per la permeabilità magnetica nei materiali ferromagnetici

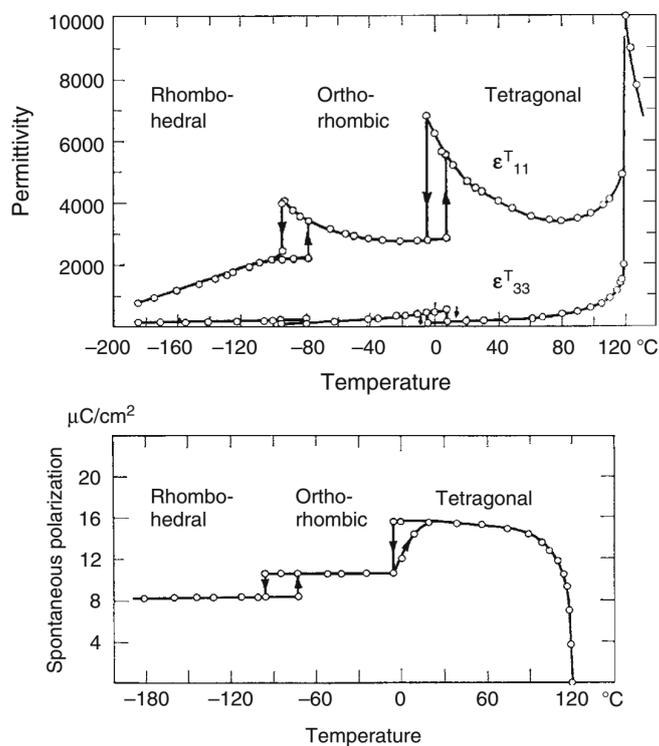


Figura 2.8: Trasformazioni di fase del titanato di bario e le relative costanti dielettriche (a) e polarizzazione spontanea (b) al variare della temperatura [11].

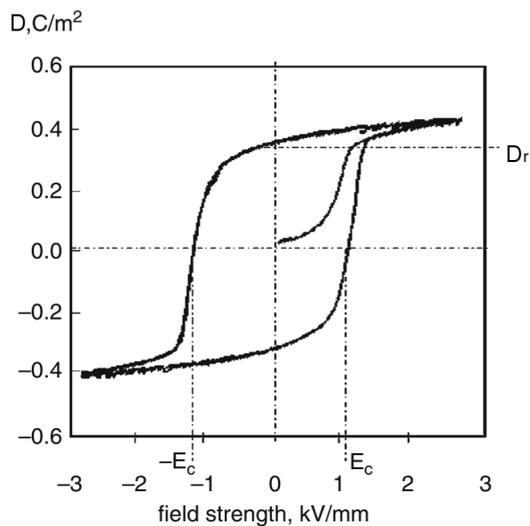


Figura 2.9: Ciclo di isteresi di un materiale ferroelettrico [12].

- Per minimizzare i campi depolarizzanti, si creano nel materiale dei domini ferroelettrici, che consistono in regioni del cristallo con polarizzazione uniforme aventi direzione di polarizzazione diverse, analogamente a quanto avviene con i domini ferromagnetici.
- Nello stato ferroelettrico (per temperature inferiori a T_c), il comportamento dielettrico, cioè, la dipendenza dello spostamento dielettrico D con l'intensità di campo elettrico E , è altamente non lineare. Essa presenta un caratteristico ciclo di isteresi simile alla dipendenza dell'induzione magnetica B rispetto all'intensità del campo magnetico H dei materiali ferromagnetici.

Esistono però delle differenze rispetto ai materiali ferromagnetici dovute principalmente al fatto che non esiste una contropartita elettrica allo spin atomico. Di conseguenza ogni dipolo elettrico che si forma richiede degli spostamenti degli atomi che influenzano la struttura del reticolo cristallino. Queste distorsioni reticolari causate dalla polarizzazione permanente modificano notevolmente la simmetria del reticolo.

La maggior parte dei materiali ferroelettrici di interesse pratico hanno la struttura cristallina della perovskite, caratterizzata da una formula chimica generale di tipo ABO_3 dove per A si intende un elemento di grande raggio ionico e per B un elemento di piccolo raggio ionico. Alcuni esempi tipici sono $BaTiO_3$ (BTO), $PbTiO_3$ (PTO), $(Ba, Sr)TiO_3$ (BST), e soluzioni solide a base di piombo come $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT). La struttura cristallina degli ossidi del gruppo della perovskite è una griglia di piccoli cationi (a piccolo raggio ionico) a forte carica (solitamente Ti^{4+} , Zr^{4+}) ognuno dei quali è connesso a sei atomi di ossigeno. La struttura di questa griglia è tale da lasciare delle "cavità" equispaziate lungo la superficie cristallografica di crescita $\langle 001 \rangle$, le quali possono essere completamente o parzialmente occupate da cationi a grande raggio ionico (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}). In figura 2.10a viene riportata la struttura cristallina che il titanato di piombo assume sopra la temperatura di trasformazione. La sua polarizzazione nasce dallo spostamento spontaneo degli ioni Ti^{4+} e O^{2-} rispetto ai più grandi ioni Pb^{2+} , creando in questo modo una struttura non centrosimmetrica (figura 2.10b). Al variare della temperatura, il cristallo può assumere forme diverse che condizionano a loro volta la direzione della polarizzazione spontanea (figura 2.11).

2.2.2 Proprietà fisiche e costanti piezoelettriche

La complessità dello studio dell'effetto piezoelettrico risiede nella presenza simultanea di più fenomeni diversi, sia meccanici che elettrici. Per poter interpretare la correlazione

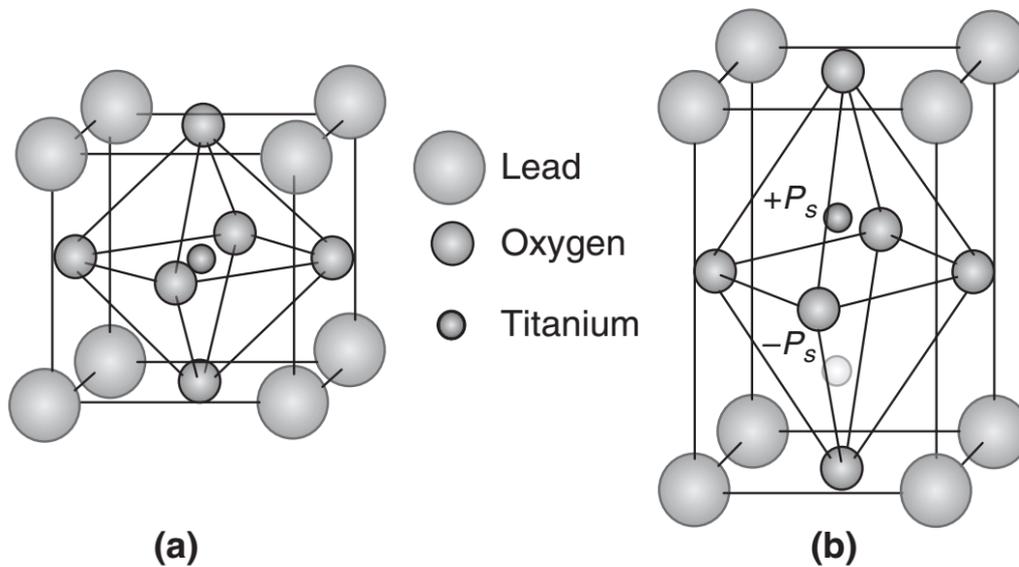


Figura 2.10: (a) Struttura cristallina del titanato di piombo e (b) decentramento dello ione di titanio lungo $\langle 001 \rangle$ per temperature inferiori alla temperatura di trasformazione della fase ferroelettrica nella fase tetragonale [12].

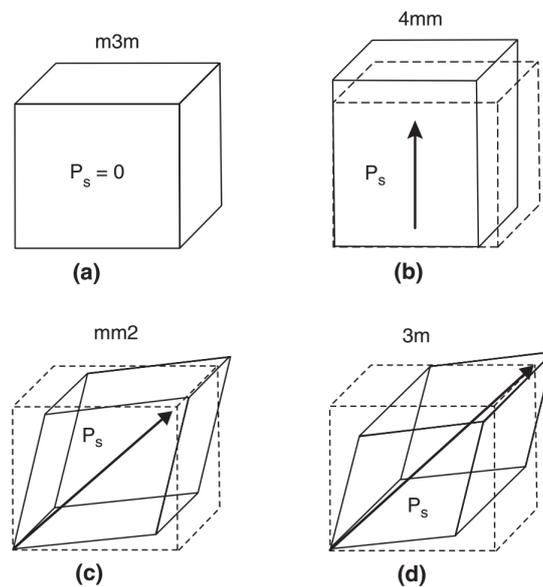


Figura 2.11: Il cambiamento di simmetria e di orientamento della polarizzazione spontanea del titanato di bario ($BaTiO_3$) per le forme (a) cubo ($m3m$), (b) tetragonale ($4mm$), (c) ortorombica ($mm2$), e (d) romboedrica ($3m$) alle temperature (a) $T > 132^\circ C$, (b) $5 < T < 132^\circ C$, (c) $-90^\circ C < T < 5^\circ C$ e (d) $T < -90^\circ C$ [12].

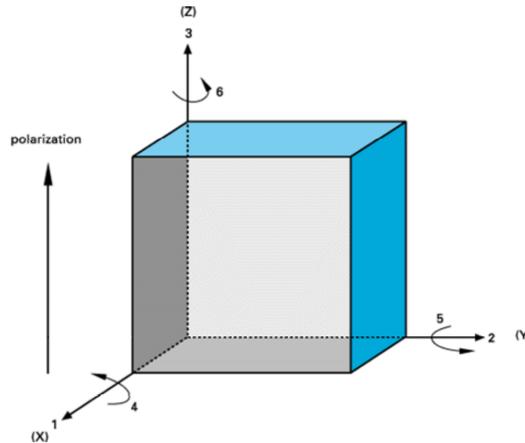


Figura 2.12: Notazione degli assi di riferimento; per convenzione l'asse Z viene fatto coincidere con la direzione della polarizzazione del materiale.

esistente tra i vari fenomeni presenti è necessario introdurre alcune definizioni delle grandezze coinvolte. Le ceramiche piezoelettriche sono anisotrope, perciò tutte le loro costanti fisiche sono quantità di tipo tensoriale. In prima approssimazione si possono considerare solo alcune direzioni fondamentali tra loro ortogonali; per convenzione si assume che la direzione della polarizzazione coincida sempre con l'asse Z di un sistema ortogonale di assi cartesiani. Le direzioni X, Y, Z vengono indicate con i numeri 1, 2 e 3, mentre le relative rotazioni attorno a questi assi (azioni di taglio) sono indicate con i numeri 4, 5 e 6 (Fig. 2.12).

Queste grandezze sono generalmente indicate con due indici, riportati come pedici, che indicano caso per caso le direzioni delle due quantità correlate coinvolte (per esempio stress e deformazione per l'elasticità, spostamento e campo elettrico per la permittività).

I parametri che descrivono a livello macroscopico il comportamento piezoelettrico di un materiale sono:

- Costante di carica piezoelettrica (o di deformazione):

$$d_{ij} = \frac{\text{deformazione sviluppata} \left[\frac{m}{V} \right]}{\text{campo elettrico applicato} \left[\frac{V}{m} \right]} = \frac{\text{densità di carica di corto circuito} \left[\frac{C}{m^2} \right]}{\text{stress meccanico applicato} \left[\frac{N}{m^2} \right]} \quad (2.17)$$

indicata con d_{ij} , viene definita come la polarizzazione elettrica generata in un materiale lungo la direzione i per unità di stress meccanico applicato lungo la direzione j (effetto piezoelettrico diretto) o viceversa come la deformazione meccanica (j) esibita dal materiale per unità di campo elettrico applicato (i) (effetto piezoelettrico inverso).

- Costante di tensione piezoelettrica:

$$g_{ij} = \frac{\text{campo elettrico a circuito aperto}}{\text{stress meccanico applicato}} \left[\frac{V \cdot m}{N} \right] = \frac{\text{deformazione sviluppata}}{\text{densità di carica applicata}} \left[\frac{m^2}{C} \right] \quad (2.18)$$

indicata con g_{ij} , viene definita come il campo elettrico generato in un materiale lungo la direzione i per unità di stress meccanico applicato nella direzione j . La costante di tensione piezoelettrica è legata alla costante di carica piezoelettrica dalla permittività del mezzo: $g = d/\epsilon$.

- Costante dielettrica relativa:

$$\frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\text{spostamento dielettrico}}{\text{campo elettrico}} \quad (2.19)$$

- Coefficiente di accoppiamento elettromeccanico:

$$k_t = \sqrt{\frac{\text{energia convertita}}{\text{energia applicata}}} \quad (2.20)$$

descrive la capacità del materiale di convertire l'energia meccanica in energia elettrica e viceversa.

- Impedenza caratteristica:

$$Z_a = \rho_m c_m \quad (2.21)$$

definita come il prodotto tra densità del materiale ρ_m e velocità di propagazione dell'onda ultrasonora nel materiale c_m .

In tabella 2.2 vengono riportati i valori tipici per i materiali piezoelettrici più utilizzati.

2.2.3 Struttura e modello di un trasduttore a ultrasuoni

La struttura tipica di un trasduttore a ultrasuoni è rappresentata in figura 2.13. Essa comprende un layer di adattamento acustico che da un lato protegge l'elemento attivo dal contatto diretto con sostanze esterne e dall'altro adatta l'impedenza acustica tra il materiale piezoelettrico e il mezzo esterno, al fine di migliorare l'accoppiamento tra i due e massimizzare l'energia trasferita. L'elemento piezoelettrico è provvisto di due elettrodi utilizzati per creare il campo elettrico necessario alla generazione dell'onda ultrasonora o viceversa alla rilevazione del campo elettrico indotto dall'onda ultrasonora ricevuta.

Materia- le	d_{33} [pC/N]	g_{33} [Vmm/N]	k_t	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	c [m/s]	ρ [kg/m ³]	Z_a [MRayl]	T_c [°C]
Quarzo	2.3	57.8	0.09	5	5740	2650	15.21	x
<i>PbTiO₃</i>	60	140	0.49	180	5200	7660	39.8	260
<i>BaTiO₃</i>	190	12.6	0.38	1260	5470	5700	31.2	120
PZT-4	289	26.1	0.51	635	4600	7500	34.5	328
PZT-5H	593	19.7	0.5	1470	4580	7500	34.4	195
PMN- PT	2820	38.8	0.64	680	4610	8060	37.1	130
PVDF	33	380	0.11	12	2200	1780	3.9	100

Tabella 2.2: Proprietà di alcuni materiali piezoelettrici utilizzati comunemente per la produzione di trasduttori

Sulla faccia posteriore del trasduttore viene incollato un elemento assorbente in modo da eliminare eventuali riflessioni nella direzione non desiderata, le quali interferirebbero con la generazione dell'onda, alterando il comportamento del trasduttore.

Il modello più semplice utilizzato per descrivere il comportamento di un trasduttore piezoelettrico è il modello di Butterworth-Van Dyke (BVD) rappresentato in figura 2.14a. Esso è costituito dal parallelo tra una capacità C_p , che rappresenta la capacità elettrica degli elettrodi, e un circuito risonante RLC, che descrive il comportamento della controparte meccanica del trasduttore: le perdite acustiche (R), la massa inerziale (L) e la molla elastica (C_s). Il comportamento del trasduttore è infatti legato alle sue naturali frequenze di risonanza meccanica che dipendono, oltre che dalle proprietà del materiale, anche nella sua forma e dalle sue dimensioni. In figura 2.14b viene riportato il modello che descrive il comportamento del trasduttore anche per frequenze di risonanza superiori grazie all'aggiunta di ulteriori rami RLC in parallelo.

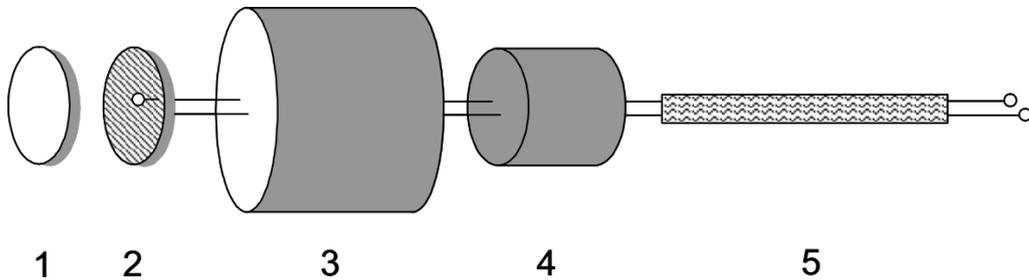


Figura 2.13: Struttura tipica di un trasduttore ad ultrasuoni. (1) layer di adattamento acustico; (2) elemento attivo piezoelettrico; (3) rivestimento; (4) elemento assorbente posteriore; (5) cavo coassiale [10].

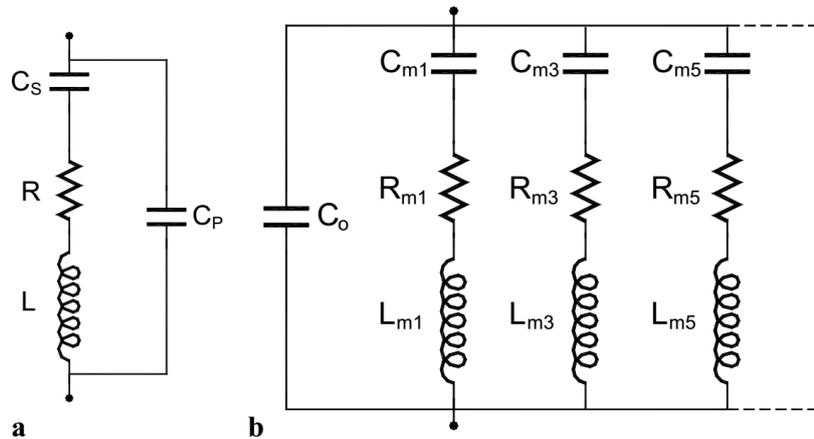


Figura 2.14: (a) Modello di Butterworth-Van Dyke di un risuonatore piezoelettrico vibrante attorno alla sua frequenza di risonanza (b) Modello equivalente elettrico per frequenze di risonanza multiple [10].

Questo modello approssima bene il comportamento del trasduttore attorno alle sue frequenze di risonanza, ma descrive solamente ciò che viene visto dalla sua interfaccia elettrica. Se pensiamo infatti al trasduttore come a un sistema a tre porte (una elettrica e due acustiche/meccaniche) è possibile costruire un modello più complesso in grado di descrivere le relazioni che legano l'interfaccia elettrica con l'interfaccia acustica e viceversa.

Tra i vari modelli presenti in letteratura, il più utilizzato è stato proposto da Krimholtz, Leedom e Matthaei (KLM) ed è riportato in figura 2.15.

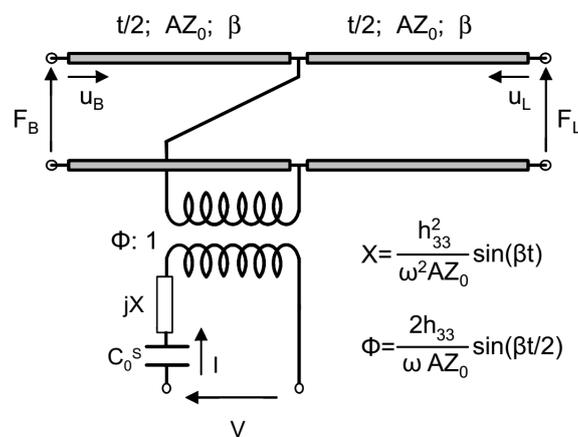


Figura 2.15: Circuito equivalente KLM di un trasduttore piezoelettrico [10].

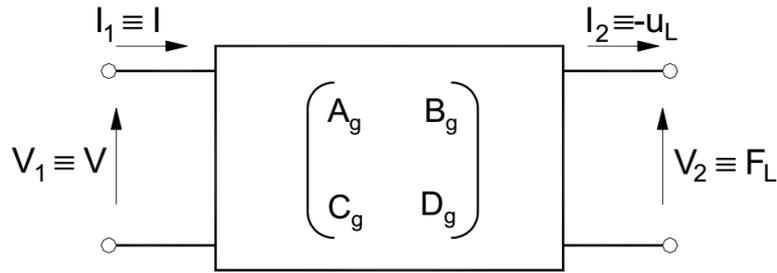


Figura 2.16: Rappresentazione a due porte di un trasduttore piezoelettrico utilizzabile quando la porta relativa alla faccia posteriore viene chiusa su un'impedenza Z_B . [10].

Il modello, sfruttando l'analogia con la propagazione delle onde elettromagnetiche, utilizza la teoria delle linee di trasmissione per descrivere la propagazione delle onde acustiche all'interno del materiale piezoelettrico. Il comportamento meccanico del dispositivo è quindi descritto con una linea di trasmissione che termina con due porte relative alle due facce dell'elemento piezoelettrico. La porta elettrica del modello è collegata alla linea di trasmissione con un trasformatore (rapporto di trasformazione Φ dipendente dalla frequenza) avente il secondario connesso alla mezzeria della linea di trasmissione e una impedenza in serie al primario. Quest'ultima è costituita da una capacità C_0^s e una reattanza X dipendente dalla frequenza.

Quando la porta meccanica relativa alla faccia posteriore viene chiusa con un materiale assorbente avente un'impedenza caratteristica Z_B , il trasduttore può essere rappresentato come un sistema a due porte (Fig. 2.16) caratterizzato da una matrice di trasmissione

$$\begin{bmatrix} V \\ I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_g & B_g \\ C_g & D_g \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_L \\ -u_L \end{bmatrix}$$

i cui coefficienti possono essere calcolati a partire dal modello KLM.

In genere l'elemento piezoelettrico ha un'impedenza caratteristica più grande dei normali carichi acustici (acqua, tessuti, ecc.) che provoca una parziale riflessione dell'energia acustica. Analogamente l'impedenza elettrica del trasduttore è generalmente disadattata rispetto all'impedenza dell'elettronica di condizionamento. Per ovviare a ciò, vengono generalmente aggiunti degli stadi di adattamento, sia acustico che elettrico, allo scopo di migliorare il trasferimento complessivo di energia. Le soluzioni adottabili devono tener conto del compromesso tra efficienza di trasduzione e larghezza di banda ottenibile. In figura 2.17 viene riportato lo schema a blocchi completo di un trasduttore utilizzato sia in trasmissione che ricezione. Al modello del trasduttore sono stati aggiunti due stadi

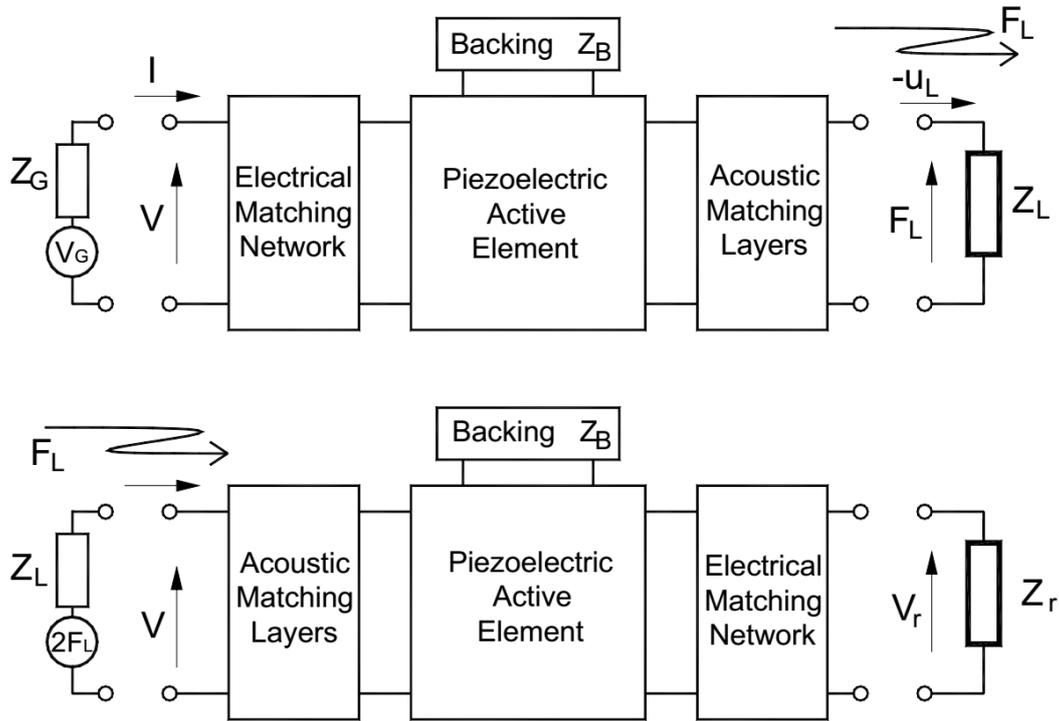


Figura 2.17: Schema a blocchi del processo di trasduzione che comprende lo stadio di adattamento elettrico, il layer per l'adattamento dell'impedenza acustica e l'assorbitore sul lato posteriore del trasduttore [10].

di adattamento elettrico e acustico e l'impedenza Z_B relativa al materiale assorbente. Aggiungendo poi l'impedenza acustica del mezzo che carica la porta meccanica e l'impedenza elettrica dell'elettronica di condizionamento davanti alla porta elettrica, è inoltre possibile analizzare la funzione di trasferimento complessiva del trasduttore.

2.3 Metodi di misura

La spettroscopia ad ultrasuoni utilizza la dipendenza dalla frequenza della velocità di propagazione nel mezzo (c) e del coefficiente di attenuazione (α) per ricavare informazioni riguardanti la concentrazione e la dimensione delle particelle di un sistema disperso.

Il coefficiente di attenuazione è determinato misurando la variazione di ampiezza subita da un'onda ultrasonora che si è propagata attraverso il materiale per una distanza nota d ;

$$\alpha \left[\frac{\text{Neper}}{m} \right] = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{A_d}{A_0} \right) \quad (2.22)$$

dove A_0 è l'ampiezza iniziale e A_d l'ampiezza misurata alla distanza d .

Come già detto nel capitolo 2.1.3, oggi si preferisce utilizzare un'altra definizione che normalizza l'attenuazione rispetto la frequenza dell'onda

$$\alpha \left[\frac{dB}{cm \cdot MHz} \right] = - \frac{1}{d_{[cm]} f_{[MHz]}} 20 \log \left(\frac{A_d}{A_0} \right) \quad (2.23)$$

La velocità di propagazione corrisponde alla velocità di fase dell'onda, cioè la velocità con cui la fase di una singola componente in frequenza del segnale ultrasonoro si propaga. Il metodo più semplice per determinarla consiste nel misurare la lunghezza d'onda, λ , di un'onda piana sinusoidale di frequenza f , $c = \lambda f$. Altri metodi invece utilizzano la misura del tempo impiegato da un'onda ultrasonora limitata nel tempo per propagarsi attraverso una distanza d nota, $c = d/t$. La velocità così misurata, corrispondente alla velocità di gruppo associata al tempo di propagazione dell'involuppo del segnale, per i mezzi non dispersivi, è uguale alla velocità di fase delle singole componenti in frequenza che costituiscono il segnale.

La dipendenza dalla frequenza delle proprietà ultrasonore della dispersione analizzata può essere determinata impiegando diversi metodi di misura. A seconda del tipo di segnale utilizzato, si possono individuare due categorie principali: metodi interferometrici e metodi ad onda progressiva. Nel primo caso viene utilizzata un'onda sinusoidale continua che, propagandosi nella cella di misura, crea un'onda in regime stazionario; nel secondo caso viene applicato un segnale limitato nel tempo in modo da non creare interferenze con eventuali echi generati dalla cella di misura.

Il numero di trasduttori necessari e le caratteristiche delle celle di misura variano in funzione del metodo utilizzato. Nelle soluzioni a due trasduttori distinti, essi vengono posizionati uno di fronte all'altro e utilizzati uno per la generazione dell'onda e l'altro per la sua ricezione. Le soluzioni a singolo trasduttore impiegano invece un riflettore per la generazione di un segnale di eco che viene rilevato dal medesimo trasduttore, il quale assume quindi entrambe le funzioni di trasmissione e ricezione. In ambedue i casi, la distanza tra i due elementi può essere fissa o variabile qualora la cella di misura sia provvista di cinematismi in grado di muovere uno dei due elementi (riflettore o secondo trasduttore). In ogni caso deve essere assicurato il parallelismo tra i due elementi in modo da garantire che il fronte d'onda incida parallelamente alla superficie del trasduttore di ricezione [8], [13], [14]. I trasduttori piezoelettrici sono infatti sensibili alle variazioni di fase dell'onda ultrasonora ed eventuali fenomeni di interferenza, dovuti a un'eventuale inclinazione del fronte d'onda rispetto alla superficie del trasduttore, possono causare un

errore nella misura di attenuazione e di velocità di propagazione dell'onda.

La scelta del metodo e dell'architettura da adottare è molto legata alla particolare applicazione per la quale si vuole sviluppare uno spettrometro ad ultrasuoni. Applicazioni da laboratorio per l'analisi di diversi tipi di sostanze richiedono un'elevata dinamica sia in termini di attenuazione che di velocità di propagazione osservabile, mentre applicazioni per il monitoraggio in linea di processi produttivi necessitano di metodi di misura rapidi. I principali criteri di cui tener conto sono:

- larghezza di banda e risoluzione in frequenza, che determinano l'intervallo di dimensioni delle particelle osservabile;
- dinamica e sensibilità, importanti qualora si debbano osservare sistemi che presentino elevate variazioni dell'attenuazione e della velocità di propagazione in funzione della frequenza e della variabilità imposta dall'applicazione;
- tempo di misura, che limita l'applicabilità in sistemi di monitoraggio veloci o in applicazioni in cui non è consentito termostatare il campione e quindi si possono incorrere in variazioni significative della temperatura durante il processo di misurazione.

2.3.1 Metodi interferometrici

I metodi interferometrici, anche detti ad onda continua, si basano sull'utilizzo di una camera risonante al cui interno viene creata un'onda acustica in regime stazionario. Essa è il risultato dell'interferenza tra le riflessioni multiple che avvengono sulle superfici della cavità. In questo modo si ottiene un'interazione più forte tra l'onda ultrasonora e il campione allungando il percorso equivalente fatto dall'onda rispetto alle effettive dimensioni della camera.

In figura 2.18 viene riportato uno schema esplicativo della struttura di una tipica cella di misura interferometrica. Essa è costituita da una cavità, riempita con il campione di liquido, e da due trasduttori affacciati, impiegati rispettivamente per la generazione e la rilevazione dell'onda acustica. A seconda del metodo utilizzato, la distanza x_s che separa i due trasduttori può essere fissa o variabile. In quest'ultimo caso, la cella è provvista anche di un cinematismo in grado di muovere uno dei due trasduttori garantendo il parallelismo tra i due. La scelta tra cavità a distanza fissa o variabile viene compiuta in funzione del coefficiente di attenuazione della sostanza che si vuole analizzare. Nel caso di attenuazioni molto deboli ($\alpha_m x_s < 0.1$), le proprietà del campo acustico sono dominate

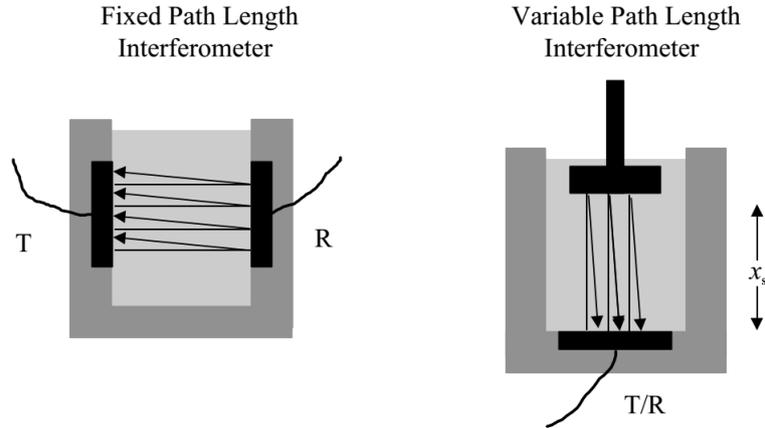


Figura 2.18: Schema di un interferometro ad ultrasuoni usato per misurare le proprietà ultrasonore di liquidi, costituito da due trasduttori affacciati e posti a una distanza che può essere fissa o variabile a seconda del metodo di misura utilizzato [15].

dal contributo dell'onda stazionaria e si preferisce utilizzare i metodi a risonanza, i quali, mantenendo costanti le dimensioni della cella, analizzano le proprietà risonanti della camera nei confronti di piccole variazioni della frequenza di eccitazione rispetto alla frequenza di risonanza della camera. Quando invece l'attenuazione indotta dalla sostanza è maggiore, è preferibile utilizzare i metodi in trasmissione ad onda continua i quali sfruttano la dipendenza dell'interferenza tra le molteplici riflessioni al variare della dimensione della cella.

2.3.1.1 Metodi in trasmissione ad onda continua

In figura 2.19 viene riportato lo schema semplificato di una cella di misura a distanza variabile nel quale si considera una colonna di liquido di lunghezza variabile x_s , posta tra due trasduttori di forma circolare, uno posto alla distanza $x = 0$ che agisce da trasmettitore e l'altro posto alla distanza $x = x_s$ e utilizzato come ricevitore. Per poter trascurare eventuali fenomeni di diffrazione ai bordi dei trasduttori, si ipotizza che le dimensioni laterali dei due trasduttori siano infinite. Supponendo inoltre che i coefficienti di riflessione dei due trasduttori siano uguali $r_t = r_r = r$, è possibile esprimere il segnale ricevuto R in funzione del segnale trasmesso T come:

$$\frac{R}{T} = \frac{(1+r)e^{-\gamma x_s}}{1-r^2 e^{-2\gamma x_s}} \quad (2.24)$$

dove $\gamma = \alpha + i2\pi f/c_m$ è la costante di propagazione dell'onda e c_m rappresenta la

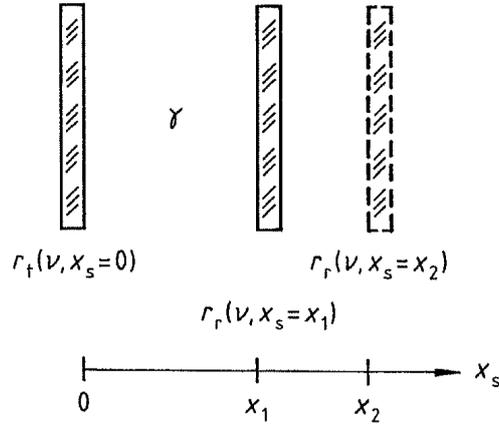


Figura 2.19: Schema semplificato di una cella a dimensione variabile [16].

velocità di propagazione nel liquido.

In figura 2.20 viene riportato il modulo della funzione di trasferimento al variare della distanza tra i trasduttori. Esso è caratterizzato da una serie di massimi e minimi dovuti rispettivamente alle interferenze costruttive e distruttive dei vari echi. La distanza tra due picchi consecutivi è legata alla lunghezza d'onda dell'onda ultrasonora nel campione e consente di determinare la velocità di propagazione dell'onda

$$c_m = \lambda_m f = 2f (x_{s(n+1)} - x_{sn}) \quad (2.25)$$

L'attenuazione viene invece calcolata a partire dal rapporto tra i valori massimi di due picchi e la distanza che li separa

$$\alpha_m = -\frac{1}{x_{s(n+m)} - x_{sn}} \ln \left(\frac{A_{s(n+m)}}{A_{sn}} \right) \quad (2.26)$$

2.3.1.2 Metodi a risonanza

Nei metodi a risonanza, la dimensione della cella (x_s) viene mantenuta costante mentre viene fatta variare la frequenza del segnale di eccitazione nell'intorno della frequenza di risonanza della camera. Come avviene variando la dimensione della cella, anche in questo caso l'ampiezza del segnale ricevuto assume una serie di massimi e minimi dovuti rispettivamente alle interferenze costruttive e distruttive tra il segnale diretto e le riflessioni multiple che si generano nella camera. A partire dalla differenza di frequenza ($f_{n+1} - f_n$) alla quale si ottengono due picchi massimi consecutivi (A_n e A_{n+1}) dell'ampiezza del segnale ricevuto, è possibile calcolare la velocità di propagazione

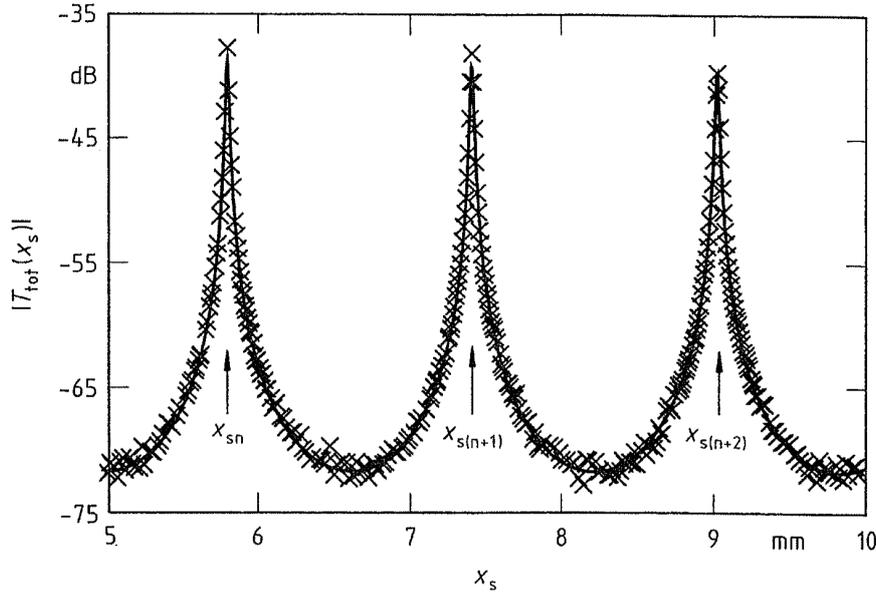


Figura 2.20: Modulo della funzione di trasferimento al variare della distanza tra i trasduttori [16].

mediante la stessa relazione usata nei metodi in trasmissione ad onda continua

$$c_m = \lambda_m f = 2x_s (f_{n+1} - f_n) \quad (2.27)$$

Il coefficiente di attenuazione viene ricavato a partire dalla larghezza di banda (Δf_n), misurata a metà potenza ($-3dB$), di un picco ottenuto alla frequenza di risonanza f_n . Siccome anche le perdite dovute alle caratteristiche della cella concorrono alla determinazione di Δf_n , il contributo della cella Δf_c viene misurato calibrando la cella rispetto ad una sostanza di riferimento di cui si conosce il coefficiente di attenuazione. Quando l'attenuazione complessiva della cella e del campione sono piccoli si può usare, con buona approssimazione, la seguente relazione per la determinazione del coefficiente di attenuazione:

$$\alpha_m \lambda_m = \pi \frac{(\Delta f_n - \Delta f_c)}{f_n} \quad (2.28)$$

2.3.2 Metodi ad onda progressiva

I metodi ad onda progressiva si distinguono dai metodi interferometrici in quanto il segnale ultrasonoro utilizzato ha una durata temporale inferiore al minimo tempo di volo impiegato dall'onda per propagarsi dal trasmettitore al ricevitore. Esso è definito dalle dimensioni della cella di misura e dalla velocità di propagazione del campione analizzato.

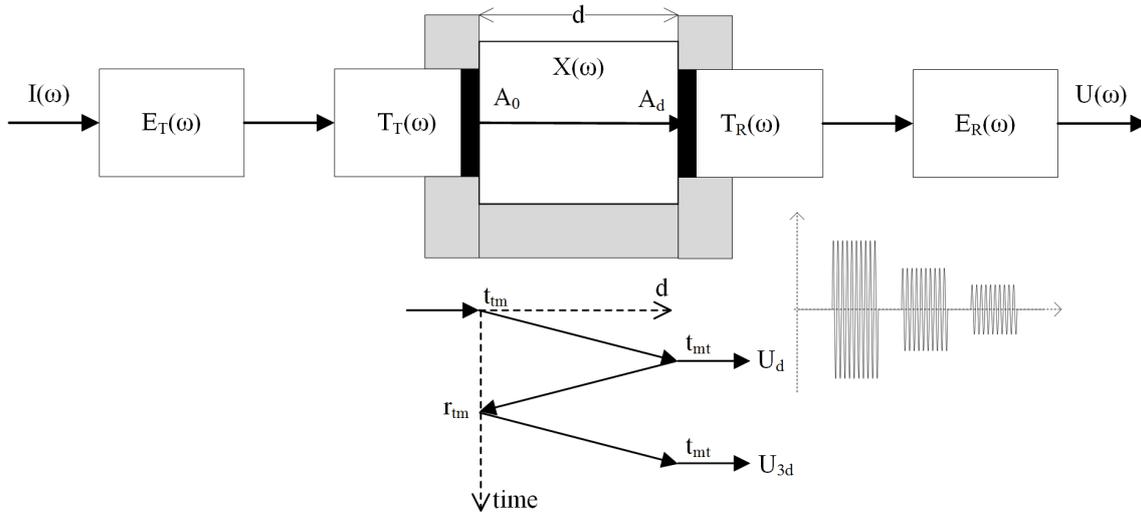


Figura 2.21: Schema semplificato di uno spettrometro ad ultrasuoni ad onda progressiva composto da: due amplificatori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, due trasduttori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, e una cella di dimensione d contenente la sostanza campione. Nella parte inferiore viene riportata una tipica forma d'onda del segnale ricevuto e uno schema che rappresenta la propagazione dell'onda ultrasonora all'interno della cella e la generazione del primo eco.

Questa condizione consente di rilevare al ricevitore l'onda diretta, priva di interferenze con eventuali sue riflessioni che verranno rilevate in istanti di tempo successivi. Perché questa condizione sia verificata anche nel caso di misure ripetute, è necessario attendere il termine del riverbero generato dalla misura precedente.

In figura 2.21 è rappresentata la configurazione base utilizzata nei metodi ad onda progressiva. Essa è costituita da due trasduttori affacciati e separati da una cella, di dimensione d , contenente il campione. Il segnale elettrico $I(\omega)$, prodotto dal generatore, viene amplificato ($E_T(\omega)$) e convertito in un segnale acustico, $A_0(\omega)$, dal trasduttore di trasmissione avente una funzione di trasferimento $T_T(\omega)$. Il segnale ultrasonoro ($A_d(\omega)$) viene ricevuto dal trasduttore di ricezione, convertito ($T_R(\omega)$) in un segnale elettrico e infine amplificato dal ricevitore ($E_R(\omega)$) prima di essere acquisito ($U(\omega)$).

Potendo separare l'onda diretta dalle sue successive riflessioni, si può rappresentare il fenomeno di propagazione dell'onda ultrasonora nel mezzo con un quadripolo avente una funzione di trasferimento $X(\omega)$. Questa può essere espressa seguendo la legge di Lambert-Beer come:

$$X(\omega, d) = \frac{A_d(\omega)}{A_0(\omega)} = e^{-\alpha_m(\omega)d} e^{-j\omega \left[\frac{d}{c_m(\omega)} \right]} \quad (2.29)$$

indicando con $\alpha_m(\omega)$ il coefficiente di attenuazione del mezzo e con $c_m(\omega)$ la velocità di propagazione del mezzo, dove entrambi sono dipendenti dalla pulsazione ω .

La funzione di trasferimento complessiva del sistema può essere quindi espressa come prodotto delle funzioni di trasferimento dei diversi elementi coinvolti:

$$F(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = E_T(\omega)T_T(\omega)t_{tm}D(\omega)X(\omega)t_{mt}T_R(\omega)E_R(\omega) \quad (2.30)$$

nella quale si sono aggiunti il termine $D(\omega)$, che rappresenta l'accoppiamento tra i due trasduttori, che tiene conto dei fenomeni di diffrazione, e i coefficienti di trasmissione t_{tm} e t_{mt} , relativi ai fenomeni di rifrazione che avvengono sulle discontinuità tra mezzo e trasduttori dovute alle differenti impedenze acustiche dei materiali coinvolti.

Gli spettrometri che utilizzano una cella a dimensione fissa necessitano di un processo di calibrazione con una sostanza le cui caratteristiche acustiche siano note. Con questo processo si ottiene una misura di riferimento rispetto a cui ricavare i parametri ultrasonori della sostanza da analizzare. La funzione di trasferimento $X(\omega)$ può essere infatti ricavata dal rapporto tra il segnale ricevuto con il materiale da analizzare $U_m(\omega)$ e il segnale ricevuto con la sostanza di riferimento $U_{ref}(\omega)$:

$$X(\omega) = \frac{U_m(\omega)}{U_{ref}(\omega)} \quad (2.31)$$

Questo approccio non tiene conto della variazione del valore dei coefficienti t_{tm} e t_{mt} in funzione dell'impedenza caratteristica del campione analizzato. Se dunque l'impedenza caratteristica del campione è diversa dall'impedenza caratteristica del materiale di riferimento, l'utilizzo di una cella a dimensione fissa comporta inevitabilmente l'introduzione di un errore sistematico. Questo errore può essere trascurato qualora la differenza tra le due impedenze caratteristiche sia piccola e l'applicazione richieda solamente il monitoraggio di variazioni relative rispetto a un sistema noto e non la misura dei valori assoluti del coefficiente di attenuazione.

Nel caso di applicazioni che richiedono una misura assoluta del coefficiente di attenuazione del materiale, è preferibile utilizzare una cella a dimensione variabile che, al prezzo di un aumento della complessità, fornisce un grado di libertà aggiuntivo. Variando la distanza tra i due trasduttori, i termini dell'equazione 2.30 che caratterizzano il comportamento del setup sperimentale non cambiano ed è quindi possibile stimare la

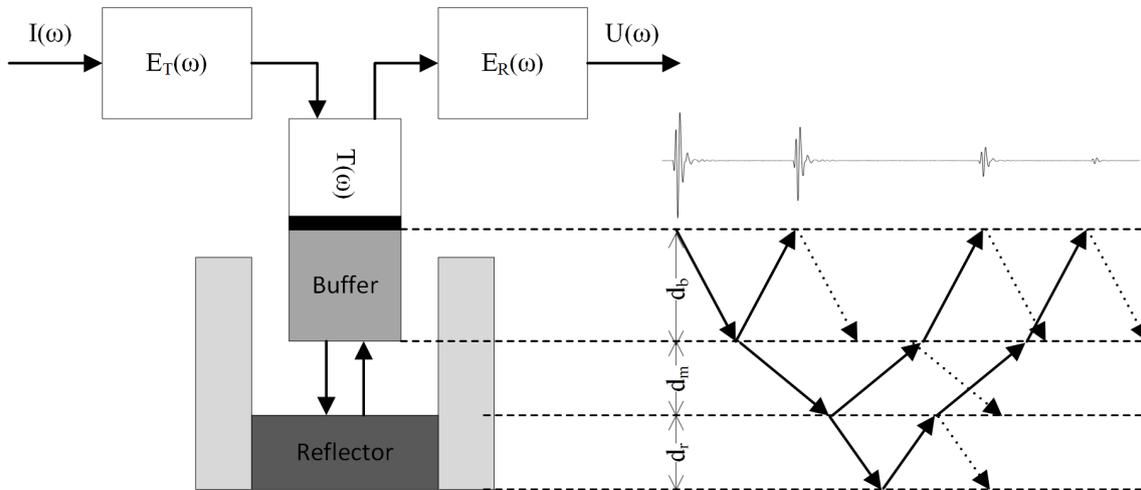


Figura 2.22: Schema semplificato di uno spettrometro ad ultrasuoni di tipo Pulse-Echo composto da: due amplificatori, uno in trasmissione $E_T(\omega)$ e uno in ricezione $E_R(\omega)$, un trasduttore $T(\omega)$, un buffer utilizzato come linea di ritardo e un riflettore che genera il segnale di eco. Lateralmente viene riportata una tipica forma d'onda del segnale ricevuto e uno schema che rappresenta la propagazione dell'onda ultrasonora all'interno della cella e dei suoi echi generati dalle diverse superfici di discontinuità.

funzione di trasferimento $X(\omega)$ come

$$X(\omega) = \frac{U_2(\omega)}{U_1(\omega)} \quad (2.32)$$

dove con $U_1(\omega)$ e $U_2(\omega)$ si sono indicati i segnali acquisiti rispettivamente alle distanze, d_1 e d_2 , con $d_2 > d_1$.

L'utilizzo di una cella a dimensione variabile presenta l'ulteriore vantaggio di garantire una maggior dinamica in termini di attenuazione e velocità di propagazione misurabile. Variando le distanze d_1 e d_2 , è possibile infatti aumentare il percorso fatto dall'onda ultrasonora nel caso di sostanze che presentano piccole attenuazioni o elevate velocità di propagazione, o viceversa diminuire il percorso per sostanze caratterizzate da forti attenuazioni e basse velocità ultrasonore.

Per ridurre la complessità e il costo delle soluzioni finora presentate, è possibile sostituire uno dei due trasduttori con un riflettore che genera un eco che verrà rilevato dal medesimo trasduttore utilizzato per la trasmissione. Rispetto alla soluzione a due trasduttori il percorso fatto dall'onda viene raddoppiato. Inoltre, nella funzione di trasferimento complessiva viene aggiunto il coefficiente di riflessione relativo all'interfaccia mezzo-riflettore. Il materiale, la forma e la dimensione del riflettore devono essere scelti

accuratamente in modo da garantire la massima riflessione del segnale ultrasonoro e contemporaneamente la massima attenuazione dell'onda rifratta al suo interno. Quest'ultima infatti potrebbe essere riflessa dalla superficie posteriore del riflettore e, se non viene sufficientemente attenuata o ritardata, potrebbe interferire con l'onda ultrasonora principale.

2.3.2.1 Metodo Tone-Burst

Il metodo Tone-Burst, anche noto come Pulse-Modulated o Sine-Burst, impiega un segnale sinusoidale, di ampiezza A e frequenza f , limitato nel tempo da una finestra, in genere rettangolare, di durata $t_B = \frac{n_c}{f}$, dove n_c è il numero intero di periodi del segnale. Essendo un segnale a banda stretta, i parametri ultrasonori ottenuti a partire dalle misure di ampiezza e di tempo di propagazione del segnale ricevuto, possono venir associate, con buona approssimazione, alla frequenza f che caratterizza il burst sinusoidale. Gli spettri di attenuazione e di velocità di propagazione vengono quindi ricostruiti ripetendo le misure, variando di volta in volta la frequenza del burst di eccitazione. Da notare che sia il coefficiente di attenuazione che la velocità di propagazione sono dipendenti dalla temperatura, che quindi deve essere mantenuta costante durante tutto il procedimento entro una banda di incertezza solitamente consigliata di $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

La velocità di propagazione viene ottenuta come rapporto tra la distanza percorsa da un'onda e il suo tempo di propagazione. Per eliminare la dipendenza della misura del tempo di propagazione dalle caratteristiche dello strumento, vengono adottate due procedure diverse a seconda che sia possibile variare la dimensione della cella di misura o che la distanza sia fissa. Nel primo caso vengono acquisite le risposte del sistema al burst sinusoidale per due distanze diverse d_1 e d_2 , con $d_2 > d_1$. Misurando la differenza Δt tra i tempi di volo dei segnali ricevuti per le due distanze, la velocità di propagazione viene ricavata semplicemente come:

$$c = \frac{d_2 - d_1}{\Delta t} \quad (2.33)$$

Nel caso si utilizzi una cella a dimensione fissa le cose si complicano ed è necessario riferire le misure alle risposte del sistema ottenute per una sostanza nota. Indicando dunque con Δt la differenza tra il tempo di volo ottenuto per la sostanza campione e quello ottenuto per la sostanza di riferimento, la velocità di propagazione viene ricavata come:

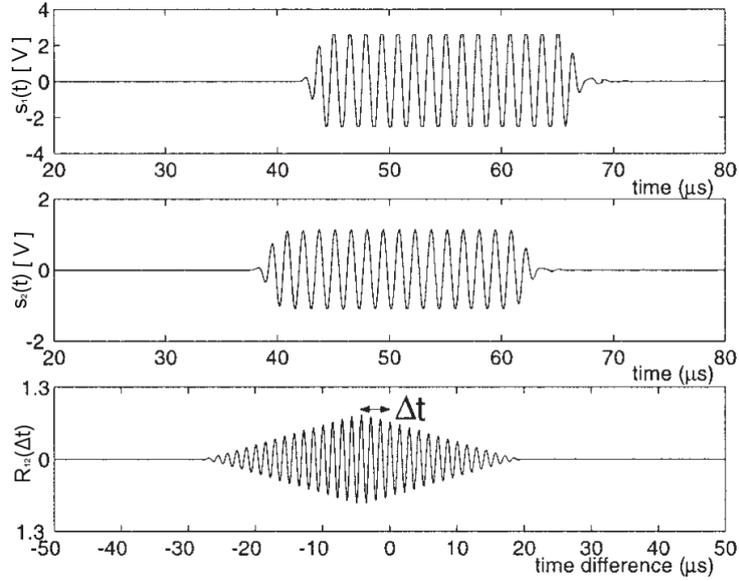


Figura 2.23: Possibili forme d'onda dei segnali ricevuti, $s_1(t)$ e $s_2(t)$, con il metodo Tone-Burst che devono essere confrontati per la misura dei parametri ultrasonori ($U_m(t)$ e $U_{ref}(t)$ nel caso di una cella a distanza fissa, oppure $U_1(t)$ e $U_2(t)$ nel caso di una cella a distanza variabile). (c) Cross-correlazione $R_{12}(\Delta t)$ dei segnali $s_1(t)$ e $s_2(t)$ [17].

$$c = \frac{d}{\frac{d}{c_{ref}} + \Delta t} \quad (2.34)$$

dove con c_{ref} si è indicata la velocità di propagazione della sostanza di riferimento.

Da notare che c_{ref} è fortemente dipendente dalla temperatura e quindi è necessario effettuare le misure nelle stesse condizioni.

In letteratura sono presenti diversi metodi, più o meno complessi, per la misura del tempo di volo. I più semplici utilizzano delle soglie sull'ampiezza del segnale ricevuto per determinare il suo tempo di arrivo, mentre altri più complessi utilizzano tecniche di elaborazione dei segnali.

Uno dei metodi più utilizzati impiega la cross-correlazione tra i due segnali da confrontare.

$$R_{12}(\Delta t) = \sum_t s_1(t)s_2(t + \Delta t) \quad (2.35)$$

Quando vengono confrontati due burst sinusoidali (Fig. 2.23), la funzione assume una forma triangolare e l'istante di tempo t_m in cui assume il suo massimo rappresenta la

differenza temporale tra i due segnali.

$$\Delta t = t_m: \left\{ R_{12}(t_m) = \max_t (R_{12}(t)) \right\} \quad (2.36)$$

Il coefficiente di attenuazione viene calcolato a partire dalle ampiezze dei segnali utilizzati per la misura della velocità di propagazione. Nel caso si utilizzi una cella a dimensione variabile, viene semplicemente calcolato come:

$$\alpha_m = -\frac{1}{d_2 - d_1} \ln \left[\frac{|U_2(t)|}{|U_1(t)|} \right] \quad (2.37)$$

dove con $|U_2(t)|$ e $|U_1(t)|$ si sono indicate le ampiezze dei segnali ricevuti rispettivamente per le distanze d_1 e d_2 .

Utilizzando invece una cella a dimensione fissa, è necessario riferire le misure al coefficiente di attenuazione α_{ref} della sostanza di riferimento:

$$\alpha_m = \alpha_{ref} - \frac{1}{d} \ln \left[\frac{|U_m(t)|}{|U_{ref}(t)|} \right] \quad (2.38)$$

dove con $|U_m(t)|$ e $|U_{ref}(t)|$ si sono indicate le ampiezze dei segnali ricevuti rispettivamente per la sostanza campione e la sostanza di riferimento.

Per misurare l'ampiezza dei segnali ricevuti, è necessario tener conto delle loro caratteristiche e del comportamento dei trasduttori. I burst sinusoidali, sono stati utilizzati sinora come se fossero delle sinusoidi pure costituite da una sola componente in frequenza. In realtà essendo segnali limitati nel tempo, sono caratterizzati da uno spettro la cui larghezza di banda dipende dalla loro durata e dal tipo di finestra utilizzata per limitarla. Inoltre i trasduttori piezoelettrici hanno generalmente un comportamento risonante che modifica la forma d'onda del segnale. In figura 2.24 viene riportata la tipica forma d'onda di un segnale avente una frequenza inferiore alla frequenza di risonanza del trasduttore. Come si può vedere dalla figura, l'inizio e la fine del burst sinusoidale sono alterati dalla risposta al gradino del trasduttore che è caratterizzata da una oscillazione smorzata alla frequenza di risonanza del trasduttore. Questo effetto può essere ridotto utilizzando un altro tipo di finestratura che però necessita di una elettronica di generazione del segnale più complessa. Un'alternativa spesso utilizzata [17], [18] consiste nel misurare l'ampiezza del burst solo nella parte centrale del segnale dove la risposta al gradino è sufficientemente smorzata. Per quanto riguarda la misura del tempo di volo, la presenza dei due transitori provoca degli ulteriori picchi nella funzione di cross-correlazione che

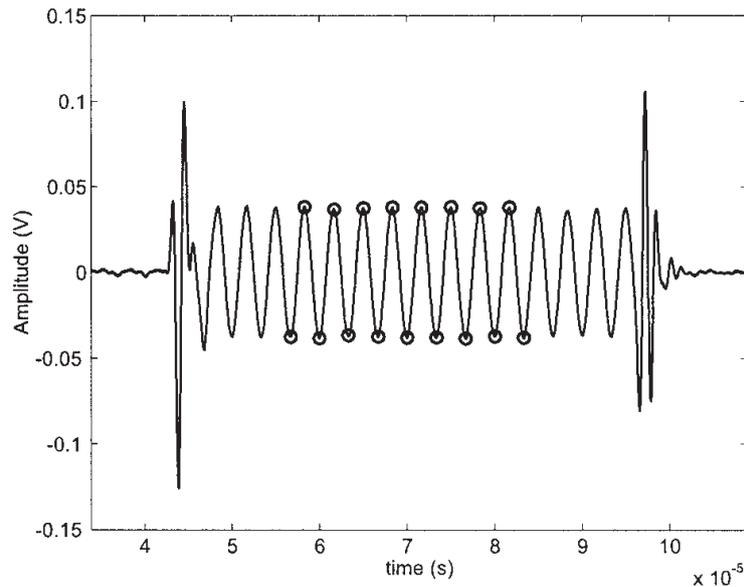


Figura 2.24: Tipica forma d'onda ricevuta per un burst sinusoidale di frequenza inferiore alla frequenza di risonanza del trasduttore piezoelettrico. Il segnale risulta distorto e presenta due picchi all'inizio e alla fine del burst. I cerchi indicano i massimi della porzione centrale del segnale utilizzati per la misura di ampiezza [17].

possono assumere dei valori massimi superiori al picco relativo allo sfasamento tra i due segnali confrontati e che quindi possono provocare delle discontinuità nella stima della velocità di propagazione. Khatchikian et al.[18] dimostrarono che la presenza delle distorsioni non provoca uno spostamento nel tempo del picco di interesse. Assumendo quindi che le differenze tra i tempi di propagazione delle diverse componenti dello spettro siano piccole, proposero un metodo per selezionare il picco originale a partire dai valori della velocità di propagazione stimata utilizzando i burst sinusoidali a frequenze non affette dalla distorsione.

2.3.2.2 Metodo Broadband Pulse

Il metodo Broadband Pulse utilizza un impulso a larga banda in modo da analizzare la risposta del sistema a un numero elevato di frequenze con un'unica misura. Il segnale ricevuto viene acquisito e convertito nel dominio della frequenza utilizzando la trasformata discreta di Fourier.

Come avviene per il metodo Tone-Burst, i parametri ultrasonori vengono calcolati a partire dai segnali acquisiti variando le dimensioni della cella di misura o confrontando la risposta del campione con una sostanza di riferimento.

Nel primo caso lo spettro del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione vengono ricavati come:

$$\alpha_m(\omega) = -\frac{1}{d_2 - d_1} \ln \left[\left| \frac{U_2(\omega)}{U_1(\omega)} \right| \right] \quad (2.39)$$

$$c_m(\omega) = \frac{\omega(d_2 - d_1)}{\angle U_2(\omega) - \angle U_1(\omega)} \quad (2.40)$$

dove $U_1(\omega)$ e $U_2(\omega)$ sono gli spettri dei segnali acquisiti rispettivamente alle distanze, d_1 e d_2 , con $d_2 > d_1$.

Nel caso si utilizzi invece una cella a dimensione fissa i parametri ultrasonori sono ottenuti da:

$$\alpha_m(\omega) = \alpha_{ref}(\omega) - \frac{1}{d} \ln \left[\left| \frac{U_m(\omega)}{U_{ref}(\omega)} \right| \right] \quad (2.41)$$

$$c_m(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{c_{ref}(\omega)} + \frac{\angle U_m(\omega) - \angle U_{ref}(\omega)}{\omega d}} \quad (2.42)$$

dove $U_m(\omega)$ e $U_{ref}(\omega)$ sono gli spettri dei segnali acquisiti rispettivamente per il campione da analizzare e la sostanza di riferimento, mentre $\alpha_{ref}(\omega)$ e $c_{ref}(\omega)$ sono i parametri ultrasonori del materiale di riferimento.

Rispetto al metodo Tone-Burst, l'utilizzo di un impulso a larga banda offre potenzialmente la possibilità di analizzare con un'unica misura la risposta del sistema a un numero elevato di componenti in frequenza riducendo quindi notevolmente i tempi di misura. Tuttavia, il comportamento risonante dei trasduttori piezoelettrici degrada il rapporto segnale-rumore del segnale ricevuto penalizzando le componenti dello spettro diverse dalla loro frequenza di risonanza. In figura 2.25 viene riportato il modulo della funzione di trasferimento di un trasduttore ceramico dalla quale si evidenziano le forti attenuazioni (40 - 60 dB) subite dalle componenti laterali rispetto alle frequenze di centro banda.

Per limitare questo effetto in genere vengono utilizzati degli impulsi di intensità molto elevata (dell'ordine delle centinaia di volt con tempi di salita dell'ordine dei nanosecondi) e i segnali ricevuti vengono mediati su un numero elevato di acquisizioni (100-1000) che inevitabilmente aumenta il tempo necessario a effettuare una misura.

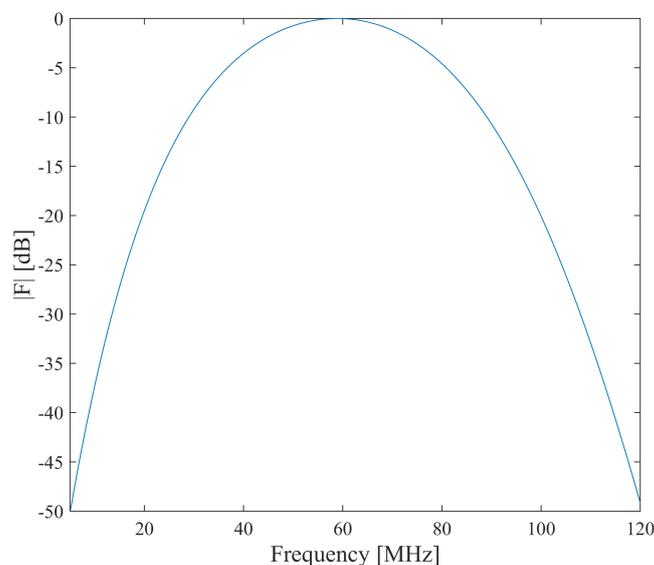


Figura 2.25: Modulo normalizzato della funzione di trasferimento di un trasduttore a 50MHz.

2.4 Conclusioni

La possibilità di utilizzare la spettroscopia ultrasonora per la stima delle dimensioni delle particelle che compongono una dispersione opaca alla luce ha suscitato grande interesse nel campo della ricerca tra la fine degli anni ottanta e l'inizio del duemila. Nel tempo si è lavorato da un lato allo sviluppo di modelli sempre più complessi in grado di descrivere le interazioni tra onda ultrasonora e dispersione e dall'altro allo sviluppo di metodi di misura e tecnologie in grado di incrementare la banda osservabile, migliorare l'accuratezza delle misure e ridurre i tempi necessari alla misurazione. La ricerca sui materiali ferroelettrici e lo sviluppo di nuove tecnologie hanno portato alla realizzazione di trasduttori piezoelettrici a larga banda con efficienze di trasduzione migliori e utilizzabili a frequenze sempre più elevate. Tutto ciò ha portato allo sviluppo di alcuni spettrometri ad ultrasuoni concepiti come strumenti da laboratorio (ad esempio Ultrasizer della Malvern Instruments Ltd, DT-1202 della Dispersion Technology Inc) o per il monitoraggio in linea (ad esempio Opus prodotto dalla Sympatec per l'industria mineraria). Tuttavia, essendo basati sul metodo Tone-Burst, le misurazioni effettuate con questi strumenti richiedono tempi elevati di misura durante i quali la temperatura del campione deve essere mantenuta costante. La necessità di avere misurazioni più rapide ha spinto allo sviluppo di metodi basati sull'utilizzo di segnali a larga banda in grado di

fornire direttamente lo spettro dei parametri ultrasonori. Il segnale a larga banda più utilizzato è sicuramente l'impulso, con il quale però non si riesce ad ottenere in uscita un buon rapporto segnale rumore su tutta la banda di interesse in quanto le prestazioni sono fortemente limitate dal comportamento risonante dei trasduttori impiegati. Per ottenere un'accuratezza accettabile della stima dei parametri ultrasonori è necessario aumentare l'ampiezza degli impulsi utilizzati e mediare un numero elevato di acquisizioni nel dominio del tempo. Questa operazione inevitabilmente allunga i tempi di misura impedendo, anche in questo caso, l'utilizzo del metodo per l'analisi di sistemi non stazionari.

La disponibilità di nuovi metodi che garantiscano dei tempi di misura più rapidi e una maggiore risoluzione in frequenza consentirebbe l'impiego della spettroscopia ultrasonora in applicazioni finora ignorate, come l'osservazione dell'evoluzione nel tempo delle caratteristiche di materiali oggetto di reazioni veloci o il monitoraggio in linea di processi produttivi, ad esempio nell'ambito delle bioscienze, delle nanotecnologie, dell'industria alimentare o dell'industria farmaceutica.

2.5 Riferimenti

- [6] M. Povey, *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*. Academic Press, 1997.
- [7] J. Blitz, *Fundamentals of Ultrasonics*. Butterworth & Co Ltd London, 1963.
- [8] J. Cheeke, *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves*, ser. CRC series in pure and applied physics. CRC Press, 2010.
- [9] V. Del Grosso e C. Mader, "Speed of sound in pure water," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 52, n. 5B, pp. 1442–1446, 1972.
- [10] A. Arnau V., *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [11] W. Heywang, K. Lubitz e W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, ser. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [12] A. Safari e E. Akdogan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer US, 2008.

-
- [13] I. Calder, “Calculations of the effects of nonparallelism on measurements of ultrasonic attenuation and velocity,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 63, n. 3, pp. 967–973, 1978.
- [14] M. G. S. Ali, “The effect of transducer angulation on pulse-echo amplitude scan signal formation,” *Electronic Journal «Technical Acoustics*, p. 5, 2009.
- [15] D. J. McClements, “Ultrasonic Measurements in Particle Size Analysis,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [16] J. Schultz e U. Kaatze, “A continuous wave transmission method for the ultrasonic spectrometry of liquids,” *Measurement Science and Technology*, vol. 9, n. 8, p. 1266, 1998.
- [17] A. H. G. Cents, D. W. F. Brillman, G. F. Versteeg, P. J. Wijnstra e P. P. L. Regtien, “Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound,” *AIChE Journal*, vol. 50, n. 11, pp. 2750–2762, 2004.
- [18] P. Khatchikian, U. Riebel e U. Kräuter, “Phase velocity of ultrasound in suspensions of large particles,” *Acta Acustica united with Acustica*, vol. 85, n. 6, pp. 800–808, 1999.

Parte II

Contributo originale

Capitolo 3

Metodo Multisine

Dall'analisi dello stato dell'arte sono emersi i limiti dei metodi utilizzati nell'ambito della spettroscopia ad ultrasuoni per la misura dello spettro di attenuazione e di velocità ultrasonora di sistemi dispersi. Come si è visto nel capitolo 2.3, i metodi interferometrici garantiscono una buona accuratezza ma richiedono tempi di misura molto lunghi (dell'ordine anche delle decine di minuti) durante i quali la temperatura del campione deve rimanere costante. Lo stesso problema riguarda anche i metodi ad onda progressiva che utilizzano i burst sinusoidali come segnali di test. Per velocizzare i tempi di misura è stato sviluppato il metodo Broadband Pulse che però, viste le forti attenuazioni imposte dai trasduttori normalmente impiegati, non riesce a garantire un adeguato rapporto segnale-rumore su tutta la banda richiesta nella maggior parte delle applicazioni (1-100MHz). Per applicazioni che non necessitano di ridotti tempi di misura e consentono la termostatazione del campione, i metodi interferometrici e il metodo Tone-Burst sono stati utilizzati con successo come ad esempio nello spettrometro DT-1202 della Dispersion Technology Inc. Esistono però diverse applicazioni nelle quali è necessario osservare l'evoluzione nel tempo di processi dinamici che richiedono tempi di misura inferiori al secondo. Inoltre non è sempre possibile termostatare il campione e quindi per poter effettuare le misure in regime stazionario occorre disporre di metodi che garantiscano dei tempi di misura sufficientemente brevi da poter considerare costante la temperatura durante il processo di misurazione.

In questo capitolo viene proposto un nuovo metodo di misura che aspira a colmare il divario tra il metodi esistenti, offrendo una soluzione in grado di ridurre i tempi di misura rispetto al metodo Tone-Burst e migliorare il rapporto segnale-rumore ottenibile con il metodo Broadband Pulse. Il metodo proposto ricade nella categoria dei metodi ad onda progressiva (la durata del segnale deve essere inferiore al minimo tempo di propagazione

nella cella di misura) e utilizza un segnale a larga banda appositamente sintetizzato a partire da un segnale Random Multisine. Essendo il Random Multisine un segnale periodico e continuo nel tempo, per renderlo compatibile con la sua applicazione nella spettroscopia ultrasonora ad onda progressiva sono state introdotte diverse modifiche nel processo di sintesi.

Disponendo di un segnale di eccitazione a larga banda, il metodo proposto effettua la stima del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione ultrasonora operando sugli spettri dei segnali ricevuti e seguendo una procedura simile a quanto viene fatto con il metodo Broadband Pulse.

3.1 Random Multisine

I metodi di misura ad onda progressiva consentono di ricavare gli spettri delle caratteristiche ultrasonore a partire dall'analisi della risposta del sistema a un certo segnale di eccitazione limitato nel tempo. La scelta del segnale di test condiziona profondamente le prestazioni del metodo di misura e deve essere compiuta tenendo conto delle caratteristiche dello strumento. Il rapporto segnale-rumore ottenibile nella banda di interesse in uscita dal sistema è infatti fortemente condizionato dalle caratteristiche dei trasduttori utilizzati, dalla dinamica e dalla risoluzione di entrambi i sistemi di generazione e acquisizione dei segnali. Scegliendo opportunamente il segnale di test, è possibile ottimizzare l'utilizzo della dinamica disponibile e limitare l'energia associata a componenti in frequenza al di fuori della banda di interesse. Un parametro cumulativo utilizzato in letteratura per descrivere l'efficienza di un segnale di test $u(t)$ in questi termini è il fattore di cresta equivalente $Cre(u)$ ottenuto dal rapporto tra il valore di picco del segnale (u_{peak}) e il suo valore efficace equivalente (u_{rmse}):

$$Cre(u) = \frac{u_{peak}}{u_{rmse}} = \frac{\max_{t \in \{0, T\}} |u(t)|}{u_{rms} \sqrt{P_{int}/P_{tot}}} \quad \text{con} \quad u_{rms}^2 = \frac{1}{T} \int_0^T u^2(t) dt \quad (3.1)$$

dove con T si è indicato il tempo di misura, con u_{rms} il valore efficace del segnale, con P_{tot} la potenza totale del segnale e con P_{int} la potenza nell'intervallo di frequenze di interesse.

In figura 3.1 sono riportate le forme d'onda e gli spettri di alcuni segnali a larga banda presenti in letteratura. Dal confronto tra le proprietà dei diversi segnali si è scelto di utilizzare il Random Multisine in quanto offre la possibilità di definire le sue

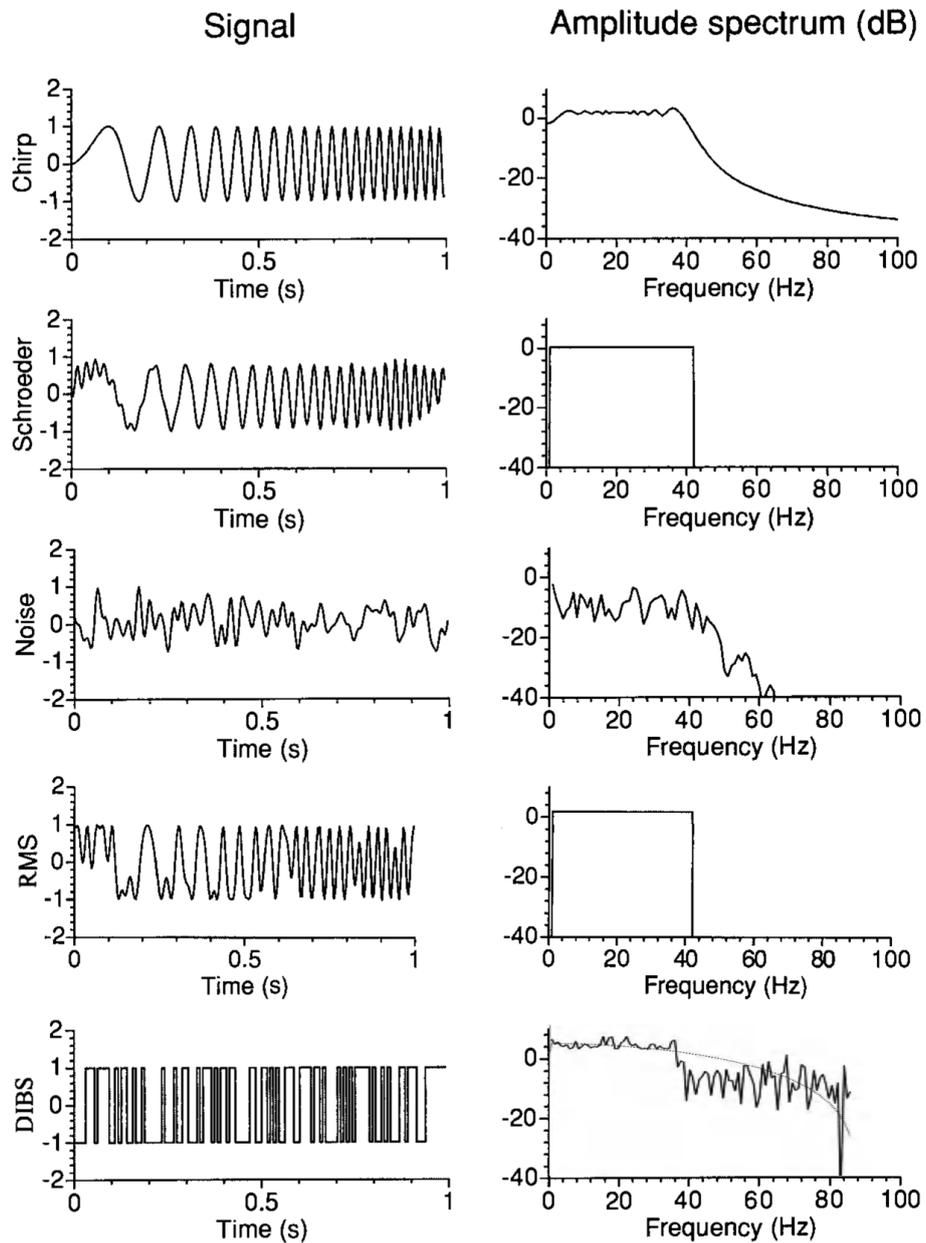


Figura 3.1: Confronto nel dominio del tempo e della frequenza di alcuni segnali a larga banda. (a) Chirp o Swept Sine ; (b) Schroeder Multisine; (c) Rumore casuale; (d) Random Multisine; (e) Discrete Interval Binary Sequence [19].

componenti spettrali e l'energia ad esse associata. Ciò consente di effettuare un'operazione di pre-enfasi in fase di sintesi del segnale, riservando maggiore potenza alle componenti che verranno maggiormente attenuate dal sistema a discapito delle frequenze soggette a basse attenuazioni. Inoltre il Random Multisine è un segnale robusto [20] rispetto a eventuali troncamenti nel dominio del tempo che in altri segnali multisine, come il Chirp e il Schroeder Multisine, possono portare alla perdita di alcune componenti spettrali. Infine esistono in letteratura degli algoritmi che, variando le fasi delle componenti del segnale, consentono di ottimizzare il suo fattore di cresta.

Il Random Multisine è un segnale periodico definito come la somma di N componenti armoniche di frequenza kf_0 :

$$u(t) = \sum_{k=1}^N A_k \cos(2\pi k f_0 t + \phi_k) \quad (3.2)$$

dove A_k e ϕ_k sono rispettivamente le ampiezze e le fasi delle singole componenti e f_0 è la frequenza fondamentale.

Le ampiezze A_k possono essere scelte arbitrariamente sia per equalizzare lo spettro del segnale in funzione delle caratteristiche del sistema da analizzare che per creare dei buchi opportunamente scelti per l'analisi del comportamento non lineare del sistema. Le fasi ϕ_k vengono invece utilizzate per minimizzare il fattore di cresta del segnale, ottenendo dei valori solitamente compresi tra 1.4 e 2. L'ottimizzazione delle fasi può essere fatta sia mediante l'utilizzo di espressioni esplicite, come nel caso della multisinuosoide di Schroeder, sia utilizzando algoritmi di ottimizzazione numerica. In particolare i metodi numerici consentono di ottenere risultati migliori nel caso di multisinusoidi aventi uno spettro delle ampiezze non uniforme. In letteratura sono presenti due principali algoritmi che minimizzano il fattore di cresta del segnale a partire da una selezione casuale del valore delle fasi, uniformemente distribuite nell'intervallo $[0, 2\pi]$. Il primo [21] è basato su una procedura ricorsiva che tronca i picchi più grandi del segnale nel dominio del tempo. Il secondo [22] si basa sulla minimizzazione successiva della norma $l_{2p}(\phi)$

$$l_{2p}(\phi) = \|u(t, \phi)\|_{2p} = \left(\frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} u^{2p}(t, \phi) dt \right)^{\frac{1}{2p}} \quad (3.3)$$

con $p = 2, 4, 8, 16, \dots$

Una possibile alternativa al Random Multisine è rappresentata dai segnali Discrete Interval Binary Sequence. Questi sono delle sequenze binarie periodiche nelle quali il segno può cambiare solo in istanti di tempo discreti e equidistanti. Scegliendo un'opportuna

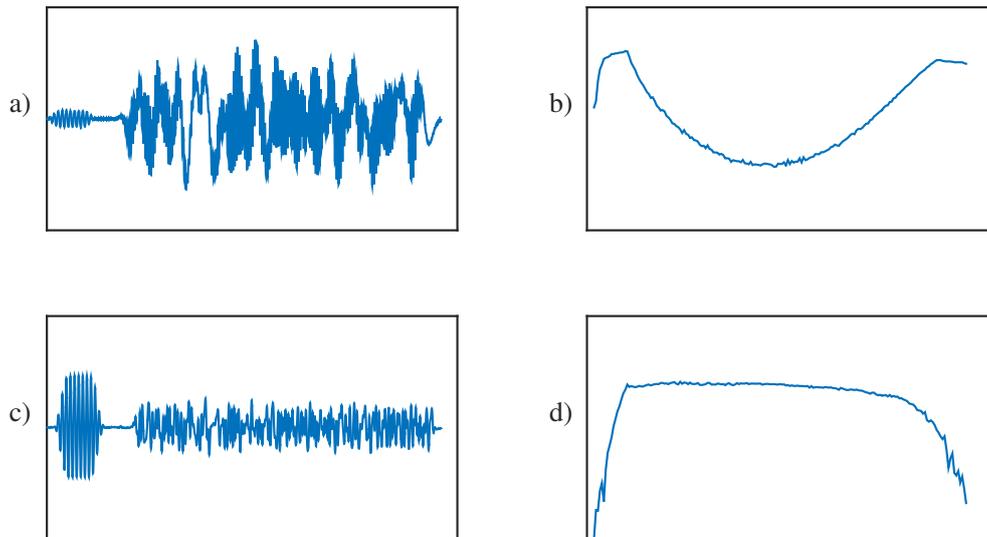


Figura 3.2: a) Forma d'onda del segnale di eccitazione; b) spettro del segnale di eccitazione; c) forma d'onda del segnale ricevuto; d) spettro del segnale ricevuto.

frequenza di commutazione, è possibile ottimizzare lo spettro delle ampiezze in modo da concentrare l'energia associata al segnale nella banda di interesse. La sintesi del segnale può essere fatta con un algoritmo iterativo proposto da Van den Bos e Krol [23] simile all'algoritmo ricorsivo utilizzato per la minimizzazione del fattore di cresta delle Random Multisine. Come si vede anche dallo spettro riportato in figura 3.1, rispetto al Random Multisine le ampiezze delle componenti desiderate vengono realizzate in modo più approssimativo e si ottiene un fattore di cresta più alto in quanto non è possibile eliminare completamente l'energia associata alle componenti al di fuori della banda di interesse. In compenso, essendo un segnale a soli due livelli, l'architettura richiesta per la sua generazione risulta molto più semplice.

3.2 Sintesi del segnale di test

Di seguito verrà descritta la procedura che è stata sviluppata per la sintesi del segnale di eccitazione (Fig. 3.2a) utilizzato dal metodo proposto. Il processo è caratterizzato da tre fasi principali:

- la sintesi del segnale Random Multisine, mediante l'utilizzo di un nuovo algoritmo, ottenuto modificando l'algoritmo di minimizzazione del fattore di cresta proposto da Van der Ouderaa et al. [21], che converge verso una selezione delle fasi delle

componenti del segnale per le quali si ottiene, oltre che la minimizzazione del fattore di cresta, anche la finestrazione intrinseca del segnale;

- la pre-enfasi del segnale, al fine di uniformare il rapporto segnale-rumore ottenuto al ricevitore compensando la funzione di trasferimento dello strumento;
- l'aggiunta di un preambolo sinusoidale alla frequenza di centro banda dei trasduttori ad ultrasuoni, che consente di semplificare la misura del tempo di propagazione ed eliminare l'incertezza di $\pm 2k\pi$ sulla stima del ritardo di fase delle varie componenti.

3.2.1 Finestrazione e definizione dello spettro

La spettroscopia ultrasonora ad onda progressiva richiede l'utilizzo di un segnale di eccitazione di durata inferiore al tempo di propagazione dell'onda all'interno della cella di misura. Indicando con d la lunghezza del percorso e con c_{max} la massima velocità di propagazione che si vuole misurare, la durata del segnale T_0 deve rispettare la seguente relazione:

$$T_0 < \frac{d}{c_{max}} \quad (3.4)$$

Essendo i segnali Random Multisine dei segnali periodici, per limitarne la durata temporale è necessario utilizzare una finestra, la quale modifica le caratteristiche del segnale sia nel dominio del tempo che della frequenza.

L'utilizzo di una finestra rettangolare impone delle discontinuità all'inizio e alla fine del segnale che provocano dei fenomeni simili a quanto visto per i burst sinusoidali nel capitolo 2.3.2.1. Un'alternativa che ammorbidisce i fronti senza modificare significativamente il fattore di cresta del segnale è la finestra di Tukey.

$$w(n) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \left(\frac{2n}{\alpha(N-1)} - 1 \right) \right) \right] & 0 \leq n < \frac{\alpha(N-1)}{2} \\ 1 & \frac{\alpha(N-1)}{2} \leq n \leq (N-1) \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \left(\frac{2n}{\alpha(N-1)} - \frac{2}{\alpha} + 1 \right) \right) \right] & (N-1) \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) < n \leq (N-1) \end{cases} \quad (3.5)$$

Nel caso in cui il processo di finestrazione venga eseguito successivamente alla sintesi del segnale Random Multisine, esso provoca una dispersione spettrale che altera significativamente i valori di ampiezza precedentemente definiti.

Per evitare questo è stato sviluppato un nuovo algoritmo (riportato in figura 3.3) per la sintesi del segnale Random Multisine che converge verso una selezione delle fasi delle componenti del segnale per le quali si ottiene contemporaneamente una minimizzazione del

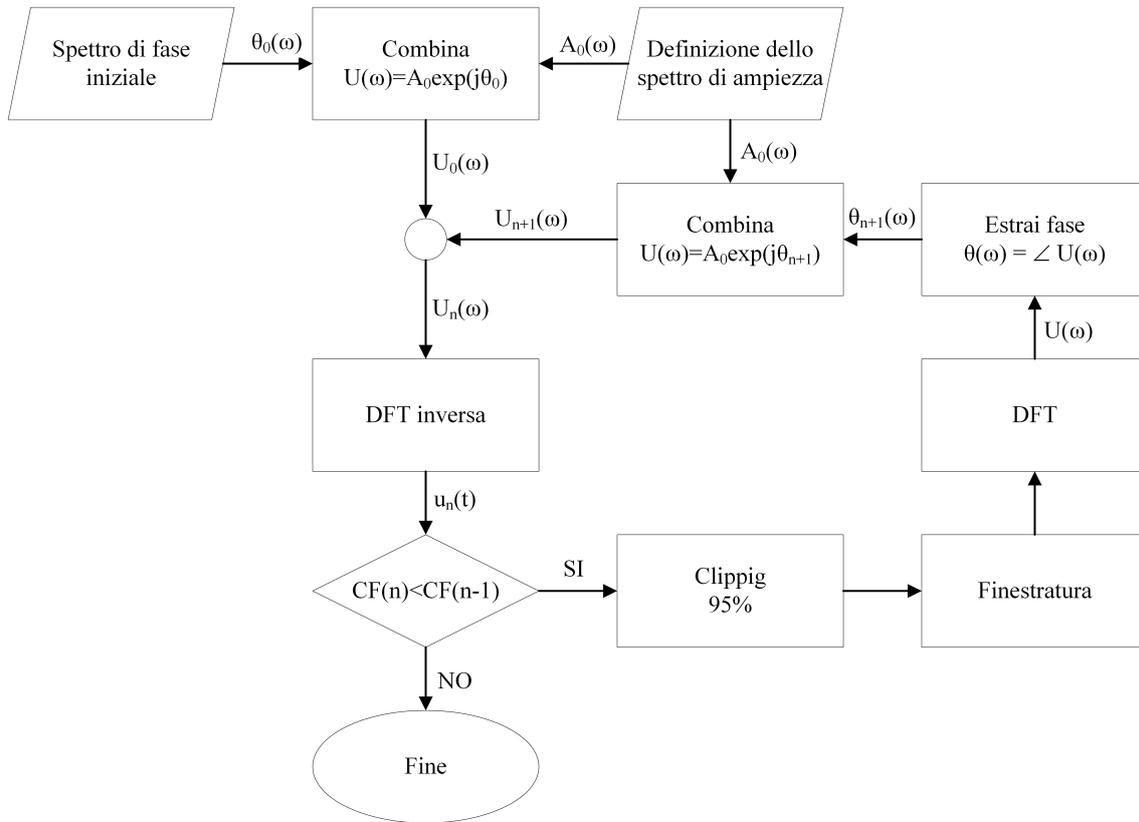


Figura 3.3: Algoritmo di sintesi del segnale Random Multisine che consente di ottenere una finestratura intrinseca e la minimizzazione del fattore di cresta.

fattore di cresta e una finestratura intrinseca del segnale. L'algoritmo è stato sviluppato modificando l'algoritmo di clipping proposto da Van der Ouderaa et al. [21] introducendo una operazione di finestratura successivamente alla fase di tosatura dei picchi più grandi del segnale nel dominio del tempo. In questo modo si forza l'algoritmo a convergere verso una scelta delle fasi delle componenti per le quali l'involuppo del segnale approssima l'andamento della funzione finestra utilizzata mantenendo inalterata l'ampiezza delle componenti.

La procedura di sintesi inizia con la definizione della durata del segnale T_0 , della frequenza di campionamento f_s del generatore di segnale, del numero di campioni $N_s = f_s/T_0$ e della frequenza armonica principale $f_0 = 1/T_0$. Una volta definito il vettore dello spettro delle ampiezze desiderato ($A_0(k)$), viene generato un vettore di fasi casuali ($\theta_0(k)$) uniformemente distribuite nell'intervallo $[0, 2\pi]$. I due vengono combinati a formare lo spettro complesso del segnale di partenza dell'algoritmo ricorsivo. Mediante l'utilizzo dell'antitrasformata di Fourier viene calcolato il corrispondente segnale nel dominio del tempo. I picchi più grandi vengono tosati al 95% del valore massimo con

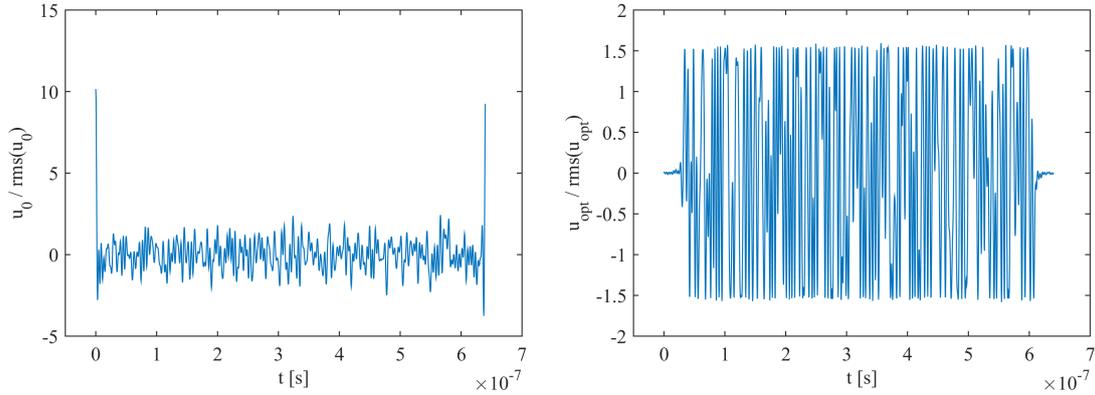


Figura 3.4: Forme d'onda di un segnale Random Multisine (a) con fasi uniformemente distribuite nell'intervallo $[0, 2\pi]$ e (b) ottimizzato con l'algoritmo modificato nel quale è stata utilizzata una finestra di Tukey con $\alpha = 0.1$.

una operazione di clipping

$$u_{n+1}(t) = \begin{cases} u_n(t) & \text{se } u_n(t) < 0.95 \cdot \max_t (|u_n(t)|) \\ 0.95 \cdot \max_t (|u_n(t)|) & \text{se } u_n(t) \geq 0.95 \cdot \max_t (|u_n(t)|) \end{cases} \quad (3.6)$$

Successivamente si applica una funzione finestra al segnale e si procede calcolando la sua trasformata di Fourier. A questo punto viene estratto lo spettro di fase e ricombinato con lo spettro di ampiezza definito all'inizio, in modo da ottenere lo spettro del segnale $U_{n+1}(k)$ che verrà utilizzato nel ciclo successivo. Il processo si interrompe quando il fattore di cresta del segnale non migliora significativamente rispetto al ciclo precedente oppure quando si raggiunge un numero massimo di cicli.

In figura 3.4 vengono riportate le forme d'onda del segnale iniziale e la sua versione ottimizzata.

3.2.2 Pre-Enfasi del segnale

Come si è visto nei capitoli precedenti, il comportamento intrinseco dei trasduttori piezoelettrici provoca delle forti attenuazioni non uniformi su tutta la banda con differenze anche dell'ordine dei 40-60dB. Questo effetto penalizza soprattutto le componenti lontane dalla frequenza di centro banda per le quali si ottiene in ricezione un peggiore rapporto segnale-rumore e una conseguente limitazione della banda utile.

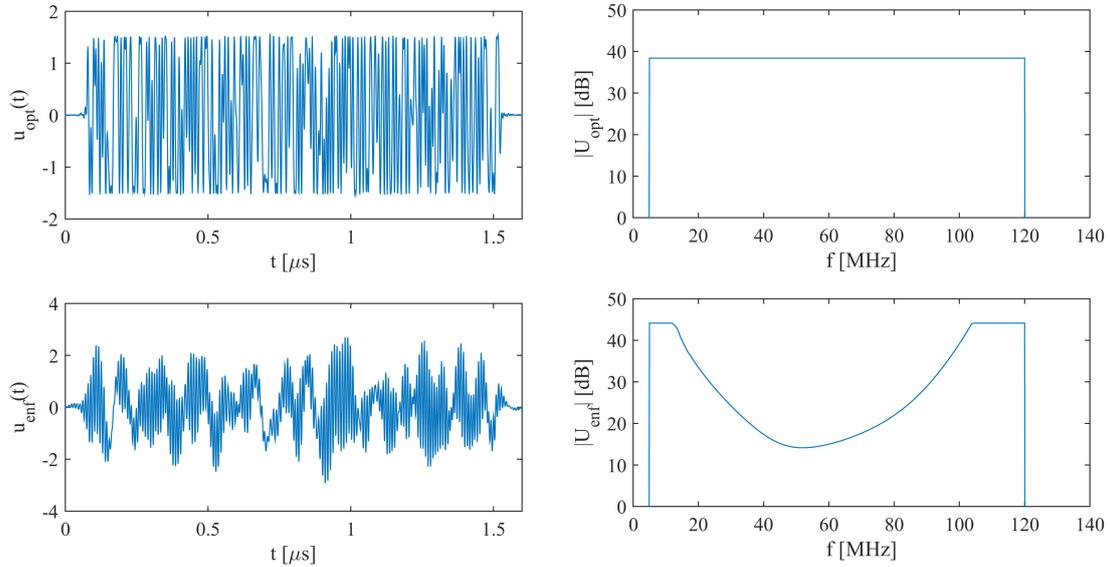


Figura 3.5: Forma d'onda di un segnale Random Multisine finestrato $u_{opt}(t)$ e il suo spettro di ampiezza $|U_{opt}|$, costante nella banda di interesse; forma d'onda del corrispondente segnale $u_{enf}(t)$ a cui è stato applicato il processo di pre-enfasi e il suo spettro di ampiezza $|U_{enf}|$, in cui è stata assegnata maggiore energia alle componenti che verranno maggiormente attenuate dal sistema.

Dal momento che il coefficiente di attenuazione ultrasonora e la velocità di propagazione ultrasonora vengono ricavati a partire dagli spettri di ampiezza e fase dei segnali ricevuti, è conveniente ottimizzare il segnale di eccitazione allo scopo di migliorare, per quanto possibile, il rapporto segnale-rumore ottenuto all'uscita del sistema. È stata quindi inserita un'operazione di pre-enfasi nel processo di sintesi del segnale di test in modo da compensare la risposta in frequenza del sistema.

A seconda del tipo di cella di misura e dello scopo per il quale viene utilizzata, è possibile dimensionare l'enfasi rispetto alla sostanza di interesse oppure rispetto a una sostanza di riferimento come l'acqua distillata. Una volta definite le condizioni rispetto a cui stimare la funzione di trasferimento ingresso-uscita ($H(\omega)$) del sistema complessivo, questa viene misurata utilizzando un segnale Random Multisine finestrato avente uno spettro uniforme sulla banda di interesse. Viste le forti differenze di attenuazione subite dalle diverse componenti del segnale, in funzione della dinamica e della risoluzione sia del generatore che del sistema di acquisizione utilizzati, viene fissata una soglia (per esempio a -30dB rispetto al valore massimo) al di sotto della quale il modulo di $H(\omega)$ nella banda di interesse viene limitato.

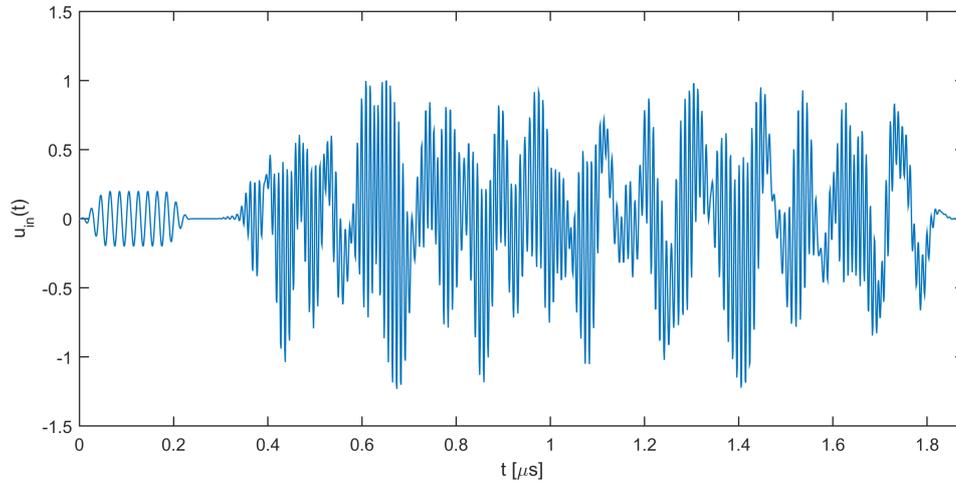


Figura 3.6: Segnale tipo Random Multisine finestrato, sottoposto al processo di pre-enfasi e a cui è stato aggiunto un breve burst sinusoidale come preambolo.

La funzione così ottenuta viene invertita e moltiplicata per lo spettro del segnale Multisine finestrato utilizzato per l'eccitazione del sistema. Utilizzando infine l'antitrasformata di Fourier si ottiene il nuovo segnale di test. In figura 3.5 vengono riportati i due segnali sintetizzati e i relativi spettri.

3.2.3 Preambolo sinusoidale

Per migliorare la misura del tempo di propagazione è possibile aggiungere un breve burst sinusoidale come preambolo del segnale Multisine. La frequenza della sinusoide impiegata per il preambolo coincide con la frequenza di centro banda della risposta del sistema in modo da garantire un buon rapporto segnale-rumore. Al burst sinusoidale viene applicata inoltre una finestra a coseno rialzato per limitarne la banda ed evitare la comparsa di picchi dovuti alla risposta al gradino del trasduttore come visto nel capitolo 2.3.2.1.

Come si è visto nel capitolo 2.3, nel caso di sistemi non dispersivi le velocità di fase sono costanti per tutte le frequenze e coincidono con la velocità di gruppo. Di conseguenza la velocità di propagazione può essere stimata a partire dal tempo di volo misurato sul preambolo invece di utilizzare gli spettri a larga banda ottenuti dall'analisi del segnale Random Multisine.

Nel caso di mezzi dispersivi, diventa necessario utilizzare gli spettri di fase, i cui valori sono però limitati all'intervallo $[-\pi, \pi]$ e richiedono quindi di eseguire una operazione di

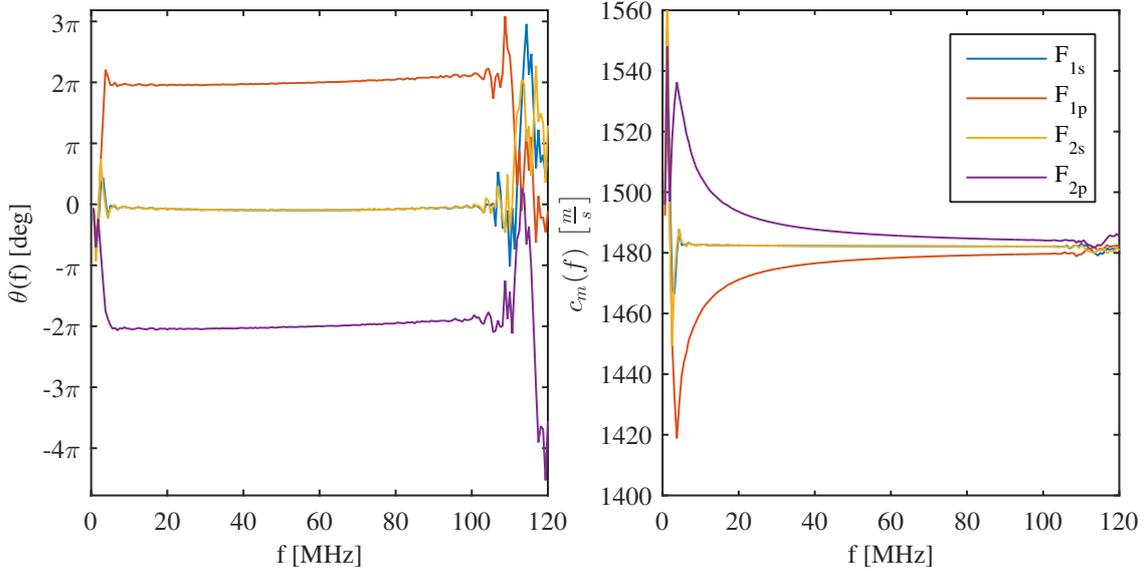


Figura 3.7: Confronto tra i risultati ottenuti con il metodo proposto e con il metodo di Peters [24] per la stima degli spettri del ritardo di fase $\theta(f)$ e della velocità di propagazione $c_m(f)$ a partire da due acquisizioni distinte.

unwrapping per ricostruire i ritardi di fase relativi tra le varie componenti in frequenza. Non potendo però ricavare il loro valore assoluto, Peters e Petit [24] proposero, per il metodo Broadband Pulse, di utilizzare la cross-correlazione per stimare il ritardo di gruppo tra i due segnali da confrontare e sfruttare questo ritardo per sincronizzare i segnali prima di procedere con il calcolo del rapporto tra le corrispondenti trasformate di Fourier. Il successivo processo di unwrapping dello spettro di fase può però portare ad una stima errata delle velocità di fase qualora non sia garantita un'elevata accuratezza della stima della fase delle componenti a bassa frequenza. Inoltre, avendo utilizzato la cross-correlazione su un segnale a larga banda, non è possibile correlare la velocità di gruppo così stimata con le velocità di fase delle singole componenti in frequenza. Utilizzando invece un segnale a banda stretta, come il burst sinusoidale, è possibile approssimare il ritardo di gruppo t_g al ritardo di fase t_p della componente alla frequenza di centro banda f_p . Sfruttando questo ritardo per sincronizzare le acquisizioni dei segnali da confrontare, la differenza di fase tra le componenti a frequenza f_p dei due segnali risulta inferiore all'incertezza sulla stima del ritardo t_p . Si ottiene in questo modo un riferimento nello spettro di fase rispetto a cui effettuare il processo di unwrapping.

In figura 3.7 sono illustrati il ritardo di fase tra i due segnali e la corrispondente velocità di propagazione ottenuti su un campione di acqua distillata. Per evidenziare la variabilità della stima del ritardo di fase utilizzando il metodo proposto da Peters

sono riportati i risultati ottenuti su due acquisizioni diverse effettuate nelle medesime condizioni (F_{1x}, F_{2x}). Come si vede nel primo grafico, gli spettri di fase F_{1p} e F_{2p} ricavati con il metodo di Peters sono affetti da un errore aleatorio di $\pm 2\pi$ causato dal rumore di fase delle componenti a bassa frequenza. Gli spettri di fase F_{1s} e F_{2s} ottenuti con il metodo basato sull'uso del preambolo assumono invece lo stesso valore per entrambe le acquisizioni a meno della banda di frequenze dove il rapporto segnale rumore è basso. Come si vede nel secondo grafico, le velocità di propagazione ricavate a partire dai ritardi di fase stimati con il primo metodo risultano erroneamente disperse, mentre utilizzando il secondo metodo risultano costanti rispetto alla frequenza, come atteso per una sostanza non dispersiva come l'acqua distillata.

3.3 Metodo di misura

Il metodo di misura proposto, basato sull'utilizzo dei segnali Random Multisine precedentemente descritti, rientra nella categoria dei metodi ad onda progressiva a larga banda. Come per gli altri metodi ad onda progressiva descritti nel capitolo 2.3.2, il sistema complessivo può essere descritto dalla seguente funzione di trasferimento, ottenuta dal rapporto delle trasformate del segnale di uscita ($U(\omega)$) e del segnale di ingresso ($I(\omega)$):

$$F(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = E_T(\omega)T_T(\omega)t_{tm}D(\omega)X(\omega)t_{mt}r_{mr}T_R(\omega)E_R(\omega) \quad (3.7)$$

dove $E_T(\omega)$ e $E_R(\omega)$ sono rispettivamente le funzioni di trasferimento dell'elettronica del trasmettitore e del ricevitore, $T_T(\omega)$ e $T_R(\omega)$ sono rispettivamente le funzioni di trasferimento dei trasduttori di trasmissione e ricezione, $D(\omega)$ rappresenta l'accoppiamento tra i due trasduttori, t_{tm} e t_{mt} sono i coefficienti di trasmissione sulle discontinuità tra mezzo e trasduttori, r_{mr} è il coefficiente di riflessione tra mezzo e riflettore (presente solo nella versione a riflettore) e $X(\omega)$ è la funzione di trasferimento che descrive il fenomeno di propagazione dell'onda ultrasonora nel mezzo.

Il metodo proposto può essere utilizzato sia per la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita ($F(\omega)$) del sistema complessivo, sia per la stima del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione ultrasonora di un materiale a partire dalla misura della funzione di trasferimento $X(\omega)$. Come si è visto nel capitolo 2.3.2, $X(\omega)$ può essere ricavata sia dal rapporto tra le trasformate di due segnali di uscita, $U_1(\omega)$ e $U_2(\omega)$, ottenuti variando la dimensione della cella di una quantità $\Delta d = d_2 - d_1$, dove d_1 e d_2 sono le lunghezze del percorso fatto dagli ultrasuoni nei due casi (cella a

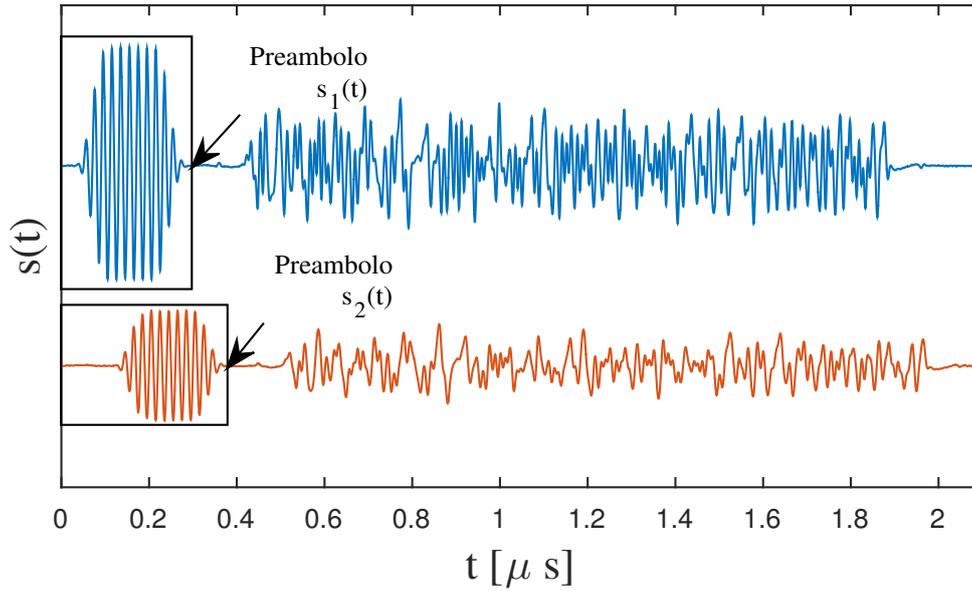


Figura 3.8: Individuazione del preambolo in due acquisizioni, $s_1(t)$ e $s_2(t)$, che devono essere confrontate per la stima dei parametri ultrasonori.

dimensione variabile), sia dal rapporto tra le trasformate dei segnali di uscita ottenuti con la sostanza di interesse, $U_m(\omega)$, e con una sostanza di riferimento, $U_{ref}(\omega)$. In tutti e tre i casi la stima della funzione di trasferimento desiderata deriva dal confronto tra due acquisizioni nel dominio del tempo, $s_1(t)$ e $s_2(t)$, sincronizzate con il segnale di trigger del generatore utilizzato per il segnale di eccitazione del sistema.

Il processo di elaborazione dei segnali comincia con la stima del ritardo di propagazione. Con un metodo a soglia viene rilevata la posizione del preambolo sinusoidale in entrambe le acquisizioni e viene estratta la porzione di segnale corrispondente.

Avendo estratto solo la porzione relativa al preambolo si riduce al minimo il numero di punti su cui applicare la cross-correlazione per la stima del ritardo di propagazione tra i due segnali.

$$R_{12}(k) = \sum_n s_1(n) \cdot s_2(n + k) \quad (3.8)$$

Il valore di k per cui la funzione di cross-correlazione assume il suo valore massimo coincide con il ritardo di gruppo n_g tra i due segnali. Questo viene utilizzato per traslare nel tempo il segnale s_2 in modo da sincronizzare le due acquisizioni. Entrambe vengono finestrate in modo da includere solamente la porzione di segnale contenente il Random Multisine e viene svolta un'operazione di zero-padding per ottenere una lunghezza dei segnali pari a un multiplo della durata della multisinusoidale originale. In questo modo la trasformata discreta di Fourier dei due segnali ha una risoluzione in frequenza pari a

un divisore intero delle frequenze armoniche che compongono il segnale multisine. Gli spettri dei segnali possono essere dunque decimati per eliminare le frequenze non presenti nel segnale di eccitazione e limitati all'intervallo di frequenze di interesse. Le funzioni di trasferimento desiderate vengono quindi ricavate a partire dagli spettri, $\widehat{S}_1(\omega)$ e $\widehat{S}_2(\omega)$, così ottenuti.

Nel caso della misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita del sistema, essa viene ricavata come:

$$F(\omega) = \frac{\widehat{S}_2(\omega)}{\widehat{S}_1(\omega)} e^{-j\omega \frac{n_g}{f_s}} \quad (3.9)$$

dove $\widehat{S}_1(\omega)$ è lo spettro relativo al segnale di ingresso, $\widehat{S}_2(\omega)$ è lo spettro relativo al segnale di uscita e il termine $e^{-j\omega \frac{n_g}{f_s}}$ è lo sfasamento relativo al ritardo di gruppo stimato sul preambolo con la cross-correlazione.

Nel caso della misura del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione con una cella a dimensione variabile, essi vengono ricavati come:

$$X(\omega) = \frac{\widehat{S}_2(\omega)}{\widehat{S}_1(\omega)} \quad (3.10)$$

$$\alpha_m(\omega) \left[\frac{dB}{cm \cdot MHz} \right] = -\frac{10^4}{(d_2 - d_1) f} 20 \log [|X(\omega)|] \quad (3.11)$$

$$c_m(\omega) \left[\frac{m}{s} \right] = \left(\frac{2\pi f}{\angle X(\omega)} + \frac{f_s}{n_g} \right) (d_2 - d_1) \quad (3.12)$$

dove $\widehat{S}_1(\omega)$ è lo spettro relativo al segnale acquisito alla distanza d_1 , $\widehat{S}_2(\omega)$ è lo spettro relativo al segnale acquisito alla distanza d_2 e $\frac{n_g}{f_s}$ è il ritardo di gruppo stimato sul preambolo con la cross-correlazione.

Infine, nel caso della misura del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione con una cella a dimensione fissa, essi vengono ricavati come:

$$X(\omega) = \frac{\widehat{S}_2(\omega)}{\widehat{S}_1(\omega)} \quad (3.13)$$

$$\alpha_m(\omega) \left[\frac{dB}{cm \cdot MHz} \right] = \alpha_{ref}(\omega) - \frac{10^4}{df} 20 \log [|X(\omega)|] \quad (3.14)$$

$$c_m(\omega) \left[\frac{m}{s} \right] = \frac{1}{\frac{1}{c_{ref}(f)} + \frac{1}{d} \left(\frac{\angle X(\omega)}{2\pi f} + \frac{n_g}{f_s} \right)} \quad (3.15)$$

dove $\alpha_{ref}(f)$ e $c_{ref}(f)$ sono rispettivamente il coefficiente di attenuazione e la velocità

di propagazione ultrasonora del materiale di riferimento, d è la distanza percorsa dall'onda ultrasonora e $\frac{n_g}{f_s}$ è il ritardo di gruppo stimato sul preambolo con la cross-correlazione.

Viste le forti attenuazioni che caratterizzano la spettroscopia ultrasonora, è possibile mediare acquisizioni multiple per migliorare il rapporto segnale-rumore. Questa operazione può essere fatta sia nel dominio del tempo che della frequenza. Operando nel dominio del tempo si riduce il costo computazionale in quanto non è necessario calcolare le trasformate di ogni singola acquisizione e diversi strumenti di misura già implementano questa funzionalità. Eseguendo invece l'operazione di media nel dominio della frequenza è possibile ottenere una stima migliore dell'incertezza statistica. Una trattazione completa di questa scelta viene riportata da Pintelon e Schoukens in [19]. L'uso del coherent averaging nelle applicazioni di spettroscopia ultrasonora viene affrontato da Kalashnikov e Challis in [25] dove viene analizzata la propagazione degli errori causati dalla strumentazione elettronica. In particolare vengono individuate tre sorgenti principali di rumore: il rumore gaussiano bianco additivo (AWGN), il rumore di quantizzazione introdotto dai convertitori, e il frame jitter causato dal segnale di trigger delle diverse acquisizioni.

3.4 Riferimenti

- [19] R. Pintelon e J. Schoukens, *System Identification: A Frequency Domain Approach*. Wiley, 2012.
- [20] G. Simon e J. Schoukens, "Robust broadband periodic excitation design," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 49, n. 2, pp. 270–274, apr. 2000.
- [21] E. V. der Ouderaa, J. Schoukens e J. Renneboog, "Peak factor minimization using a time-frequency domain swapping algorithm," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 37, n. 1, pp. 145–147, mar. 1988.
- [22] P. Guillaume, J. Schoukens, R. Pintelon e I. Kollar, "Crest-factor minimization using nonlinear Chebyshev approximation methods," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 40, n. 6, pp. 982–989, dic. 1991.
- [23] A. Van Den Bos e R. G. Krol, "Synthesis of discrete-interval binary signals with specified Fourier amplitude spectra," *International Journal of Control*, vol. 30, n. 5, pp. 871–884, 1979.

- [24] F. Peters e L. Petit, “A broad band spectroscopy method for ultrasound wave velocity and attenuation measurement in dispersive media,” *Ultrasonics*, vol. 41, n. 5, pp. 357–363, 2003.
- [25] A. N. Kalashnikov e R. E. Challis, “Errors and uncertainties in the measurement of ultrasonic wave attenuation and phase velocity,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 52, n. 10, pp. 1754–1768, ott. 2005.

Capitolo 4

Sviluppo del setup sperimentale

In questo capitolo viene presentato il lavoro svolto per la realizzazione di un setup sperimentale per l'analisi di sistemi polidispersi mediante spettroscopia ultrasonora basata sui metodi ad onda progressiva. Per poter effettuare il confronto tra diversi metodi di misura si è scelto di utilizzare un'architettura modulare che sfruttasse per quanto possibile strumenti da laboratorio, ad esempio un generatore di funzioni arbitrarie per la generazione dei segnali di eccitazione e un oscilloscopio digitale per l'acquisizione dei segnali di uscita.

La stessa architettura ha consentito anche l'utilizzo di differenti trasduttori e celle di misura in funzione della banda di frequenze che si desidera analizzare.

4.1 Architettura del sistema

Il setup sperimentale realizzato si basa su un'architettura di tipo "pulse-echo" a lunghezza fissa che consente l'utilizzo di un singolo trasduttore a ultrasuoni e un riflettore per la generazione di un eco. In figura [4.1](#) viene illustrata la struttura sviluppata.

Per la generazione dei segnali di eccitazione è stato impiegato un generatore di funzioni arbitrarie (Keysight 33621A) caratterizzato da una larghezza di banda di 120MHz e una frequenza di campionamento di 1GSa/s. Con questa scelta si garantisce la versatilità richiesta per la generazione di diversi tipi di segnali quali: burst sinusoidali, impulsi a larga banda, o segnali arbitrari sintetizzati artificialmente come il Random Multisine. Un secondo generatore di segnali, sincronizzato con il primo, viene utilizzato per la generazione dei segnali di controllo delle fasi di trasmissione e ricezione dei segnali.

Per l'acquisizione dei segnali trasmessi e ricevuti è stato utilizzato un oscilloscopio digitale (Tektronix MDO3024) controllato da remoto e dotato di convertitori indipendenti

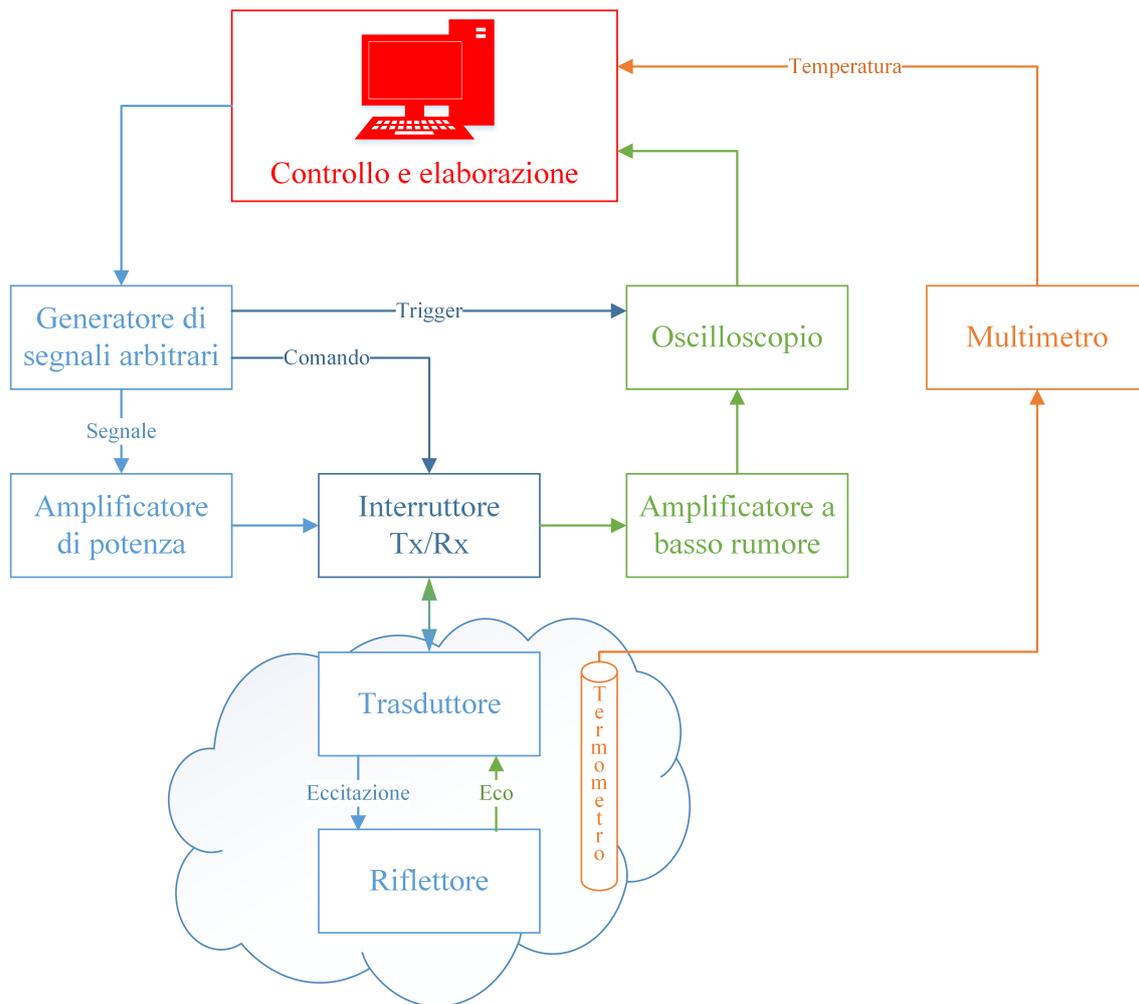


Figura 4.1: Schema a blocchi del setup sperimentale sviluppato per l'analisi di sistemi polidispersi mediante spettroscopia ultrasonora ad onda progressiva.

per ogni canale da 2.5GSa/s. Essendo provvisto di un'elevata capacità di memoria per ogni canale, è stato possibile utilizzare il trigger del generatore di segnali per sincronizzare l'acquisizione di una finestra temporale abbastanza grande da contenere sia il segnale trasmesso che il segnale ricevuto mantenendo in questo modo una base dei tempi condivisa.

Due celle di misura sono state sviluppate per coprire due bande di frequenza diverse. Nel primo caso è stato utilizzato un trasduttore a 5MHz (Olympus-Panametrics V310) per coprire la banda da 1MHz a 15MHz ed eventualmente sfruttare la risposta nella sua armonica superiore (da 20MHz a 25MHz). La seconda cella di misura utilizza invece un trasduttore a larga banda da 50MHz (Olympus-Panametrics V358) per coprire la banda da 5MHz a 100MHz. Le celle sono costituite da una struttura rigida provvista di un riflettore e di una sede per il corrispondente trasduttore ad ultrasuoni. Per ognuno

dei trasduttori è stato sviluppato un front-end costituito da tre blocchi principali: un amplificatore di potenza per il segnale di eccitazione, un amplificatore a basso rumore per il segnale di eco ricevuto e un interruttore necessario ad isolare il ricevitore durante le fasi di trasmissione per proteggerlo dai segnali di elevata potenza e scollegare il trasmettitore durante le fasi di ricezione dell'eco per ridurre il rumore.

Per il condizionamento in temperatura è stata utilizzata una termoresistenza di tipo PT100 in classe A, prodotta dalla Innovative Sensor Technology IST, e un multimetro da banco (Keysight 34461A) per la misura a quattro fili.

Le procedure di generazione, acquisizione e memorizzazione dei segnali sono svolte da un Personal Computer grazie a un software di controllo del setup strumentale sviluppato in ambiente LabVIEW. Oltre ad una prima elaborazione del segnale, il software di controllo consente anche l'esportazione dei dati in formato Matlab per la quale sono state sviluppate delle librerie dedicate all'elaborazione dei dati.

4.2 Front-end

Due diversi circuiti di condizionamento dei segnali sono stati sviluppati per i due trasduttori previsti: il primo dedicato alla banda di frequenza tra 300kHz e 30MHz e il secondo dedicato alla banda di frequenza tra 5MHz e 120MHz. La soluzione a bassa frequenza prevede sulla stessa scheda del ricevitore anche l'amplificatore di potenza, il quale è provvisto di un segnale di controllo che viene utilizzato per mettere in alta impedenza lo stadio di uscita durante la fase di ricezione del segnale di eco. La soluzione per la banda di frequenze più elevate utilizza invece un modulo separato per l'amplificazione del segnale di eccitazione mentre il ricevitore è provvisto di un interruttore SPDT allo stato solido per collegare alternativamente il trasduttore all'amplificatore di potenza durante la fase di trasmissione e al ricevitore durante la fase di ricezione del segnale di eco.

4.2.1 Versione 300kHz - 30MHz

In figura 4.2 viene illustrato lo schema a blocchi del front-end sviluppato per operare nella banda tra 300kHz e 30MHz. Esso è costituito da un primo stadio di potenza che amplifica il segnale proveniente dal generatore di funzioni arbitrarie per eccitare il trasduttore ad ultrasuoni durante la fase di trasmissione. Un segnale di controllo viene utilizzato per mettere in alta impedenza lo stadio di uscita dell'amplificatore di potenza

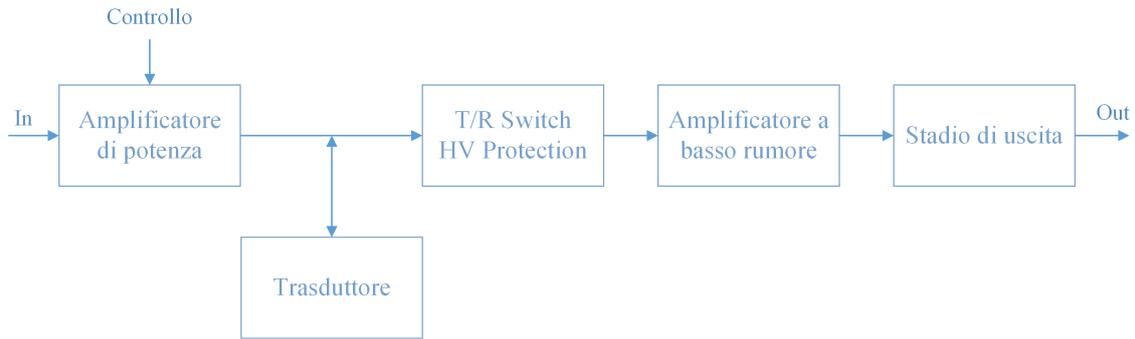


Figura 4.2: Schema a blocchi del front-end sviluppato per la sonda a 5MHz.

durante la fase di ricezione, in modo da ridurre il rumore iniettato dal trasmettitore nel ricevitore. Il ricevitore è costituito da tre principali stadi: il primo serve a proteggere il ricevitore dalle elevate tensioni in uscita dallo stadio di potenza durante la fase di trasmissione; il secondo stadio è un amplificatore a basso rumore con impedenza di ingresso adattata a 50Ω ; il terzo stadio è costituito a sua volta da due amplificatori, il primo che amplifica ulteriormente il segnale e il secondo per adattare la linea di uscita a 50Ω .

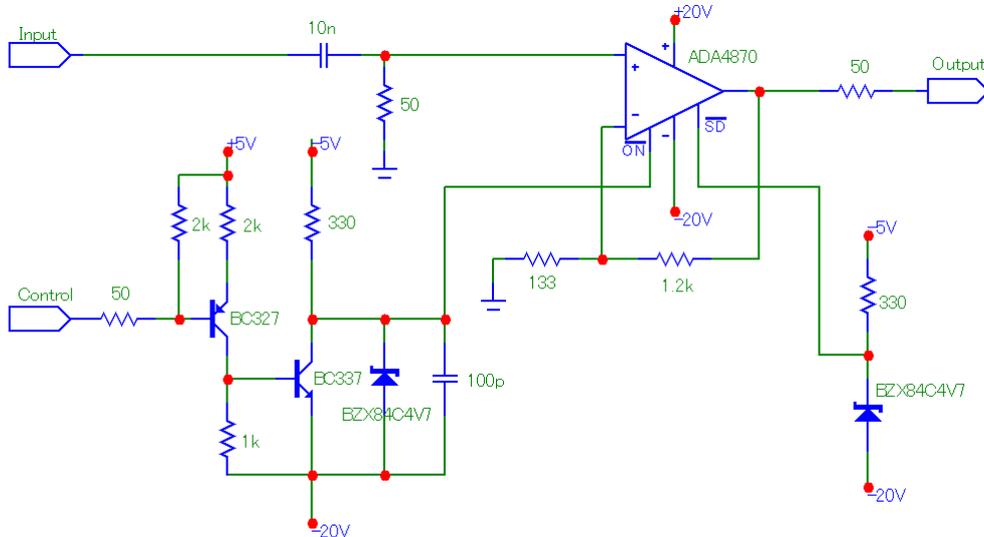


Figura 4.3: Schema circuitale dello stadio di amplificazione di potenza del segnale di eccitazione basato sul dispositivo ADA4870.

In figura 4.3 è riportato lo schema circuitale dello stadio di potenza. Esso si basa sul componente ADA4870 [26] della Analog Devices, un amplificatore a feedback di corrente caratterizzato da una larghezza di banda per grandi segnali di 52MHz e uno

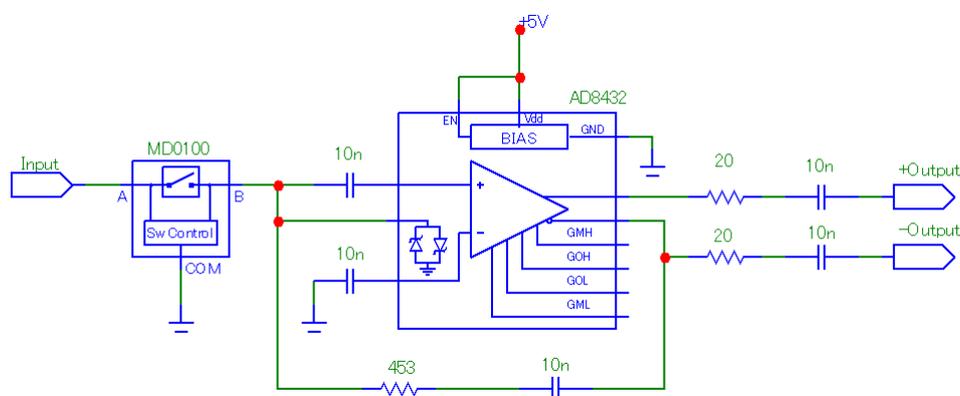


Figura 4.4: Schema circuitale del primo stadio del ricevitore costituito da un dispositivo di protezione (MD0100) e da un amplificatore a basso rumore (AD8432).

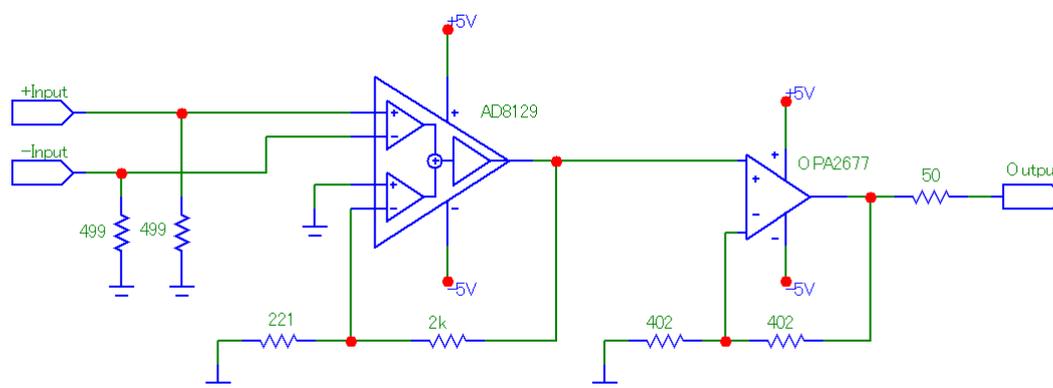


Figura 4.5: Schema circuitale dello stadio di uscita del ricevitore composto da due amplificatori: il primo (AD8129) che converte il segnale da differenziale a single-ended e fornisce un'ulteriore amplificazione, il secondo (OPA2677) che adatta la linea di uscita a 50Ω.

slew rate di $2500 V/\mu s$. Inoltre è in grado di fornire una corrente di uscita di 1A con una alimentazione duale di $\pm 20V$. Il componente è provvisto di due segnali di controllo: \overline{SD} consente di mettere l'amplificatore in uno stato di risparmio energetico, mentre \overline{ON} controlla lo stato di alta impedenza dello stadio di uscita dell'amplificatore. Quest'ultima proprietà è stata sfruttata per isolare l'amplificatore dal resto del front-end durante la fase di ricezione dei segnali di eco in modo da ridurre il rumore iniettato nel ricevitore. Essendo i segnali di controllo riferiti alla tensione V_{SS} , sono stati utilizzati due diodi zener da 4.7V per stabilire il livello logico alto ed è stato aggiunto un traslatore di livello per il segnale \overline{ON} che a riposo mantiene il livello logico alto in modo da garantire la corretta sequenza di accensione richiesta dal componente.

Il primo stadio (Fig. 4.4) della catena di ricezione è costituito da un amplificatore a basso rumore al quale è stato posto all'ingresso il componente MD0100 [27], prodotto dalla Supertex - Microchip, che consiste in un dispositivo di protezione dalle elevate tensioni in ingresso che caratterizzano le fasi di trasmissione del segnale di eccitazione. Esso può essere visto come un interruttore normalmente chiuso che si apre quando ai suoi capi è presente una tensione superiore a $\pm 2.0V$. Per funzionare correttamente, il componente necessita di una coppia di diodi (inclusi nel componente AD8432) collegati a massa sul lato del ricevitore, i quali consentono il fluire della corrente iniziale di picco dovuta alla commutazione dell'interruttore. I diodi vengono utilizzati inoltre per limitare i picchi di tensione a $\pm 0.7V$.

L'amplificatore a basso rumore AD8432 [28], prodotto dalla Analog Devices, è stato scelto per le sue ottime caratteristiche in termini di rumore ($0.85 nV/\sqrt{Hz}$, $2pA/\sqrt{Hz}$) e larghezza di banda (200 MHz con $G = 12.04dB$). Al suo interno è già inclusa la rete di retroazione che consente di controllare il guadagno ($G = 12.04dB$, $18.06dB$, $21.58dB$, $24.08dB$) cortocircuitando alcuni piedini. Il dispositivo funziona con un'alimentazione singola a $+5V$ e quindi necessita di condensatori di disaccoppiamento per la tensione di polarizzazione sia in ingresso che in uscita. L'uscita dell'amplificatore è differenziale e di conseguenza è stato aggiunto un secondo stadio di amplificazione per convertire il segnale in single-ended ed incrementare ulteriormente l'amplificazione del segnale. Per questo compito si è scelto l'AD8129 [29] della Analog Devices, un amplificatore veloce a basso rumore caratterizzato da una banda di 200MHz con un'amplificazione di $+20dB$.

Infine è stato utilizzato l'amplificatore OPA2677 [30] della Texas Instruments come stadio di uscita adattato a 50Ω .

In figura 4.6 vengono riportati i risultati della caratterizzazione dei circuiti realizzati.

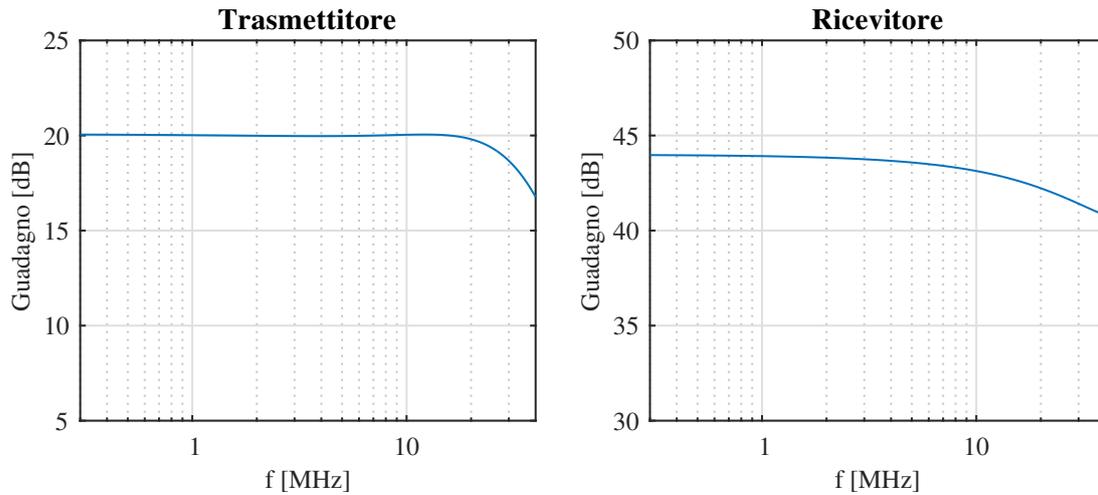


Figura 4.6: Andamento della risposta in frequenza del trasmettitore e del ricevitore.

4.2.2 Versione a 50MHz

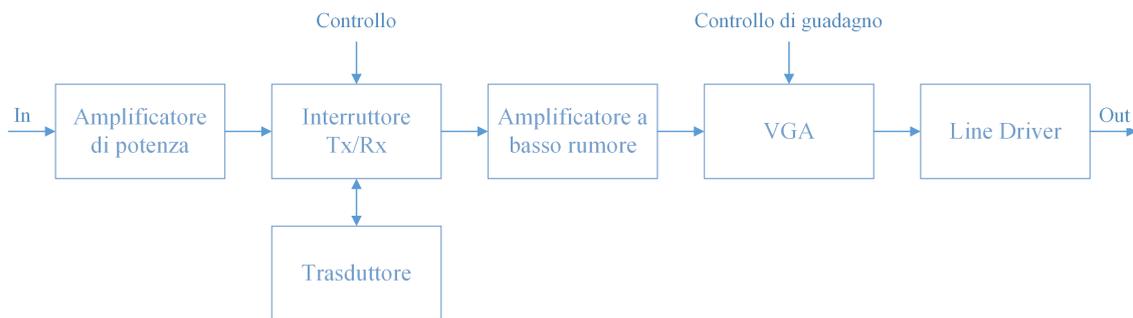


Figura 4.7: Schema a blocchi del front-end sviluppato per la sonda a 50MHz.

In figura 4.7 viene illustrato lo schema a blocchi del front-end sviluppato per operare nella banda tra 5MHz e 120MHz. Come amplificatore di potenza per il segnale di eccitazione è stato impiegato un modulo prodotto dalla Broadcast Concepts Inc che garantisce un guadagno di 40dB e una potenza di uscita di 40dBm su una banda da 1MHz a 525MHz. La sua capacità di sopportare un infinito VSWR a 10W CW lo rende compatibile con l'interruttore allo stato solido scelto per regolare le fasi di trasmissione e riflessione, il quale appare come un corto circuito riflessivo quando è aperto. Il ricevitore può essere suddiviso in tre principali stadi: il primo è costituito da un amplificatore a basso rumore, il secondo stadio è composto da un amplificatore a guadagno variabile, controllabile con un segnale di tensione, il terzo stadio infine serve per adattare la linea di uscita a 50Ω .

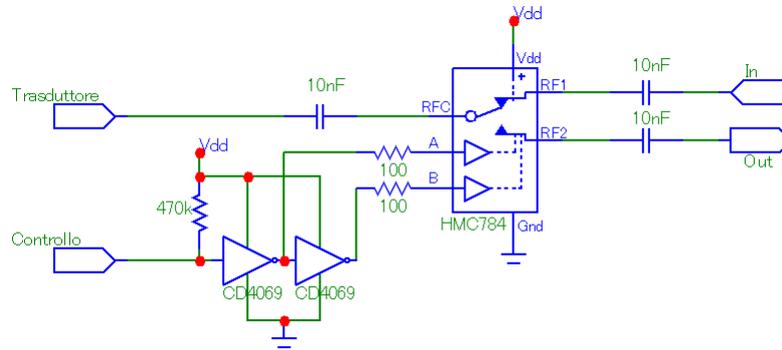


Figura 4.8: Schema circuitale dello stadio di commutazione dei segnali di trasmissione e ricezione che collega alternativamente il trasduttore all'amplificatore di potenza durante la fase di trasmissione e al ricevitore durante la fase di ricezione del segnale di eco. Il sistema è composto da un interruttore SPDT allo stato solido (HMC784) e da una rete logica costituita da due porte invertenti per la gestione dei segnali di controllo dell'interruttore.

In figura 4.8 è illustrato lo schema circuitale dello stadio di commutazione dei segnali di trasmissione e ricezione realizzato con un interruttore allo stato solido (HMC784 [31] prodotto dalla Hittite - Analog Device). Il dispositivo è un interruttore SPDT prodotto in tecnologia GaAs e in grado di gestire segnali con potenze fino a 10W per frequenze fino a 4GHz. Il componente necessita di una tensione di alimentazione da +3V a +8V e dei condensatori di disaccoppiamento sui terminali a radiofrequenza per preservare la polarizzazione creata internamente. I segnali di controllo (A,B) vengono controllati da due porte invertenti CD4069 alimentate alla stessa tensione.

Il primo stadio (Fig. 4.9) è costituito dal componente OPA847 [32], prodotto dalla Texas Instruments, un amplificatore a feedback di tensione caratterizzato da un elevato prodotto banda-guadagno (3.9GHz) e un rumore in ingresso pari a $0.85nV/\sqrt{Hz}$. Lo stadio è stato adattato in ingresso a 50Ω e la rete di retroazione è stata dimensionata in modo da garantire un guadagno di +26dB con una risposta in frequenza piatta fino a 120MHz.

Il secondo stadio di amplificazione (Fig. 4.10) è costituito dal componente AD8337 [33] della Analog Devices, un amplificatore a guadagno variabile a larga banda (280MHz @ -3dB) e a basso rumore ($2.2nV/\sqrt{Hz}$). Esso è costituito da un primo stadio di pre-amplificazione, da una rete di attenuazione passiva da -24dB controllata da una tensione di $\pm 0.6V$ e da un secondo stadio di amplificazione da +18dB. La rete di retroazione dello stadio di pre-amplificazione è stata dimensionata per raddoppiare l'ampiezza del segnale di ingresso e ottenere quindi un guadagno complessivo dello stadio da 0dB a +24dB, in

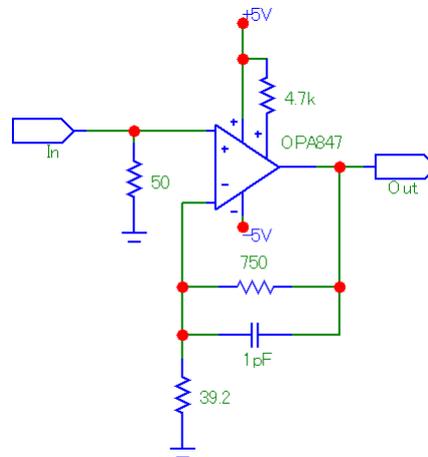


Figura 4.9: Schema circuitale del primo stadio di amplificazione del ricevitore basato sull'amplificatore a basso rumore OPA847.

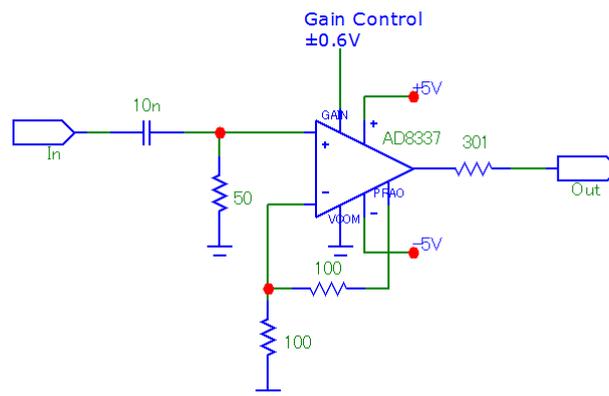


Figura 4.10: Secondo stadio di amplificazione del ricevitore che garantisce un guadagno variabile da $0dB$ a $+24dB$.

funzione del segnale di controllo. Il dispositivo è alimentato con una tensione duale $\pm 5V$ e in ingresso è stato aggiunto un filtro passa alto per eliminare la componente continua.

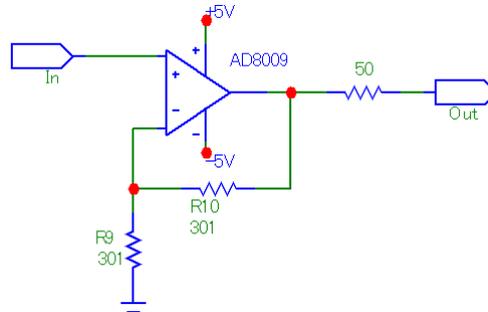


Figura 4.11: Stadio di amplificazione a basso rumore.

Lo stadio di uscita (Fig. 4.11) è basato sul componente AD8009 [34], prodotto dalla Analog Devices, un amplificatore a feedback di corrente caratterizzato da un elevato slew rate ($5500V/\mu s$) e un'elevata corrente di uscita (175mA) che gli consentono di avere delle ottime prestazioni in termini di larghezza di banda per grandi segnali e la capacità di gestire valori piccoli di impedenza di carico.

Il sistema realizzato è stato caratterizzato misurando la risposta in frequenza del ricevitore (Fig. 4.12a) per tre diversi livelli del segnale di controllo del guadagno ($-600mV$, $0mV$, $+600mV$). Inoltre, in figura 4.12b viene riportata la misura dell'isolamento tra l'uscita dell'amplificatore di trasmissione e l'ingresso del ricevitore dato dallo stadio di commutazione quando questo è configurato per connettere il trasduttore all'amplificatore di potenza e mettere in corto circuito l'ingresso del ricevitore.

4.3 Cella di misura

Per ognuno dei due trasduttori impiegati nel setup sperimentale è stato necessario sviluppare e realizzare una cella di misura dedicata. Per semplificare la struttura si è scelto di adottare un'architettura pulse-echo a distanza fissa. La cella dedicata al trasduttore a 5MHz (Olympus-Panametrics V310) è costituita da un semplice supporto, realizzato con stampa 3D, che mantiene il trasduttore a una distanza fissa (40mm) dal riflettore. Viceversa, per il trasduttore a 50MHz (Olympus-Panametrics V358) è stato necessario sviluppare una cella più complessa per soddisfare i requisiti più stringenti dati dall'elevate frequenze operative. Il supporto è stato realizzato in alluminio e consente di variare manualmente con un sistema di viti la distanza tra il trasduttore e il riflettore e regolare l'inclinazione di quest'ultimo per aggiustare il parallelismo tra i due elementi.

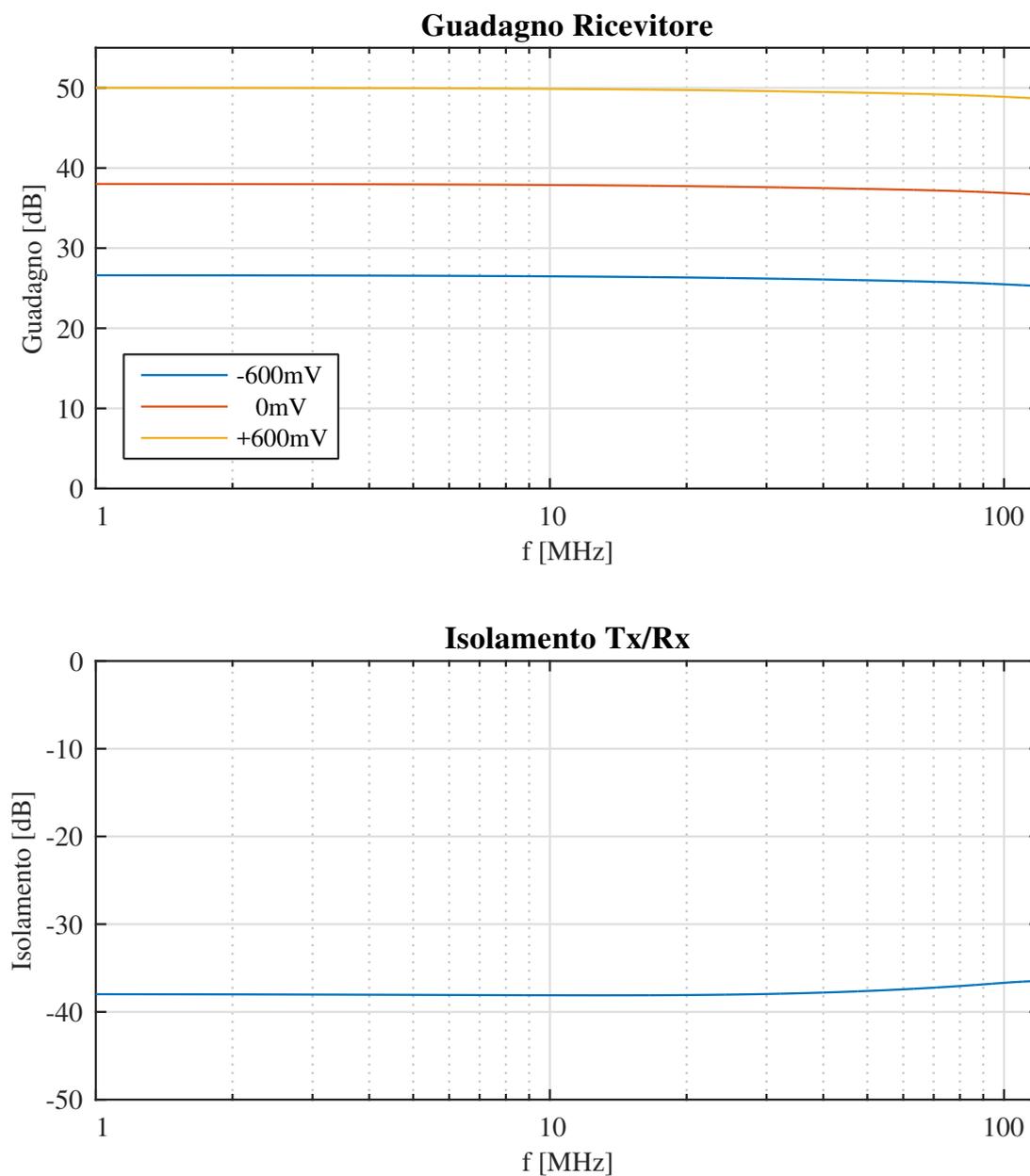


Figura 4.12: (a) Risposta in frequenza del ricevitore al variare dell'ampiezza del segnale di controllo del guadagno. (b) Isolamento tra catena di trasmissione e catena di ricezione dato dallo stadio di commutazione quando questo è configurato per connettere il trasduttore all'amplificatore di potenza.

4.3.1 Trasduttore V310 a 5MHz

Il trasduttore V310 prodotto dalla Olympus-Panametrics è un trasduttore ad immersione non focalizzato provvisto di uno strato spesso un quarto di lunghezza d'onda per adattare l'impedenza acustica del trasduttore con l'acqua. La sua frequenza nominale è di 5MHz e la sua banda a -6dB è compresa tra 3.8MHz e 9.8MHz. In figura 4.13 viene illustrato uno schema semplificato della cella di misura sviluppata.

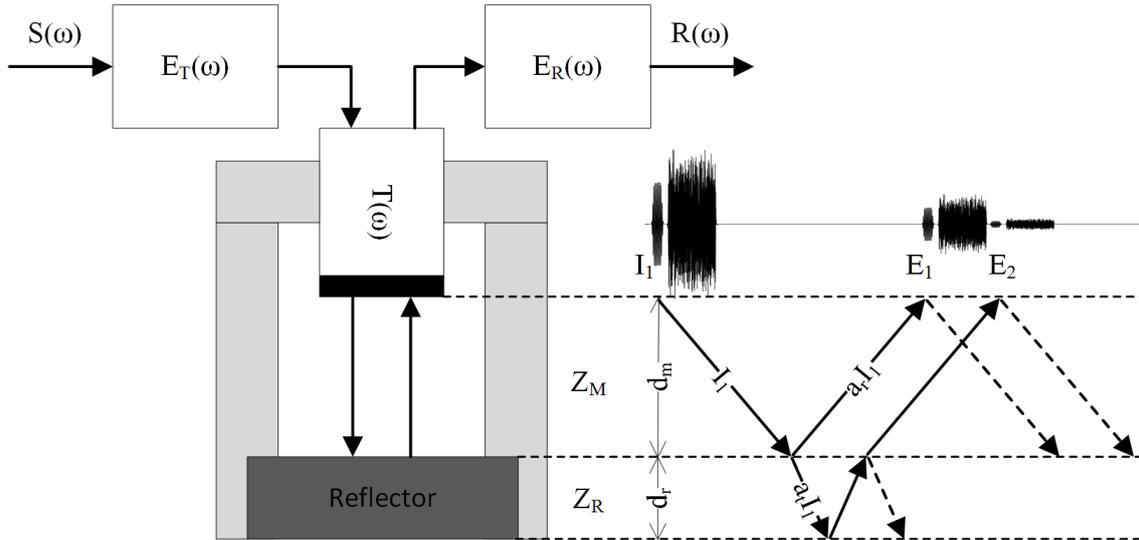


Figura 4.13: Schema semplificato della cella di misura sviluppata per il trasduttore V310 e rappresentazione della propagazione del segnale I_1 e dei rispettivi echi E_1 e E_2 generati dalle superfici di discontinuità tra la sostanza campione, avente una impedenza caratteristica Z_M , e il riflettore, con impedenza caratteristica Z_R .

Come si vede dal diagramma che descrive la propagazione dei segnali all'interno della cella, il tempo (T_s) che intercorre tra l'istante in cui viene generato il segnale e l'istante in cui viene ricevuto il primo eco E_1 è determinato dalla velocità di propagazione ultrasonora (v_m) e dalla distanza (d_c) tra trasduttore e riflettore dalla seguente relazione:

$$T_s = \frac{d_c}{v_m} \quad (4.1)$$

Si è scelto quindi di imporre una distanza pari a 40mm tra trasduttore e riflettore in modo tale da ottenere un tempo di propagazione di $53\mu s$ in acqua distillata che consente l'uso come segnale di eccitazione di un burst sinusoidale alla frequenza di 500kHz e lungo 20 periodi o di un Random Multisine avente una risoluzione in frequenza di 25kHz. Per ottenere ciò, è però necessario che il secondo eco E_2 generato dalla superficie posteriore

del riflettore non interferisca significativamente con l'eco principale. Per scegliere quindi lo spessore e il materiale del riflettore si è costruito un modello semplificato che, a partire dalle impedenze caratteristiche del campione e del riflettore e dalle perdite di quest'ultimo, consente di comparare diverse soluzioni in modo da attenuare quanto più possibile il secondo eco rispetto al primo.

Considerando una propagazione dell'onda ultrasonora perpendicolare alle superfici di discontinuità, il rapporto tra l'intensità acustica dei due segnali di eco ricevuti è:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{a_{r1}(2d_s L)}{a_{t1}a_{r2}a_{t1}} \quad (4.2)$$

dove a_r e a_t sono rispettivamente il coefficiente di riflessione e il coefficiente di trasmissione, calcolati a partire dalle impedenze caratteristiche dei materiali coinvolti utilizzando le relazioni 2.12 e 2.13, mentre L è il coefficiente di attenuazione del materiale scelto per il riflettore e d_s il suo spessore. Dal confronto tra diversi materiali si è scelto di utilizzare un riflettore di PVC caricato Carbon Black spesso 25mm che garantisce un'attenuazione tra i due segnali di eco di quasi 30dB.

Il supporto è stato disegnato (Fig. 4.14) con un software di progettazione 3D e successivamente realizzato mediante stampa 3D stereolitografica.

4.3.2 Trasduttore V358 a 50MHz

Il trasduttore V358 prodotto dalla Olympus-Panametrics è un trasduttore ad immersione non focalizzato provvisto di un buffer di quarzo che aggiunge un ritardo di propagazione di $4.32\mu s$. La sua frequenza nominale è di 50MHz e la sua banda a -6dB è compresa tra 28.0MHz e 66.5MHz. In figura 4.16 viene illustrato uno schema semplificato della cella di misura sviluppata.

Come si vede dal diagramma che descrive la propagazione dei segnali all'interno della cella, ci sono tre superfici di discontinuità che generano tre diverse serie di echi E_B^n , E_M^n , E_R^n . All'interno del buffer di quarzo si genera la prima serie di echi E_B^n dovuta alla riflessione dell'onda da un lato sulla discontinuità con la sostanza campione e dall'altro con il trasduttore piezoelettrico. Essendo in genere l'impedenza caratteristica delle sostanze da analizzare molto diversa dall'impedenza del quarzo, la maggior parte dell'energia viene riflessa all'interno del buffer provocando una successione di echi la cui ampiezza decade lentamente. Il secondo segnale di eco E_M^1 è relativo all'onda ultrasonora che ha viaggiato attraverso la sostanza campione ed è stata riflessa dalla superficie del riflettore. Per non avere interferenza con la serie di echi E_B^n è necessario che arrivino in istanti di

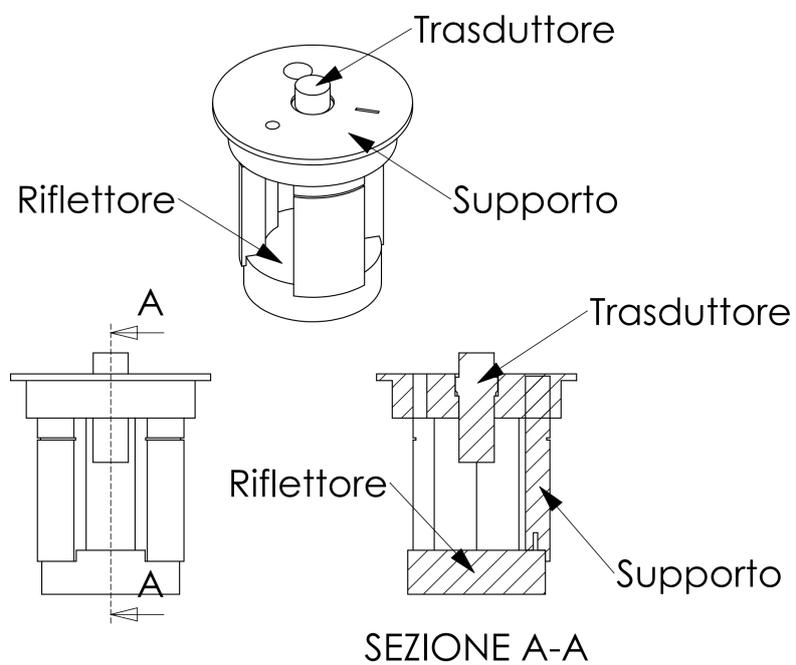


Figura 4.14: Disegno della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V310.



Figura 4.15: Foto della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V310.

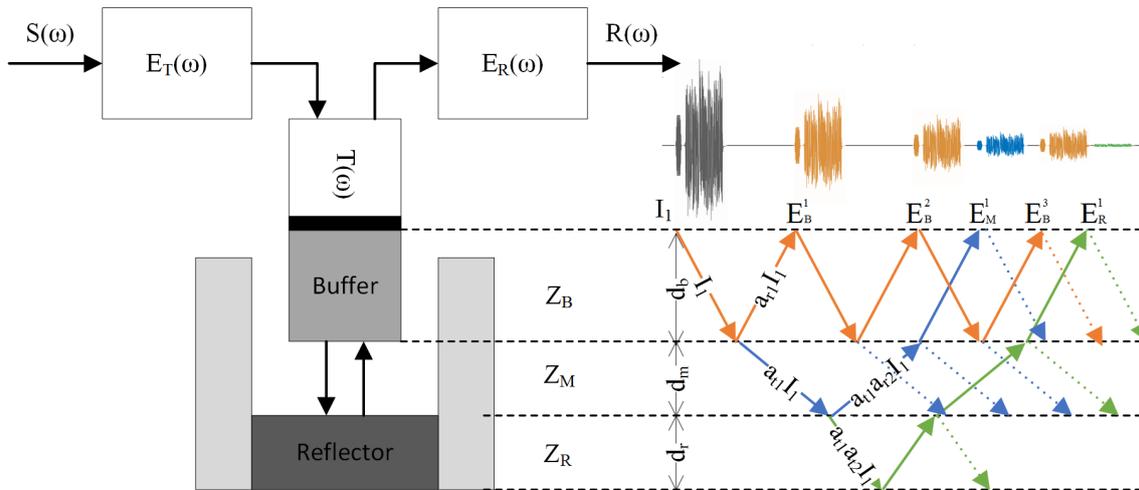


Figura 4.16: Schema semplificato della cella di misura sviluppata per il trasduttore V358 e rappresentazione della propagazione del segnale di eccitazione I_1 e delle serie di echi E_B^n , E_M^n , E_R^n generate rispettivamente dalle superfici di discontinuità tra il buffer di quarzo (Z_B), la sostanza campione (Z_M) e il riflettore (Z_R).

tempo diversi. Per ottenere questo, la distanza tra riflettore e trasduttore deve essere modificabile in modo da allungare o accorciare il percorso fatto dall'onda E_2 in funzione della velocità di propagazione nel mezzo da analizzare.

Per lo stesso motivo la durata massima del segnale di eccitazione è limitata dal tempo di ritardo fissato dal buffer che in questo caso si può considerare di $2\mu s$ per mantenere un po' di margine all'inizio e alla fine dei segnali. Dovendo lavorare con segnali così brevi, l'interferenza dell'eco principale E_M^1 con la terza serie di echi E_R^3 generata dalla superficie posteriore del riflettore può essere semplicemente eliminata dimensionando lo spessore del riflettore in modo tale da ritardare l'eco di un tempo maggiore della durata del segnale stesso.

In figura 4.17 viene illustrata la struttura della cella sviluppata per la sonda Panametrics V358 e realizzata in alluminio. Essa è costituita superiormente da un supporto per il trasduttore e inferiormente dal riflettore. Il trasduttore viene mantenuto in posizione grazie ad un o-ring nella parte inferiore del supporto e da una gogna che lo blocca superiormente. I due pezzi sono uniti da un sistema di viti che consentono di regolare sia la distanza tra i due che l'inclinazione del riflettore in modo tale da controllare il parallelismo con il trasduttore fondamentale viste le elevate frequenze operative. Delle sei viti previste, tre sono provviste di molle e servono a regolare la distanza, mentre le altre tre vengono utilizzate per bloccare successivamente il sistema. La porzione attiva del riflettore è stata lappata in modo tale da garantire una rugosità inferiore a un decimo

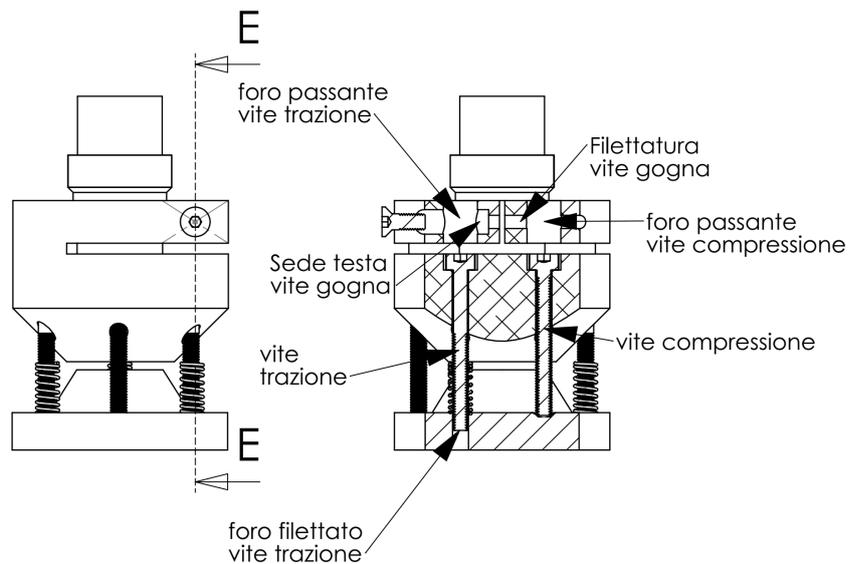
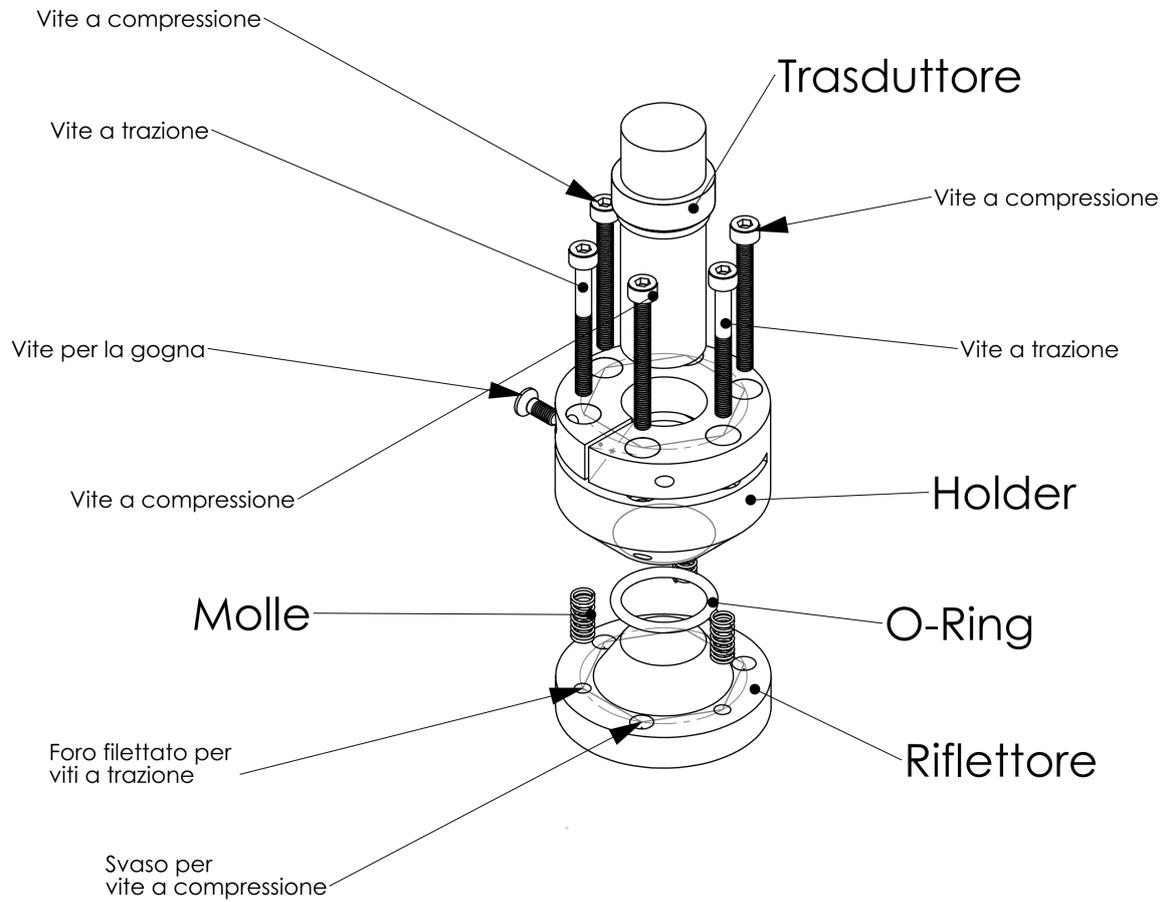


Figura 4.17: Disegno della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V358



Figura 4.18: Foto della cella di misura realizzata per il trasduttore Panametrics V358

della minima lunghezza d'onda utilizzata.

4.4 Software di controllo ed elaborazione

Il software di controllo del setup sperimentale è stato sviluppato in ambiente LabVIEW e consente di misurare sia la funzione di trasferimento ingresso-uscita del sistema, sia i coefficienti di attenuazione e di velocità di propagazione di una sostanza d'interesse, a partire dagli spettri di calibrazione ottenuti con una sostanza di riferimento.

Sono previste due modalità di funzionamento: una modalità sperimentale, nella quale è possibile configurare ogni aspetto della strumentazione garantendo la massima versatilità, e una modalità di acquisizione automatica, nella quale l'utente può scegliere il metodo di misura (Tone-Burst, Broadband Pulse, Random Multisine) e alcuni parametri di controllo. Il sistema consente inoltre la visualizzazione di un'anteprima degli spettri dei segnali acquisiti e della funzione di trasferimento.

Il software è basato su un'architettura producer-consumer composta da cinque blocchi funzionali:

- un blocco di inizializzazione, il quale all'avvio si connette agli strumenti di misura attraverso una rete ethernet e li configura seguendo delle impostazioni preimpostate modificabili dall'utente;

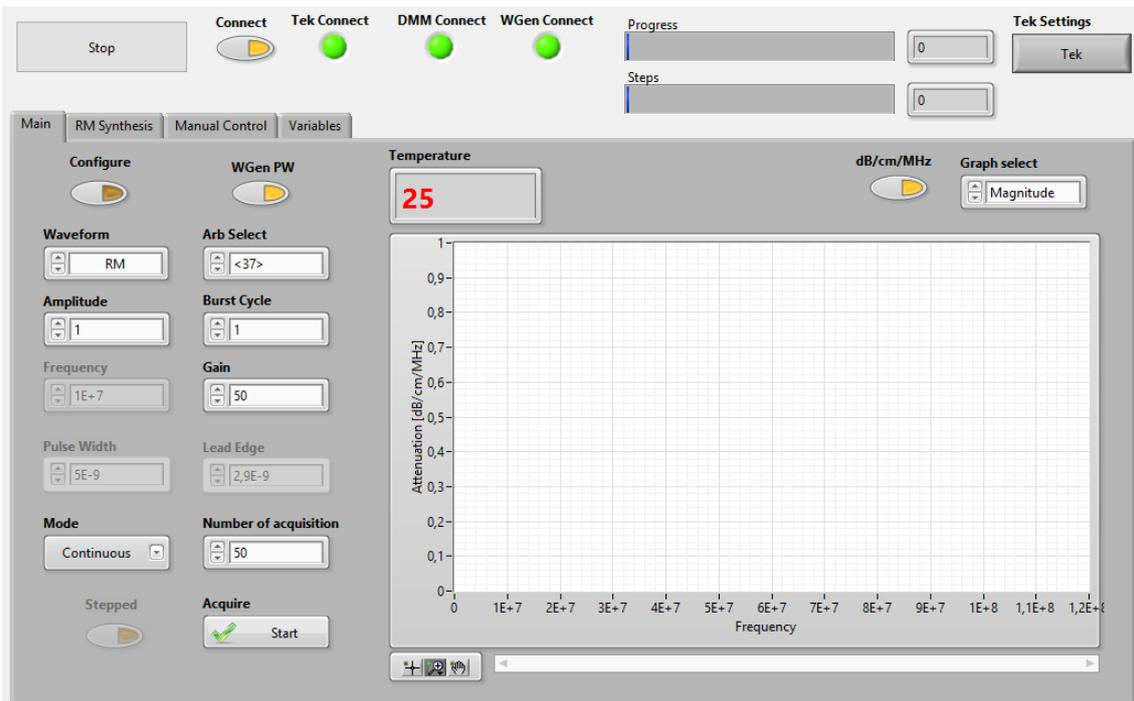


Figura 4.19: Interfaccia del software di controllo sviluppato in LabVIEW

- un blocco di interfaccia, che interpreta i comandi dell'utente e gestisce le corrispondenti operazioni necessarie;
- un blocco producer, il quale legge i segnali di ingresso ed uscita della cella ad ultrasuoni acquisiti dall'oscilloscopio e misura la temperatura del campione con il multimetro;
- un blocco consumer, che elabora i segnali e, a seconda dell'operazione richiesta, li invia all'interfaccia per la visualizzazione oppure al blocco di memorizzazione per il salvataggio dei dati;
- un blocco di memorizzazione, che salva i dati elaborati sia in formato «.csv» che in formato «.mat», direttamente importabile in Matlab.

Di seguito viene riportata la procedura seguita per l'acquisizione ed elaborazione dei segnali nei tre metodi di misura previsti.

4.4.1 Tone-Burst

I parametri di ingresso impostabili dall'utente sono: un vettore contenente le frequenze dello spettro desiderate, il numero di periodi per burst sinusoidale, l'ampiezza del segnale

e il numero di acquisizioni per frequenza.

Per ogni frequenza desiderata, il sistema configura il generatore di segnali con i relativi parametri del burst sinusoidale e abilita il trigger del generatore. Il software registra il numero di acquisizioni desiderate e su ognuna di esse viene utilizzato un metodo a soglia per estrarre la porzione di segnale relativa al burst e il corrispondente riferimento temporale in modo da ridurre la quantità di dati da salvare. Finito il processo di acquisizione, i segnali corrispondenti alla stessa frequenza vengono mediati nel tempo prima di essere utilizzati nel processo di analisi.

La funzione di trasferimento ingresso-uscita del sistema viene ricostruita misurando il rapporto tra le ampiezze dei segnali di uscita e di ingresso alle varie frequenze e dalla differenza dei rispettivi tempi di propagazione. Analogamente, gli spettri del coefficiente di attenuazione ultrasonora e della velocità di propagazione ultrasonora della sostanza campione vengono ricavati dal confronto dei segnali di uscita ottenuti rispettivamente con la sostanza di riferimento e con la sostanza campione. Come si è visto nel capitolo 2.3.2.1, la differenza dei tempi di propagazione viene stimata utilizzando la funzione di cross-correlazione tra i due segnali, mentre l'ampiezza viene misurata individuando i valori massimi e minimi (Fig. 4.20) assunti dal burst sinusoidale nella sua porzione centrale, in modo tale da trascurare i picchi presenti all'inizio e alla fine del segnale dovuti ai fenomeni transitori indotti dal comportamento risonante dei trasduttori.

4.4.2 Broadband Pulse

Il software configura il generatore di segnali per la generazione di un impulso rettangolare le cui caratteristiche di ampiezza, tempo di salita, tempo di discesa e durata sono definiti dall'utente. Successivamente viene registrato il numero di acquisizioni desiderate. Come per i burst sinusoidali, viene utilizzato un metodo a soglia per individuare la porzione della finestra di acquisizione contenente il segnale utile in modo da ridurre la quantità di dati da salvare. Finito il processo di acquisizione, i segnali vengono mediati nel tempo e successivamente convertiti nel dominio della frequenza utilizzando la FFT.

La funzione di trasferimento ingresso-uscita del sistema viene ottenuta calcolando il rapporto tra gli spettri di ampiezza dei segnali di uscita e di ingresso e dalla differenza dei rispettivi spettri di fase. Analogamente, gli spettri del coefficiente di attenuazione ultrasonora e della velocità di propagazione ultrasonora della sostanza campione vengono ricavati dal confronto dei segnali di uscita ottenuti rispettivamente con la sostanza di riferimento e con la sostanza campione, come si è visto nel capitolo 2.3.2.2.

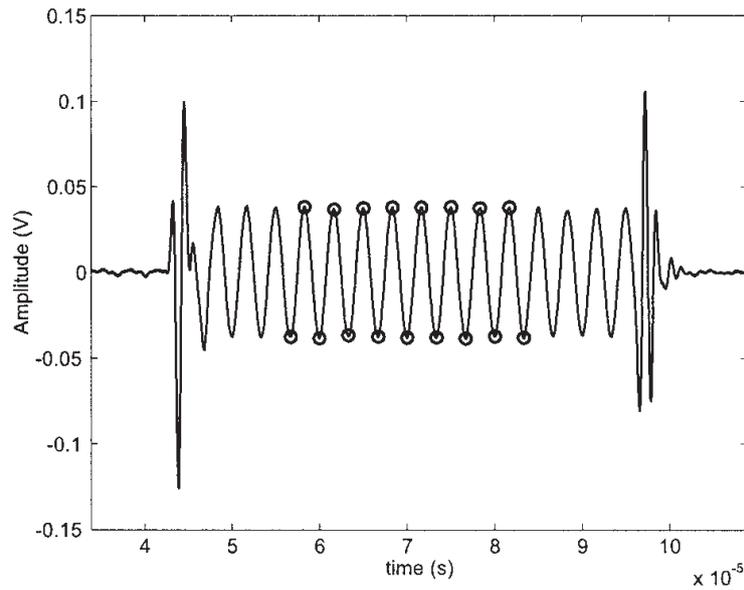


Figura 4.20: Tipica forma d'onda ricevuta per un burst sinusoidale di frequenza inferiore alla frequenza di risonanza del trasduttore piezoelettrico. Il segnale risulta distorto e presenta due picchi ai suoi lati. I cerchi indicano i massimi della porzione centrale del segnale utilizzati per la misura di ampiezza [17].

4.4.3 Random Multisine

Il software prevede la possibilità di sintetizzare un nuovo segnale Random Multisine o di utilizzarne uno memorizzato precedentemente.

Come per gli altri metodi di misura implementati, la procedura inizia con la configurazione del generatore di forme arbitrarie per la generazione periodica del segnale desiderato della quale l'utente può definire l'ampiezza. Successivamente viene registrato il numero di acquisizioni desiderate e per ognuna di esse viene estratta la porzione di segnale relativa al Random Multisine e il corrispondente riferimento temporale rispetto al segnale di trigger. Finito il processo di acquisizione, le diverse acquisizioni vengono mediate nel tempo prima di essere utilizzate nel processo di analisi.

Per la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita, il segnale di ingresso acquisito viene sincronizzato con il segnale Random Multisine sintetizzato utilizzando la stima del ritardo (n_{ic}) tra i due ottenuta mediante l'uso della cross-correlazione tra i corrispettivi preamboli. Allo stesso modo il segnale di uscita viene sincronizzato con il segnale di ingresso stimando il ritardo (n_{uc}) tra i due. Il ritardo di gruppo complessivo

tra ingresso e uscita viene dunque ottenuto come:

$$t_g = \frac{n_{ua} + n_{uc} - n_{ia} - n_{ic}}{f_s} \quad (4.3)$$

dove f_s è la frequenza di campionamento dell'oscilloscopio e n_{ia} e n_{ua} sono i riferimenti temporali della porzione di acquisizione rispettivamente dei segnale di ingresso e di uscita rispetto al segnale di trigger del generatore.

Avendo sincronizzato entrambi i segnali di ingresso e uscita con il segnale Random Multisine originale di cui si conosce la durata del preambolo, quest'ultimo viene eliminato da entrambi i segnali. Prima di procedere con la trasformata discreta di Fourier, la durata di entrambi i segnali viene corretta con una operazione di zero-padding per farla coincidere con un multiplo del periodo della frequenza armonica del segnale Multisine. Dopo una opportuna decimazione delle trasformate, la funzione di trasferimento viene infine ottenuta dal rapporto tra di esse.

La stessa procedura viene utilizzata anche per la misura degli spettri del coefficiente di attenuazione ultrasonora e del ritardo di propagazione ultrasonora della sostanza campione sostituendo il segnale di ingresso con il segnale di uscita ottenuto durante la calibrazione del sistema con la sostanza di riferimento, come descritto nel capitolo 3.3.

4.5 Riferimenti

- [17] A. H. G. Cents, D. W. F. Brillman, G. F. Versteeg, P. J. Wijnstra e P. P. L. Regtien, "Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound," *AICHE Journal*, vol. 50, n. 11, pp. 2750–2762, 2004.
- [26] *ADA4870 - High Speed, High Voltage, 1 A Output Drive Amplifier*, ADA4870, Rev. 0, Analog Devices, 2014.
- [27] *MD0100 - High Voltage Protection T/R Switch*, MD0100, Rev. C, Microchip, 2013.
- [28] *AD8432 - Dual-Channel Ultralow Noise Amplifier with Selectable Gain and Input Impedance*, AD8432, Rev. C, Analog Devices, 2012.
- [29] *AD8129 - Low Cost 270 MHz Differential Receiver Amplifiers*, AD81292, Rev. C, Analog Devices, 2005.
- [30] *OPA2677 - Dual, Wideband, High Output Current Operational Amplifier*, OPA2677, Rev. I, Texas Instruments, 2008.

- [31] *HMC784 - GaAs MMIC 10 Watt T/R Switch DC - 4 GHz*, HMC784, Rev. 0, Analog Devices, 2013.
- [32] *OPA847 - Wideband, Ultra-Low Noise, Voltage-Feedback Operational Amplifier with Shutdown*, OPA847, Rev. E, Texas Instruments, 2008.
- [33] *AD8337 - General-Purpose, Low Cost, DC-Coupled VGA*, AD8337, Rev. C, Analog Devices, 2008.
- [34] *AD8009 - 1 GHz, 5,500 V/us Low Distortion Amplifier*, AD8009, Rev. F, Analog Devices, 2004.

Capitolo 5

Prove sperimentali e risultati

Il metodo proposto in questa tesi è stato validato sperimentalmente e confrontato con i metodi Tone-Burst e Broadband Pulse con l'obiettivo di verificare la sua capacità di allargare la banda misurabile mantenendo una bassa incertezza e dei ridotti tempi di misura. Due diverse applicazioni del metodo sono state analizzate: la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita utilizzata per la caratterizzazione delle celle di misura e la misura del coefficiente di attenuazione ultrasonora e della velocità di propagazione ultrasonora di una dispersione. Nel primo caso è stata utilizzata l'acqua distillata come sostanza di riferimento, come previsto dallo standard ASTM E1065 per la caratterizzazione dei trasduttori ultrasonori. Nel secondo caso, non essendo prevista alcuna sostanza di riferimento nella norma ISO 20998 riguardante la spettroscopia ultrasonora, si è fatto riferimento al lavoro svolto da Dukhin e Goetz [3] i quali caratterizzarono il loro spettrometro ad ultrasuoni utilizzando una dispersione colloidale di nanoparticelle di silice, commercialmente nota come Ludox TM-50 e prodotta dalla DuPont.

Infine è riportato, come esempio di una possibile applicazione, un lavoro sull'analisi delle proprietà del latte mediante spettroscopia ultrasonora basata sul metodo di misura sviluppato in questa tesi, inizialmente presentato al «*IEEE Sensors Applications Symposium 2016*» [35] e successivamente ampliato allargando la banda di frequenza osservata.

5.1 Misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita

Il confronto tra l'uso dei diversi metodi per la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita è stato fatto su entrambe le celle di misura a 5MHz e a 50MHz. I metodi di misura sono stati confrontati a parità di dinamica dei segnali di eccitazione imponendo la stessa ampiezza. Per migliorare il rapporto segnale-rumore è stata eseguita la media tra 50 acquisizioni consecutive. Visto il gran numero di misure richieste dal metodo Tone-Burst e il corrispondente tempo necessario ad effettuarle, il numero di punti in frequenza analizzati con questo metodo è stato ridotto rispetto a quanto ottenuto con gli altri metodi.

Le celle di misura sono state immerse in un becher riempito di acqua distillata degassificata e mantenuto a bagnomaria a una temperatura di 21.1°C con un bagno termostatico. Per ogni singola acquisizione è stata misurata la temperatura del campione, rilevando delle variazioni inferiori al centesimo di grado.

5.1.1 Trasduttore a 5MHz

L'intervallo di frequenze scelto per il trasduttore a 5MHz è compreso tra 1MHz e 30MHz in modo da verificare il comportamento dei diversi metodi di misura oltre che nell'intorno della frequenza di risonanza del trasduttore anche nell'intorno della sua armonica superiore.

Il metodo basato sul segnale Random Multisine è stato applicato in entrambe le versioni: con e senza pre-enfasi. Il segnale utilizzato è costituito da 291 componenti in frequenza da 1MHz a 30MHz ed è caratterizzato da una frequenza armonica fondamentale di 100kHz, corrispondente ad una durata di 10 μ s.

Per il metodo Broadband Pulse è stato utilizzato un impulso rettangolare caratterizzato da una durata di 10ns e dei tempi di salita e discesa pari a 2,9ns.

Per il metodo Tone-Burst sono stati utilizzati 59 burst sinusoidali di durata pari a 18 periodi, le misure di ampiezza e tempo di propagazione sono state eseguite ogni 500kHz nell'intervallo tra 1MHz e 30MHz.

In figura 5.1 sono riportati gli andamenti in modulo e fase della funzione di trasferimento ingresso-uscita misurate con i diversi metodi. Come emerge dal grafico del modulo della funzione di trasferimento, i risultati ottenuti con il metodo Random Multisine senza pre-enfasi sono comparabili a quanto ottenuto con il metodo Tone-Burst. Osservando

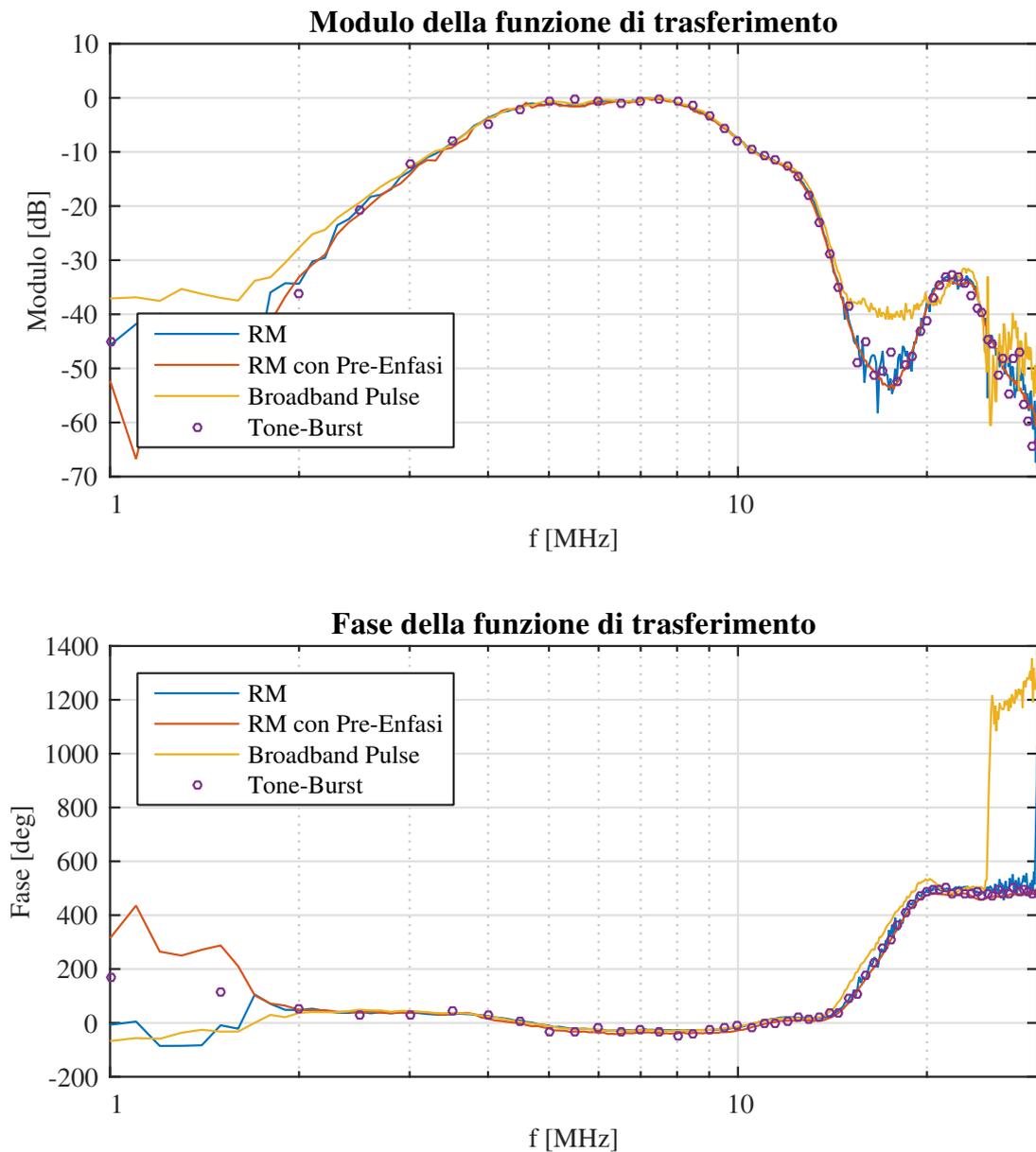


Figura 5.1: Confronto tra le funzioni di trasferimento ingresso-uscita (modulo e fase) della cella di misura a 5MHz ottenute in acqua distillata con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.

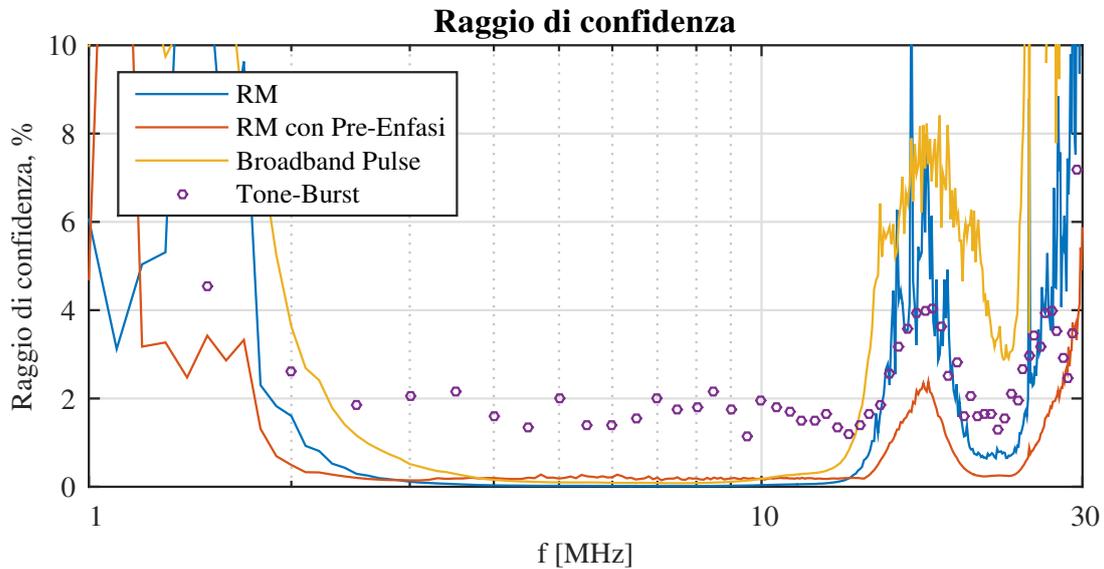


Figura 5.2: Confronto tra i raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima della funzione di trasferimento in campo complesso assumendo che gli errori di ingresso ed uscita seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.

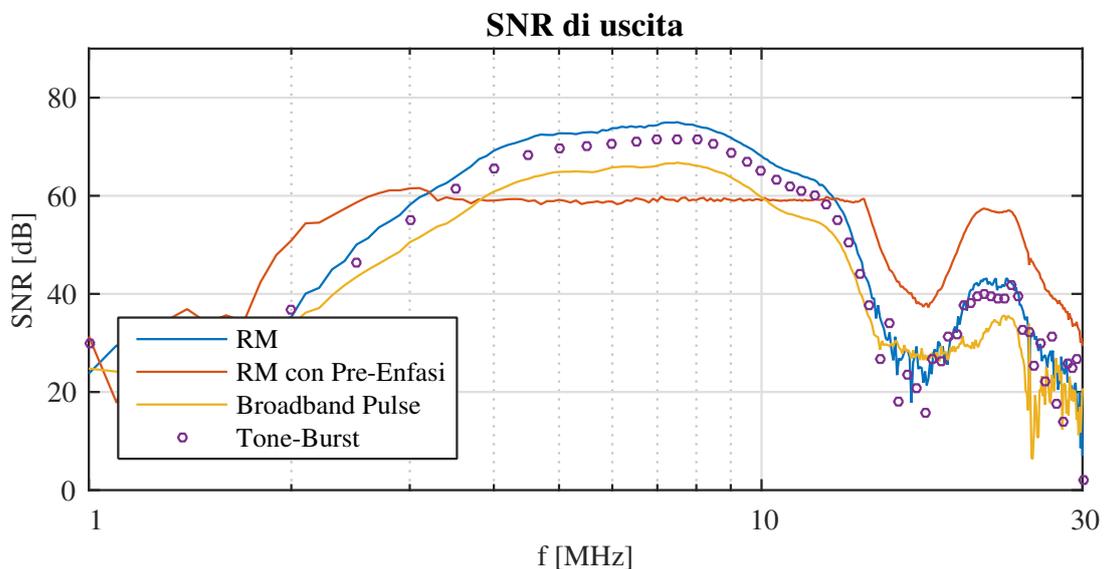


Figura 5.3: Confronto tra i rapporti segnale-rumore dei segnali acquisiti all'uscita del sistema ottenute in acqua distillata con il trasduttore a 5MHz utilizzando il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.

inoltre la curva ottenuta con il segnale Random Multisine con pre-enfasi si nota un netto miglioramento per le frequenze superiori a circa 15MHz per le quali l'attenuazione supera i 30dB.

Al contrario la curva ottenuta con il metodo Broadband Multisine risulta molto rumorosa per frequenze superiori ai 14MHz e il secondo picco di risonanza del trasduttore non è quasi rilevabile.

La differenza tra i diversi metodi è maggiormente apprezzabile confrontando il corrispondente raggio di confidenza al 95% (Fig. 5.1), della stima della funzione di trasferimento in campo complesso, per la quale si è assunto che gli errori di ingresso ed uscita seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso. Sebbene per il metodo Broadband Pulse si siano ottenuti dei risultati migliori nell'intorno della frequenza di risonanza del trasduttore, la larghezza di banda per la quale l'errore è inferiore al 2% è pari a 12MHz. Viceversa, i risultati ottenuti con il metodo proposto (curva rossa) mostrano una variabilità statistica inferiore al 2% su una banda da 1.7MHz a 27.4MHz che, nell'intervallo tra 2.5MHz e 14.2MHz, scende addirittura al 0.2%.

La conferma che il metodo proposto riesce ad utilizzare meglio la banda disponibile è visibile negli andamenti in frequenza del rapporto segnale-rumore dei segnali di uscita, riportato in figura 5.3. Dall'osservazione della curva rossa relativa al segnale Random Multisine, emerge come l'utilizzo della pre-enfasi abbia consentito di migliorare il rapporto segnale-rumore mantenendolo pressoché costante nell'intervallo tra 2.5MHz e 14.2MHz e incrementandolo sul resto della banda di interesse.

5.1.2 Trasduttore a 50MHz

L'intervallo di frequenze scelto per il trasduttore a 50MHz è compreso tra 5MHz e 120MHz. Il metodo basato sul segnale Random Multisine è stato applicato in entrambe le versioni: con e senza pre-enfasi. Il segnale utilizzato è costituito da 185 componenti in frequenza da 5MHz a 120MHz ed è caratterizzato da una frequenza armonica di 625kHz, corrispondente ad una durata di 1,6 μ s.

Per il metodo Broadband Pulse è stato utilizzato un impulso rettangolare caratterizzato da una durata di 5ns e dei tempi di salita e discesa pari a 2,9ns.

Per il metodo Tone-Burst sono stati utilizzati 37 burst sinusoidali di durata pari a 18 periodi, le misure di ampiezza e tempo di propagazione sono state eseguite ogni 2.5MHz nell'intervallo tra 10MHz e 100MHz.

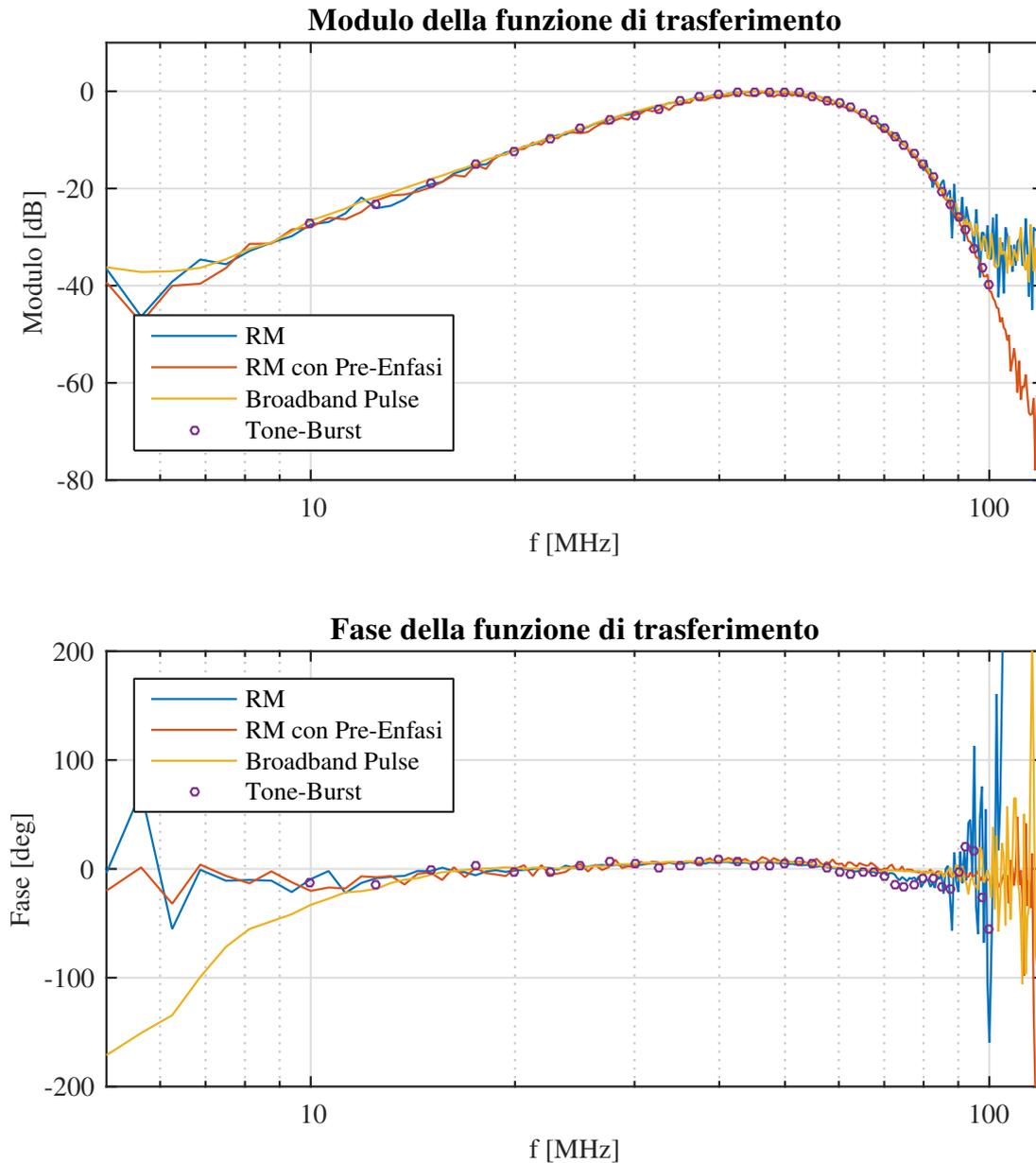


Figura 5.4: Confronto tra le funzioni di trasferimento ingresso-uscita (modulo e fase) della cella di misura a 50MHz ottenute in acqua distillata con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.

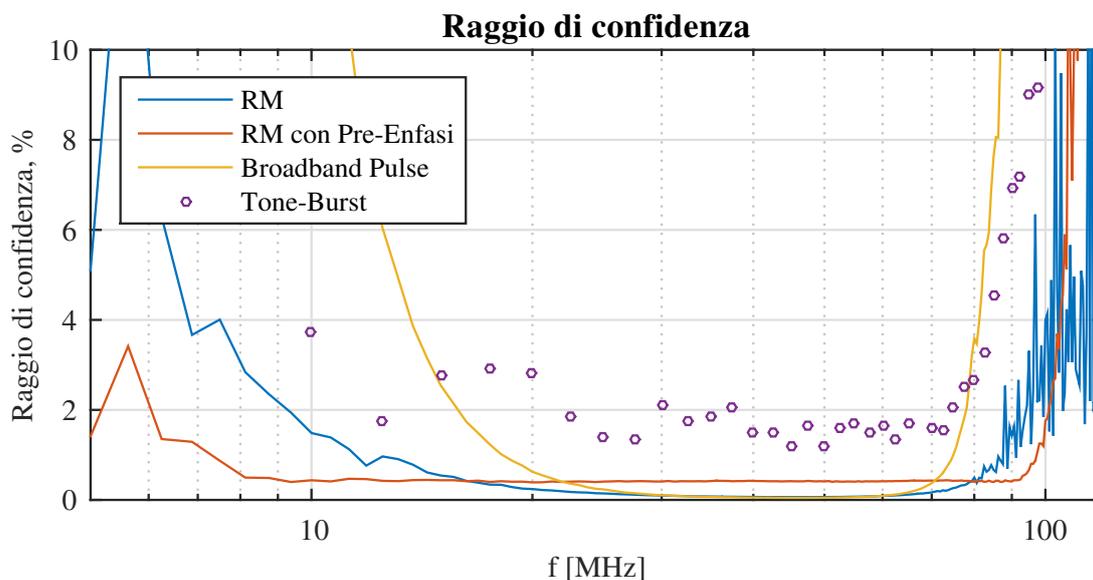


Figura 5.5: Confronto tra i raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima della funzione di trasferimento in campo complesso assumendo che gli errori di ingresso ed uscita seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.

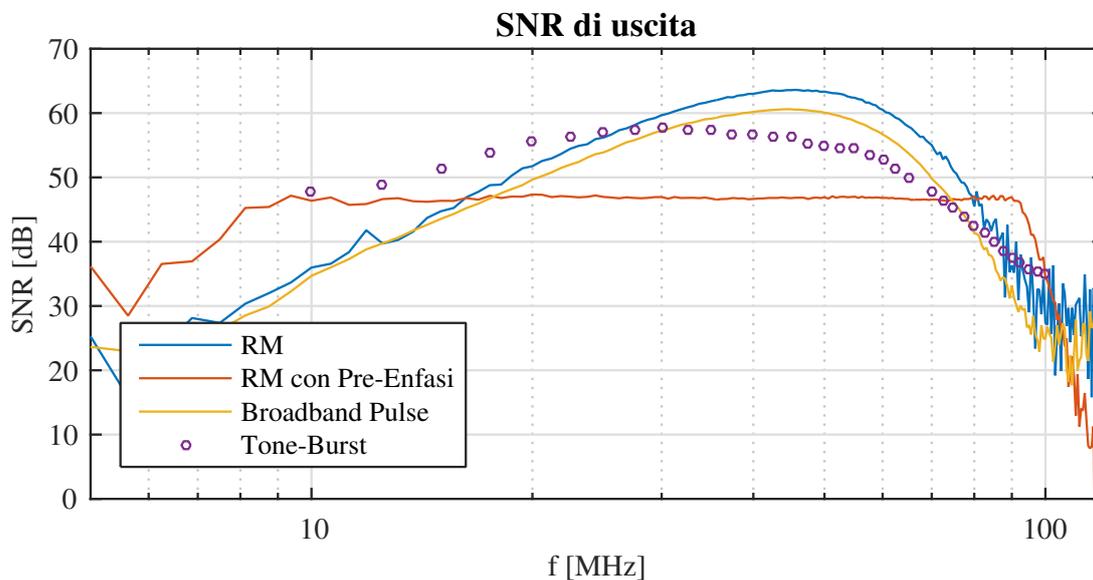


Figura 5.6: Confronto tra i rapporti segnale-rumore dei segnali acquisiti all'uscita del sistema ottenute in acqua distillata con il trasduttore a 50MHz utilizzando il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.

In figura 5.4 sono riportati gli andamenti in modulo e fase della funzione di trasferimento ingresso-uscita misurata con i diversi metodi che confermano le considerazioni fatte per il trasduttore a 5MHz. In questo caso infatti, al contrario di quanto ottenuto con il metodo Broadband Pulse, l'uso del segnale con pre-enfasi ha consentito di ottenere una stima della funzione di trasferimento con un intervallo di confidenza contenuto anche per frequenze inferiori ai 10MHz e superiori ai 70MHz.

Analogamente a quanto fatto per il trasduttore a 5MHz, in figura 5.5 sono riportati i valori del raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale. Dal confronto tra i risultati ottenuti, emerge come il metodo proposto sia riuscito ad allargare la banda misurabile rispetto al metodo Broadband Pulse, garantendo un'incertezza inferiore al 2% su un intervallo di frequenza da 6MHz a 101MHz che scende allo 0.5% sulla banda da 8MHz a 93MHz.

Per completezza, in figura 5.6 vengono riportati gli andamenti del rapporto segnale-rumore di uscita ottenuti con i diversi metodi analizzati.

5.2 Misura del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione

Il Ludox TM-50 è una dispersione colloidale di nanoparticelle di silice, aventi una dimensione media pari a 22nm, prodotto dalla DuPont.

Di seguito vengono presentati i risultati ottenuti per due serie di misure: la prima è volta a confrontare i diversi metodi per la misura del coefficiente di attenuazione ultrasonora e per la velocità di propagazione ultrasonora del Ludox a una concentrazione del 50%; la seconda serie di misure è stata compiuta unicamente con il metodo Random Multisine per misurare la dipendenza dei due parametri con la concentrazione e confrontare i risultati con quanto presente in letteratura. In entrambi i casi le misure sono riferite agli spettri di calibrazione ottenuti utilizzando l'acqua distillata degassificata come sostanza di riferimento. Inoltre le misurazioni sono state eseguite utilizzando gli stessi parametri descritti precedentemente per la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita del trasduttore a 50MHz immerso in acqua distillata.

In figura 5.7 sono illustrati i risultati ottenuti per il coefficiente di attenuazione e per la velocità di propagazione per i quali è possibile fare delle considerazioni analoghe a quanto fatto precedentemente per la stima della funzione di trasferimento del trasduttore a 50MHz.

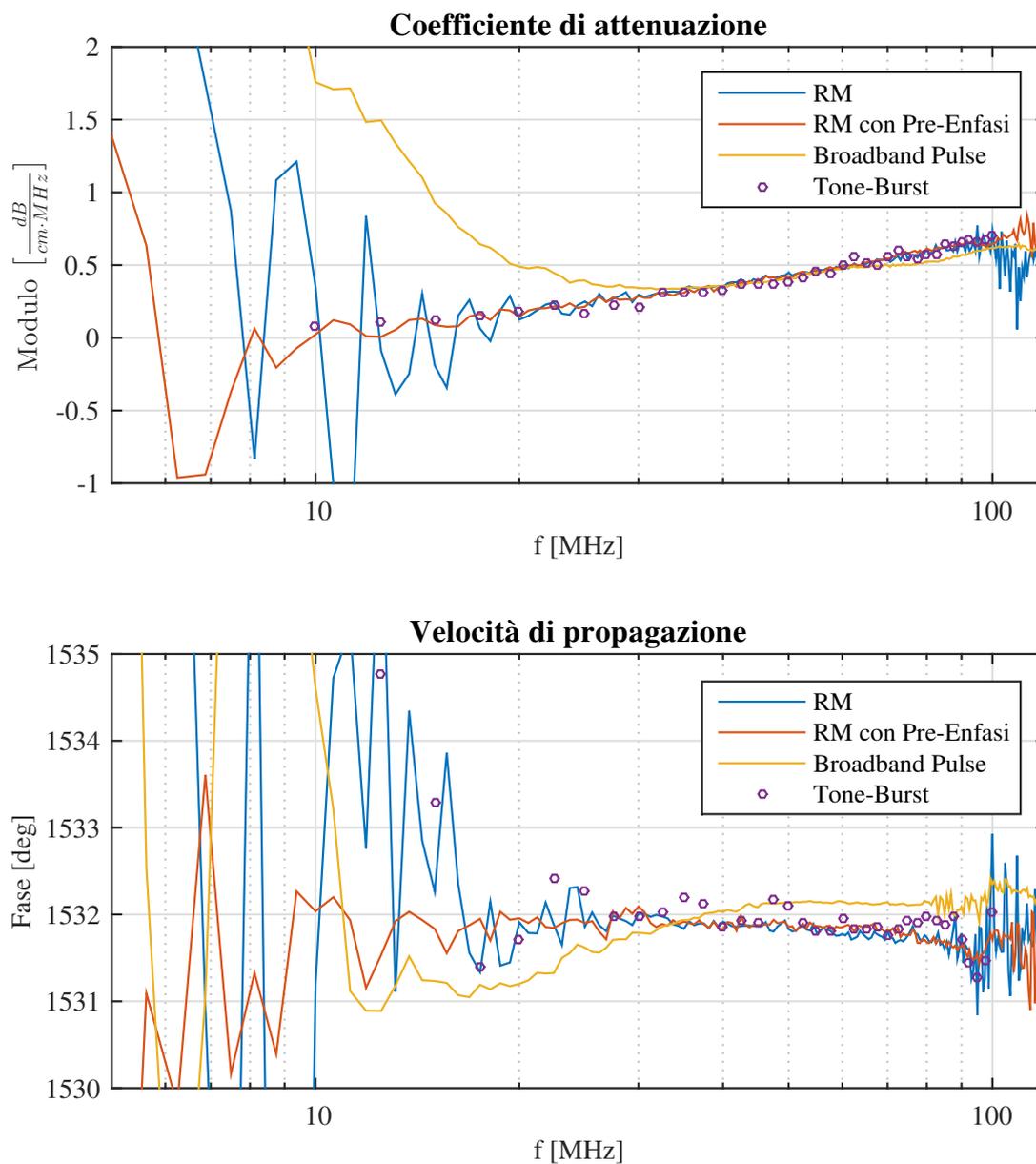


Figura 5.7: Confronto della stima del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione ultrasonora di una dispersione colloidale di silice ottenuti con il metodo Broadband Pulse (curva gialla), il metodo Tone-Burst (curva viola) e il metodo Random Multisine nelle sue due versioni con (curva rossa) e senza (curva blu) pre-enfasi.

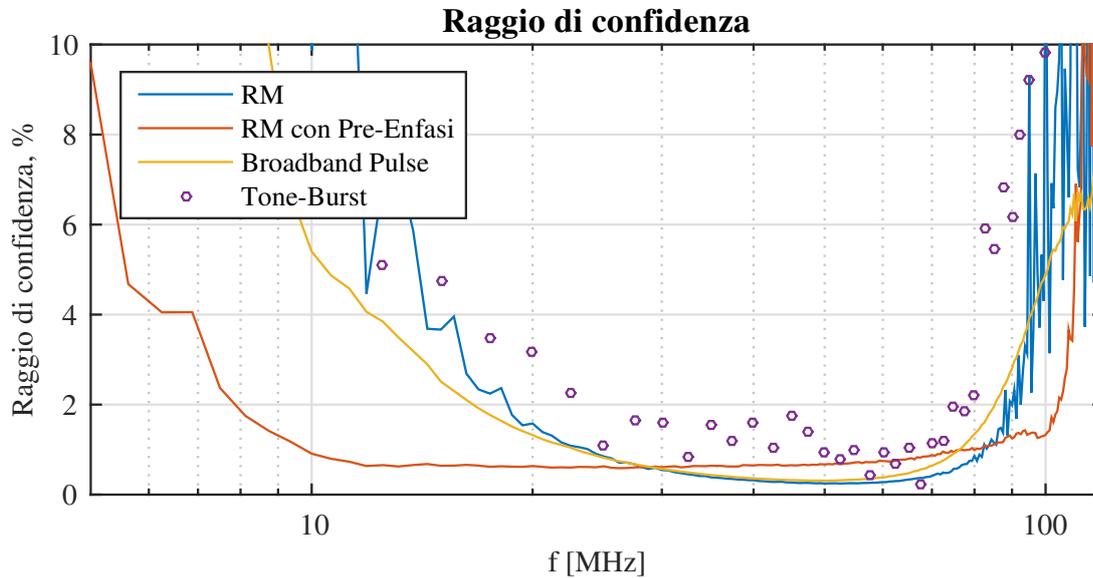


Figura 5.8: Confronto tra i raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, della stima del rapporto tra le trasformate dei due segnali di uscita ottenuti con la dispersione di silice e con l'acqua distillata assumendo che gli errori di entrambe le uscite seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.

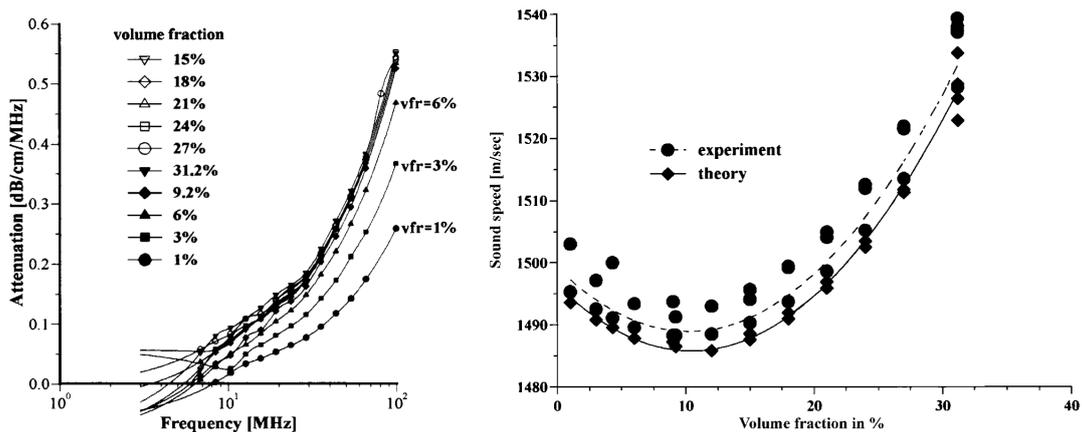


Figura 5.9: Andamenti del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione del Ludox in funzione della concentrazione riportati in [36].

In figura 5.8 viene riportato il grafico del raggio di confidenza al 95%, espresso in forma relativa percentuale, relativo alla stima del rapporto tra le trasformate dei due segnali di uscita, ottenuti con la dispersione di silice e con l'acqua distillata usata per la calibrazione, dalla quale vengono ricavati il coefficiente di attenuazione e la velocità di propagazione. Il raggio di confidenza è stato calcolato assumendo che gli errori di entrambe le uscite seguano una distribuzione gaussiana circolare in campo complesso.

I campioni di Ludox alle diverse concentrazioni analizzate sono stati ottenuti per diluizione con acqua distillata e per ognuno di essi si è verificato che il livello di pH sia superiore a 8.5 per garantire la stabilità della dispersione.

Le corrispondenti misure del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione sono riportate in figura 5.10. Avendo verificato l'assenza di fenomeni dispersivi, viene riportato anche il valore medio della velocità di propagazione misurata per le varie concentrazioni analizzate.

Dal confronto con quanto presente in letteratura [36] e riportato in figura 5.9, i risultati ottenuti mostrano degli andamenti simili per quanto riguarda il coefficiente di attenuazione e dei valori di velocità di propagazione che rientrano nell'intervallo di incertezza dei dati citati.

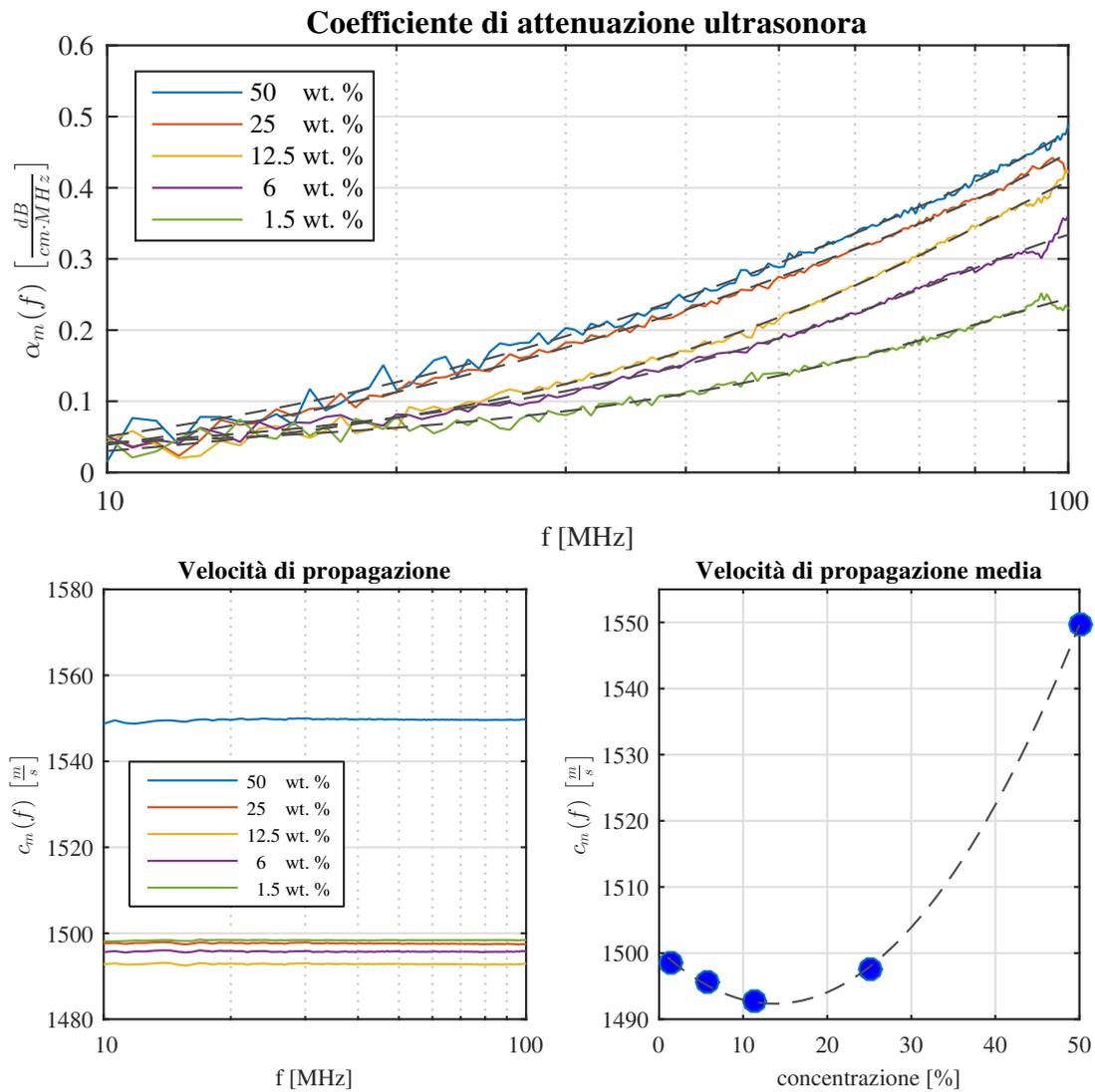


Figura 5.10: Coefficiente di attenuazione ultrasonora e velocità di propagazione ultrasonora misurati per diverse concentrazioni di Ludox TM-50 utilizzando il metodo Random Multisine con pre-enfasi.

5.3 Analisi delle proprietà del latte

Una possibile applicazione industriale della spettroscopia ultrasonora è rappresentato dal monitoraggio in linea del latte. Nel settore caseario è necessario infatti esaminare ripetutamente diverse proprietà del latte per garantirne la qualità e la conservazione. Il latte è una dispersione colloidale complessa, composta da grassi, vitamine, caseina, e altre proteine in una soluzione acquosa di lattosio, minerali e diversi composti minori [37]. La sua qualità è determinata da diversi aspetti: dalle caratteristiche organolettiche; dalle caratteristiche fisiche e chimiche; dalla composizione; dalle caratteristiche igieniche e dall'assenza di adulterazione. Uno degli indicatori più utilizzati è la composizione del latte espressa come percentuale di grassi, proteine, carboidrati (lattosio), e minerali. I metodi generalmente impiegati si basano sull'analisi chimica del latte per la quale sono necessari dei reagenti che ne limitano l'applicabilità per il monitoraggio in linea. La spettroscopia ad ultrasuoni potrebbe rappresentare una valida alternativa in quanto non è invasiva e non richiede un pretrattamento del campione da analizzare. Al riguardo sono presenti in letteratura diversi lavori [37]–[40] che hanno portato a risultati promettenti.

Con questo lavoro si è voluto testare il metodo basato sull'uso del segnale Random Multisine nell'ambito dell'analisi del latte. Il metodo è stato applicato a una selezione (tabella 5.1) di sei diversi tipi di latte aventi una diversa concentrazione di grasso.

Tipo	Grasso [g/100ml]	Carboidrati [g/100ml]	Proteine [g/100ml]
Scremato fresco	0.05	5.1	3.4
Scremato UHT	0.1	4.8	3.2
Parzialmente scremato fresco	1.6	4.8	3.3
Parzialmente scremato UHT	1.6	4.9	3.2
Intero fresco	3.6	4.9	3.3
Intero UHT	3.6	4.9	3.2

Tabella 5.1: Composizione dichiarata dal produttore della selezione di campioni di latte analizzati

Il segnale Random Multisine impiegato per le misurazioni è caratterizzato da una frequenza armonica di 625kHz e copre un intervallo di frequenze tra 10MHz e 100MHz. Le misurazioni sono state eseguite utilizzando la cella di misura a 50MHz calibrata utilizzando acqua distillata degassificata a 25°C. La cella è stata immersa in un becher riempito con la sostanza da analizzare e mantenuto a bagnomaria a una temperatura di 25°C con un bagno termostatico. Per ogni singola acquisizione è stata misurata la temperatura del campione, rilevando delle variazioni inferiori al centesimo di grado.

Dopo ogni misurazione la cella di misura è stata accuratamente lavata per evitare contaminazioni tra campioni successivi.

Di seguito vengono riportati il coefficiente di attenuazione (Fig. 5.11) e la velocità di propagazione (Fig. 5.12) misurati per i vari tipi di latte.

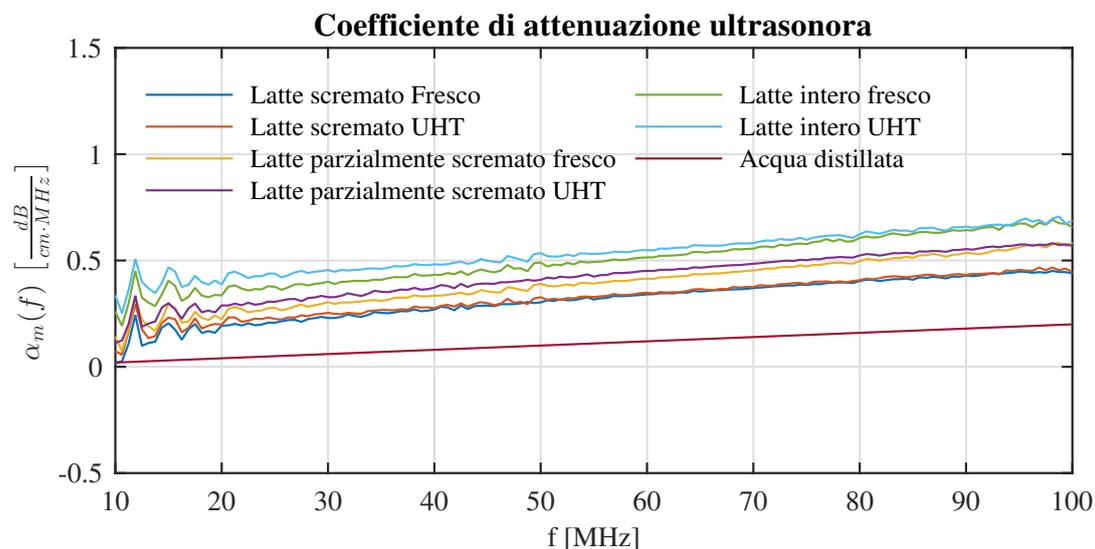


Figura 5.11: Confronto del coefficiente di attenuazione ultrasonora ottenuto con il metodo Random Multisine per diversi tipi di latte.

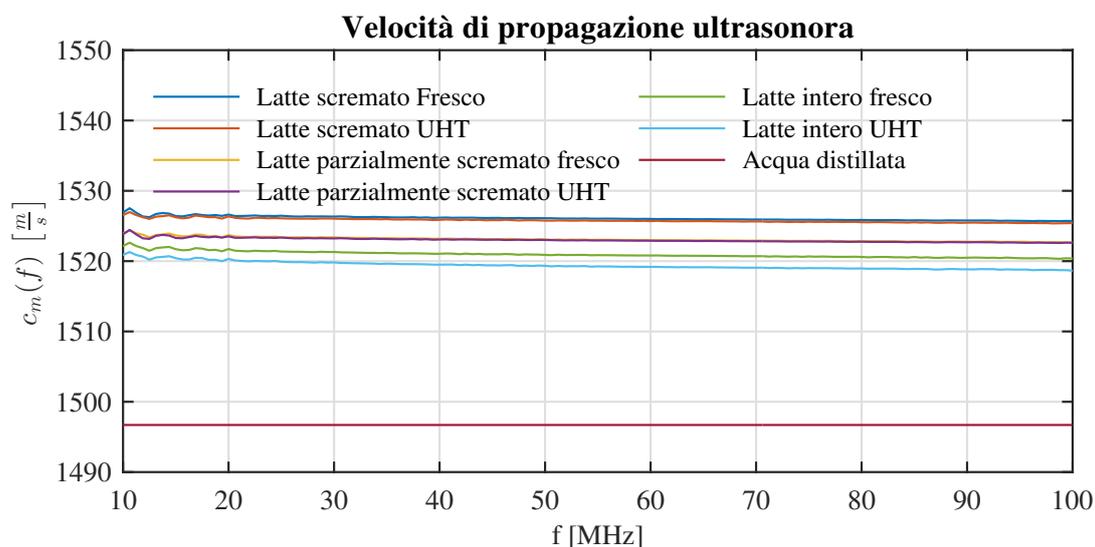


Figura 5.12: Confronto della velocità di propagazione ultrasonora ottenuta con il metodo Random Multisine per diversi tipi di latte.

5.4 Riferimenti

- [3] A. Dukhin e P. Goetz, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, ser. Studies in Interface Science. Elsevier Science, 2002.
- [35] E. Viviani, D. Salvalaggio, C. Bertoni e A. Boscolo, “Milk quality analysis based on a novel ultrasound spectroscopy method,” in *2016 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*, apr. 2016, pp. 1–5.
- [36] A. S. Dukhin e P. J. Goetz, “Ultrasound-based techniques for characterizing concentrated dispersions,” *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 1, pp. 6416–6460, 2002.
- [37] H. Singh, O. McCarthy e J. Lucey, “Physico-chemical properties of milk,” *Advanced Dairy Chemistry*, pp. 469–518, 1997.
- [38] R. F. Meng, J. W. Zhou, X. Q. Ye e D. H. Liu, “On-line monitoring of yogurt fermentation using acoustic impedance method,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 101, pp. 737–742, 2012.
- [39] C. Bryant e D. McClements, “Ultrasonic spectrometry study of the influence of temperature on whey protein aggregation,” *Food Hydrocolloids*, vol. 13, n. 6, pp. 439–444, 1999.
- [40] A. Dukhin, P. Goetz e B. Travers, “Use of ultrasound for characterizing dairy products,” *Journal of dairy science*, vol. 88, n. 4, pp. 1320–1334, 2005.

Capitolo 6

Conclusioni

La spettroscopia ultrasonora si è dimostrata negli anni una promettente tecnica di analisi per sistemi polidispersi, grazie alla sua non invasività e alla sua applicabilità a dispersioni molto concentrate o opache alla luce per le quali non è possibile utilizzare tecniche basate sullo scattering della luce. Tuttavia, le caratteristiche risonanti dei trasduttori piezoelettrici, comunemente utilizzati per la generazione e la rilevazione delle onde ultrasonore, provocano delle forti differenze di attenuazione tra le diverse componenti spettrali dei segnali impiegati. Per ottenere l'accuratezza necessaria su intervalli di frequenza molto ampi, i metodi di misura comunemente utilizzati necessitano di lunghi tempi di misura che richiedono la termostatazione del campione e limitano l'applicabilità della spettroscopia ultrasonora per l'analisi e il monitoraggio di sistemi dinamici.

In questa tesi è stato presentato un nuovo metodo di misura basato sull'utilizzo di un segnale a larga banda sintetizzato appositamente a partire da un Random Multisine e contraddistinto da tre elementi innovativi:

- la sintesi del segnale Random Multisine, mediante l'utilizzo di un nuovo algoritmo che converge verso una selezione delle fasi delle componenti del segnale per le quali si ottiene contemporaneamente una minimizzazione del fattore di cresta e una finestratura intrinseca del segnale;
- la pre-enfasi del segnale, al fine di uniformare il rapporto segnale-rumore ottenuto al ricevitore compensando la funzione di trasferimento dello strumento;
- l'aggiunta di un preambolo sinusoidale alla frequenza di centro banda dei trasduttori ad ultrasuoni, che consente di semplificare la misura del tempo di propagazione ed eliminare l'incertezza di $\pm 2k\pi$ sulla stima del ritardo di fase delle varie componenti.

Un setup sperimentale è stato sviluppato in parte utilizzando strumentazione da laboratorio e in parte realizzando due celle di misura, dedicate a due diverse bande di frequenza ($1 \div 30\text{MHz}$ e $5 \div 100\text{MHz}$), e i corrispondenti sistemi di condizionamento dei segnali. Il software di controllo realizzato consente di utilizzare la piattaforma per la misura della funzione di trasferimento ingresso-uscita del sistema, del coefficiente di attenuazione ultrasonora e della velocità di propagazione ultrasonora utilizzando tre diversi metodi: Tone-Burst, Broadband Pulse e Random Multisine. Al coronamento dell'attività di sviluppo della parte strumentale è stato realizzato un pacchetto di librerie Matlab per l'analisi dei dati utilizzando i metodi sopracitati.

Il metodo proposto è stato validato sperimentalmente e confrontato con i metodi Tone-Burst e Broadband Pulse misurando la funzione di trasferimento ingresso-uscita di entrambe le celle di misura utilizzando l'acqua distillata come sostanza di riferimento. Un ulteriore confronto tra i metodi è stato fatto per la misura del coefficiente di attenuazione e della velocità di propagazione ultrasonora di una dispersione colloidale di nanoparticelle di silice.

I risultati ottenuti dimostrano la capacità del metodo proposto di allargare l'intervallo di frequenza osservabile rispetto al metodo Broadband Pulse mantenendo un'incertezza uniforme sulla banda. Per il trasduttore a 5MHz è stata ottenuta un errore inferiore al 2% nella banda da 1.7MHz a 27.4MHz, mentre per il trasduttore a 50MHz è stata ottenuta un errore addirittura inferiore allo 0.5% nella banda da 8MHz a 93MHz. Questi risultati sono stati ottenuti effettuando la media tra sole cinquanta acquisizioni e risultano particolarmente significativi se confrontati con quanto ottenuto da Holmes et al. [41] con il metodo Broadband Pulse. Essi infatti, utilizzando degli impulsi della durata di 10ns e di ampiezza pari a 500V, ottennero un errore del 5% nella banda da 2MHz a 60MHz effettuando la media su quattromila acquisizioni.

Il ridotto numero di acquisizioni richieste dal metodo proposto consente di diminuire notevolmente il tempo di misura rispetto ai metodi tradizionali, estendendo quindi la possibilità di impiegare la spettroscopia ultrasonora anche ad applicazioni che coinvolgono l'analisi e il monitoraggio di sistemi dinamici veloci.

Come esempio di possibile applicazione del metodo, è stato svolto uno studio sulla qualità del latte che ha evidenziato la dipendenza delle caratteristiche dello spettro di attenuazione ultrasonora dalla componente grassa dell'alimento.

Bibliografia

- [1] V. Hackley e C. Ferraris, *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology*, ser. NIST special publication. U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards e Technology, 2001.
- [2] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Wiley-VCH, 12 mag. 2006, 463 pp.
- [3] A. Dukhin e P. Goetz, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, ser. Studies in Interface Science. Elsevier Science, 2002.
- [4] P. S. Epstein e R. R. Carhart, “The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions. I. Water Fog in Air,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 25, n. 3, pp. 553–565, 1953.
- [5] J. R. Allegra e S. A. Hawley, “Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 51, n. 5B, pp. 1545–1564, 1972.
- [6] M. Povey, *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*. Academic Press, 1997.
- [7] J. Blitz, *Fundamentals of Ultrasonics*. Butterworth & Co Ltd London, 1963.
- [8] J. Cheeke, *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves*, ser. CRC series in pure and applied physics. CRC Press, 2010.
- [9] V. Del Grosso e C. Mader, “Speed of sound in pure water,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 52, n. 5B, pp. 1442–1446, 1972.
- [10] A. Arnau V., *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.

-
- [11] W. Heywang, K. Lubitz e W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, ser. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [12] A. Safari e E. Akdogan, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer US, 2008.
- [13] I. Calder, “Calculations of the effects of nonparallelism on measurements of ultrasonic attenuation and velocity,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 63, n. 3, pp. 967–973, 1978.
- [14] M. G. S. Ali, “The effect of transducer angulation on pulse-echo amplitude scan signal formation,” *Electronic Journal «Technical Acoustics*, p. 5, 2009.
- [15] D. J. McClements, “Ultrasonic Measurements in Particle Size Analysis,” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [16] J. Schultz e U. Kaatz, “A continuous wave transmission method for the ultrasonic spectrometry of liquids,” *Measurement Science and Technology*, vol. 9, n. 8, p. 1266, 1998.
- [17] A. H. G. Cents, D. W. F. Brillman, G. F. Versteeg, P. J. Wijnstra e P. P. L. Regtien, “Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound,” *AIChE Journal*, vol. 50, n. 11, pp. 2750–2762, 2004.
- [18] P. Khatchikian, U. Riebel e U. Kräuter, “Phase velocity of ultrasound in suspensions of large particles,” *Acta Acustica united with Acustica*, vol. 85, n. 6, pp. 800–808, 1999.
- [19] R. Pintelon e J. Schoukens, *System Identification: A Frequency Domain Approach*. Wiley, 2012.
- [20] G. Simon e J. Schoukens, “Robust broadband periodic excitation design,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 49, n. 2, pp. 270–274, apr. 2000.
- [21] E. V. der Ouderaa, J. Schoukens e J. Renneboog, “Peak factor minimization using a time-frequency domain swapping algorithm,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 37, n. 1, pp. 145–147, mar. 1988.
- [22] P. Guillaume, J. Schoukens, R. Pintelon e I. Kollar, “Crest-factor minimization using nonlinear Chebyshev approximation methods,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 40, n. 6, pp. 982–989, dic. 1991.

-
- [23] A. Van Den Bos e R. G. Krol, "Synthesis of discrete-interval binary signals with specified Fourier amplitude spectra," *International Journal of Control*, vol. 30, n. 5, pp. 871–884, 1979.
- [24] F. Peters e L. Petit, "A broad band spectroscopy method for ultrasound wave velocity and attenuation measurement in dispersive media," *Ultrasonics*, vol. 41, n. 5, pp. 357–363, 2003.
- [25] A. N. Kalashnikov e R. E. Challis, "Errors and uncertainties in the measurement of ultrasonic wave attenuation and phase velocity," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 52, n. 10, pp. 1754–1768, ott. 2005.
- [26] *ADA4870 - High Speed, High Voltage, 1 A Output Drive Amplifier*, ADA4870, Rev. 0, Analog Devices, 2014.
- [27] *MD0100 - High Voltage Protection T/R Switch*, MD0100, Rev. C, Microchip, 2013.
- [28] *AD8432 - Dual-Channel Ultralow Noise Amplifier with Selectable Gain and Input Impedance*, AD8432, Rev. C, Analog Devices, 2012.
- [29] *AD8129 - Low Cost 270 MHz Differential Receiver Amplifiers*, AD81292, Rev. C, Analog Devices, 2005.
- [30] *OPA2677 - Dual, Wideband, High Output Current Operational Amplifier*, OPA2677, Rev. I, Texas Instruments, 2008.
- [31] *HMC784 - GaAs MMIC 10 Watt T/R Switch DC - 4 GHz*, HMC784, Rev. 0, Analog Devices, 2013.
- [32] *OPA847 - Wideband, Ultra-Low Noise, Voltage-Feedback Operational Amplifier with Shutdown*, OPA847, Rev. E, Texas Instruments, 2008.
- [33] *AD8337 - General-Purpose, Low Cost, DC-Coupled VGA*, AD8337, Rev. C, Analog Devices, 2008.
- [34] *AD8009 - 1 GHz, 5,500 V/us Low Distortion Amplifier*, AD8009, Rev. F, Analog Devices, 2004.
- [35] E. Viviani, D. Salvalaggio, C. Bertoni e A. Boscolo, "Milk quality analysis based on a novel ultrasound spectroscopy method," in *2016 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*, apr. 2016, pp. 1–5.

- [36] A. S. Dukhin e P. J. Goetz, "Ultrasound-based techniques for characterizing concentrated dispersions," *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 1, pp. 6416–6460, 2002.
- [37] H. Singh, O. McCarthy e J. Lucey, "Physico-chemical properties of milk," *Advanced Dairy Chemistry*, pp. 469–518, 1997.
- [38] R. F. Meng, J. W. Zhou, X. Q. Ye e D. H. Liu, "On-line monitoring of yogurt fermentation using acoustic impedance method," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 101, pp. 737–742, 2012.
- [39] C. Bryant e D. McClements, "Ultrasonic spectrometry study of the influence of temperature on whey protein aggregation," *Food Hydrocolloids*, vol. 13, n. 6, pp. 439–444, 1999.
- [40] A. Dukhin, P. Goetz e B. Travers, "Use of ultrasound for characterizing dairy products," *Journal of dairy science*, vol. 88, n. 4, pp. 1320–1334, 2005.
- [41] A. K. Holmes, R. E. Challis e D. J. Wedlock, "A wide bandwidth study of ultrasound velocity and attenuation in suspensions: comparison of theory with experimental measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 156, n. 2, pp. 261–268, 1993.
- [42] F. Eggers e U. Kaatz, "Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids," *Measurement Science and Technology*, vol. 7, n. 1, p. 1, 1996.
- [43] O. Harlen, M. Holmes, M. Povey, Y. Qiu e B. Sleeman, "A low frequency potential scattering description of acoustic propagation in dispersions," *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 61, n. 6, pp. 1906–1931, 2001.
- [44] V. J. Pinfield e M. J. Povey, "A perturbation approach to acoustic scattering in dispersions," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 120, n. 2, pp. 719–732, 2006.
- [45] Y. Wang e M. J. Povey, "A simple and rapid method for the determination of particle size in emulsions from ultrasound data," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 12, n. 3, pp. 417–427, 1999.
- [46] R. E. Challis, J. A. Harrison, A. K. Holmes e R. P. Cocker, "A wide bandwidth spectrometer for rapid ultrasonic absorption measurements in liquids," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 90, n. 2, pp. 730–740, 1991.

-
- [47] A. K. Holmes, R. E. Challis e D. J. Wedlock, “A wide-bandwidth ultrasonic study of suspensions: the variation of velocity and attenuation with particle size,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 168, n. 2, pp. 339–348, 1994.
- [48] G. Simon, R. Pintelon, L. Sujbert e J. Schoukens, “An efficient nonlinear least square multisine fitting algorithm,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 51, n. 4, pp. 750–755, 2002.
- [49] J. K. Bhattacharjee e U. Kaatze, “Anomalous dynamics of solutions of nonionic micelles in water,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n. 19, pp. 6069–6075, 2011.
- [50] M. Povey, J. Tong, P. Nelson e G. Jones, *Apparatus for determining particle size*, US Patent 6,796,195, set. 2004.
- [51] B. Sanchez, G. Vandersteen, R. Bragos e J. Schoukens, “Basics of broadband impedance spectroscopy measurements using periodic excitations,” *Measurement Science and Technology*, vol. 23, n. 10, p. 105 501, 2012.
- [52] U. Kaatze, C. Trachimow, R. Pottel e M. Brai, “Broadband study of the scattering of ultrasound by polystyrene-latex-in-water suspensions,” *Annalen der Physik*, vol. 508, n. 1, pp. 13–33, 1996.
- [53] *CD4069UB - Dual-Channel Ultralow Noise Amplifier with Selectable Gain and Input Impedance*, CD4069UB, Rev. D, Texas Instruments, 2016.
- [54] T. Cosgrove, *Colloid science: principles, methods and applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [55] D. J. McClements, “Comparison of multiple scattering theories with experimental measurements in emulsions,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 91, n. 2, pp. 849–853, 1992.
- [56] D. J. McClements, “Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 47, n. 7, pp. 611–649, 2007.
- [57] K. Vanhoenacker, T. Dobrowiecki e J. Schoukens, “Design of multisine excitations to characterize the nonlinear distortions during FRF-measurements,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 50, n. 5, pp. 1097–1102, 2001.

- [58] D. Marioli, C. Narduzzi, C. Offelli, D. Petri, E. Sardini e A. Taroni, "Digital time-of-flight measurement for ultrasonic sensors," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 41, n. 1, pp. 93–97, 1992.
- [59] J. N. Coupland e D. J. McClements, "Droplet size determination in food emulsions: comparison of ultrasonic and light scattering methods," *Journal of Food Engineering*, vol. 50, n. 2, pp. 117–120, 2001.
- [60] R. Chanamai, J. N. Coupland e D. J. McClements, "Effect of temperature on the ultrasonic properties of oil-in-water emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 139, n. 2, pp. 241–250, 1998.
- [61] G. Deželić, M. Wrischer, Z. Devidé e J. P. Kratochvil, "Electron microscopy of Ludox colloidal silica," *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 171, n. 1, pp. 42–45, 1960.
- [62] A. Kalashnikov e R. Challis, "Errors in the Measurement of Ultrasonic Phase Velocity in the Context of Materials Evaluation," in *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS*, IOP INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING LTD, 2003, pp. 1227–1234.
- [63] J. Shen e U. Riebel, "Extinction by a large spherical particle located in a narrow Gaussian beam," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 18, n. 5-6, pp. 254–261, 2001.
- [64] D. McClements e P. Fairley, "Frequency scanning ultrasonic pulse echo reflectometer," *Ultrasonics*, vol. 30, n. 6, pp. 403–405, 1992.
- [65] J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science*. Academic press, 2005.
- [66] J. Shen, B. Yu, Y. Xu, L. Liu, U. Riebel e X. Guo, "Fundamentals of particle size analysis by fluctuating transmission autocorrelation with an extremely narrow beam," *Measurement*, vol. 41, n. 1, pp. 55–64, 2008.
- [67] R. Pintelon, J. Schoukens, W. Van Moer e Y. Rolain, "Identification of linear systems in the presence of nonlinear distortions," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 50, n. 4, pp. 855–863, 2001.
- [68] D. J. McClements, Y. Hemar e N. Herrmann, "Incorporation of thermal overlap effects into multiple scattering theory," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 105, n. 2, pp. 915–918, 1999.
- [69] R. Chanamai, N. Herrmann e D. McClements, "Influence of thermal overlap effects on the ultrasonic attenuation spectra of polydisperse oil-in-water emulsions," *Langmuir*, vol. 15, n. 10, pp. 3418–3423, 1999.

-
- [70] A. Wangsakan, P. Chinachoti e D. J. McClements, “Isothermal titration calorimetry study of the influence of temperature, pH and salt on maltodextrin–anionic surfactant interactions,” *Food Hydrocolloids*, vol. 20, n. 4, pp. 461–467, 2006.
- [71] J. Schoukens, R. Pintelon e Y. Rolain, *Mastering system identification in 100 exercises*. John Wiley & Sons, 2012.
- [72] J. Schoukens e J. Renneboog, “Modeling the noise influence on the Fourier coefficients after a discrete Fourier transform,” *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, vol. 1001, n. 3, pp. 278–286, 1986.
- [73] T. Telgmann e U. Kaatzke, “On the kinetics of the formation of small micelles. 1. Broadband ultrasonic absorption spectrometry,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n. 39, pp. 7758–7765, 1997.
- [74] —, “On the kinetics of the formation of small micelles. 2. Extension of the model of stepwise association,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n. 39, pp. 7766–7772, 1997.
- [75] P. Guillaume, R. Pintelon e J. Schoukens, “On the use of signals with a constant signal-to-noise ratio in the frequency domain,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 39, n. 6, pp. 835–842, 1990.
- [76] U. Riebel e F. Löffler, “On-line measurement of partical size distribution and partical concentration in suspensions by ultrasonic spectrometry,” *Chemical engineering & technology*, vol. 12, n. 1, pp. 433–438, 1989.
- [77] M. J. Povey, “Particulate characterization by ultrasound,” *Pharmaceutical science & technology today*, vol. 3, n. 11, pp. 373–380, 2000.
- [78] T. P. Dobrowiecki e J. Schoukens, “Practical choices in the FRF measurement in presence of nonlinear distortions,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 50, n. 1, pp. 2–7, 2001.
- [79] D. J. McClements, “Principles of ultrasonic droplet size determination in emulsions,” *Langmuir*, vol. 12, n. 14, pp. 3454–3461, 1996.
- [80] G. Betta, C. Liguori e A. Pietrosanto, “Propagation of uncertainty in a discrete Fourier transform algorithm,” *Measurement*, vol. 27, n. 4, pp. 231–239, 2000.
- [81] J. White e R. Challis, “Pseudo random binary sequence techniques for ultrasonic NDE of high loss materials,” in *Advanced Techniques for Collection and Interpretation of NDT Data (Digest No. 1994/102)*, *IEE Colloquium on*, IET, 1994, pp. 5–1.

- [82] A. Kalashnikov, R. Challis, M. Unwin e A. Holmes, "Quantification of frame jitter in data acquisition systems," in *Intelligent Signal Processing, 2003 IEEE International Symposium on*, IEEE, 2003, pp. 15–20.
- [83] T. P. Dobrowiecki e J. Schoukens, "Reducing the measurement time of the Best Linear Approximation of a Nonlinear System using improved averaging methods," in *2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings*, IEEE, 2015, pp. 623–628.
- [84] P. Carbone, E. Nunzi e D. Petri, "Sampling criteria for the estimation of multisine signal parameters," in *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2000. IMTC 2000. Proceedings of the 17th IEEE*, IEEE, vol. 2, 2000, pp. 636–640.
- [85] A. P. Singh, D. J. McClements e A. Marangoni, "Solid fat content determination by ultrasonic velocimetry," *Food Research International*, vol. 37, n. 6, pp. 545–555, 2004.
- [86] M. J. Rosen e J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.
- [87] U. Riebel e F. Löffler, "The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 6, n. 1-4, pp. 135–143, 1989.
- [88] D. McClements e J. Coupland, "Theory of droplet size distribution measurements in emulsions using ultrasonic spectroscopy," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 117, n. 1, pp. 161–170, 1996.
- [89] J. Shen e U. Riebel, "Transmission fluctuation spectrometry in concentrated suspensions part one: Effects of the monolayer structure," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 21, n. 6, pp. 429–439, 2004.
- [90] U. Riebel e J. Shen, "Transmission fluctuation spectrometry in concentrated suspensions part two: Particle overlapping," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 21, n. 6, pp. 440–454, 2004.
- [91] J. Shen e U. Riebel, "Transmission fluctuation spectrometry in concentrated suspensions. Part three: measurements," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 22, n. 1, pp. 14–23, 2005.
- [92] K. Demetriades e D. J. McClements, "Ultrasonic attenuation spectroscopy study of flocculation in protein stabilized emulsions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 150, n. 1, pp. 45–54, 1999.

-
- [93] U. Kaatze, T. O. Hushcha e F. Eggers, “Ultrasonic broadband spectrometry of liquids a research tool in pure and applied chemistry and chemical physics,” *Journal of solution chemistry*, vol. 29, n. 4, pp. 299–368, 2000.
- [94] D. J. McClements, “Ultrasonic characterisation of emulsions and suspensions,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 37, n. 1, pp. 33–72, 1991.
- [95] D. Hibberd, A. Holmes, M. Garrood, A. Fillery-Travis, M. Robins e R. Challis, “Ultrasonic monitoring of oil-in-water emulsions undergoing depletion flocculation,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 193, n. 1, pp. 77–87, 1997.
- [96] P. Khatchikian, U. Riebel e U. Kräuter, “Ultrasonic particle sizing,” *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 13, pp. 31–43, 1995.
- [97] D. McClements e P. Fairley, “Ultrasonic pulse echo reflectometer,” *Ultrasonics*, vol. 29, n. 1, pp. 58–62, 1991.
- [98] E. Kaatze, “Ultrasonic Resonator Techniques for Broad-band Spectroscopy and for High-resolution Sound Velocity Measurement of Liquids,” *Journal of Measurement Science and Instrumentation*, 2010.
- [99] J. Haller e U. Kaatze, “Ultrasonic Spectrometry of Aqueous Solutions of Alkyl Maltosides: Kinetics of Micelle Formation and Head-Group Isomerization,” *ChemPhysChem*, vol. 10, n. 15, pp. 2703–2710, 2009.
- [100] M. J. Povey, M. Golding, D. Higgs e Y. Wang, “Ultrasonic spectroscopy studies of casein in water,” *International Dairy Journal*, vol. 9, n. 3, pp. 299–303, 1999.
- [101] P. Kippax, J. D. Sherwood e D. J. McClements, “Ultrasonic spectroscopy study of globule aggregation in parenteral fat emulsions containing calcium chloride,” *Langmuir*, vol. 15, n. 5, pp. 1673–1678, 1999.
- [102] C. M. Bryant e D. J. McClements, “Ultrasonic spectroscopy study of relaxation and scattering in whey protein solutions,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 79, n. 12, pp. 1754–1760, 1999.
- [103] D. J. McClements e M. J. W. Povey, “Ultrasonic velocity as a probe of emulsions and suspensions,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 27, n. 3, pp. 285–316, 1987.
- [104] U. Kaatze, F. Eggers e K. Lautscham, “Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution techniques, selected applications and perspectives,” *Measurement Science and Technology*, vol. 19, n. 6, p. 062001, 2008.

-
- [105] J. Blitz, *Ultrasonics: methods and applications*. Butterworth & Co Ltd London, 1971.
- [106] M. J. Povey, “Ultrasound particle sizing: A review,” *Particuology*, vol. 11, n. 2, pp. 135–147, 2013.
- [107] R. Challis, M. Povey, M. Mather e A. Holmes, “Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions,” *Reports on progress in physics*, vol. 68, n. 7, p. 1541, 2005.
- [108] R. S. Al-Lashi e R. E. Challis, “Uncertainties in ultrasonic particle sizing in solid-in-liquid suspensions,” *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 61, n. 11, pp. 1835–1845, 2014.
- [109] K. Vandermot, W. Van Moer, J. Schoukens e Y. Rolain, “Understanding the nonlinearity of a mixer using multisine excitations,” in *ARFTG Conference, 2006 67th*, IEEE, 2006, pp. 181–185.
- [110] P. C. Hiemenz et al., *Principles of colloid and surface chemistry*. M. Dekker New York, 1986, vol. 188.
- [111] D. Ballantine, R. White, S. Martin, A. Ricco, E. Zellers, G. Frye, H. Wohltjen, M. Levy e R. Stern, *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*, ser. Applications of Modern Acoustics. Elsevier Science, 1996.
- [112] W. Mason, *Physical Acoustics and the Properties of Solids*, ser. The Bell Telephone Laboratories Series. Van Nostrand, 1958.
- [113] V. Hackley, J. Texter, N. I. of Standards e T. (U.S.), *Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques for Suspended Particulates*. American Ceramic Society, 1998.
- [114] A. Bhatia, *Ultrasonic Absorption: An Introduction to the Theory of Sound Absorption and Dispersion in Gases, Liquids, and Solids*, ser. Dover Books on Physics. Dover Publications, 1985.